

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

CPM 9

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

9
1876
II



NEUNTER JAHRGANG

1876

Juli bis Dezember

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN**

CPm9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



NEUNTER JAHRGANG
1876
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 5668



Sitzung vom 10. Juli 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

- Dr. C. Senhofer, Professor in Innsbruck;
- Dr. C. Willgerodt, Docent in Freiburg i. B.;
- Reginald Cowdell Woodcock, Assistent am Royal Agricultural College Cirencester, England;
- Dr. Max Barth, 26 Johannisstrasse, Göttingen.

Der Vorsitzende macht alsdann eine eingehendere Mittheilung, das Liebig-Denkmal betreffend.

Die Gesellschaft werde mit Interesse vernehmen, dass sich die Mittel für das Denkmal seit dem Schlusse des letzten Jahres noch erheblich gemehrt hätten. Nach den Erkundigungen, welche gelegentlich der Generalversammlung im December vorigen Jahres bei dem Bankhause Robert Warschauer & Co. eingelesen wurden, bezifferte sich die damals eingezahlte Summe auf 94881,52 *M.* Bis heute habe das hiesige Comité die Summe von 105928,78 *M.* vereinnahmt. Es seien also seit dem letzten December noch 10147,26 *M.* hinzugekommen. Aber nur ein ganz kleiner Theil dieser Summe bestehe aus neuen Zeichnungen, der grössere Theil sei schon früher angemeldet gewesen und erst neuerdings eingezahlt worden. Nach den letzten Mittheilungen des Hrn. Oldenbourg, Schatzmeister des Münchener Comités, seien dort 36000 *M.* eingenommen worden. Die Summe der in Berlin und München eingezahlten Beiträge belaufe sich demnach auf $105028,78 + 36000 = 141028,78$ *M.*

Noch seien verschiedene kleinere Summen nicht eingezahlt, allein es müssten auch noch einige Unkosten in Abrechnung gebracht werden, so dass sich die für die Errichtung des Denkmals verfügbaren Mittel in runder Summe auf 140000 *M.* beliefen. Es sei nur wenig Aussicht vorhanden, dass die Fortsetzung der Sammlungen noch eine erhebliche Vermehrung der Fonds erzielen werde und man habe daher die Ansicht gewonnen, dass es zweckmässig sei, die Rechnung demnächst abzuschliessen.

Mit dem Abschluss der Sammlungen sei die Angelegenheit in ein neues Stadium eingetreten. Es handle sich jetzt darum, die eingezahlten Gelder so zu verwenden, dass dem Wunsche der Geber, das Andenken Liebig's durch ein würdiges Denkmal zu ehren, in vollstem Maasse entsprochen werde. Da ein grosser Theil der Beiträge von Mitgliedern der Gesellschaft entweder direct beigetragen oder doch gesammelt worden sei, so habe es der Vorstand für Pflicht erachtet, dieser Frage in seinen letzten Sitzungen näher zu treten, und es scheine von Interesse, dass die Gesellschaft schon heute von einem Vorschlage Kenntnis nehme, welchen der Vorstand dem Generalcomité für Errichtung des Liebig-Denkmal's vorzulegen beabsichtige.

Zu dem Ende wolle er daran erinnern, dass, als unmittelbar nach Liebig's Tode am 18. April 1873, der Vorstand der Gesellschaft den Beschluss gefasst habe, Sammlungen für die Errichtung eines dem Andenken des berühmten Forschers gewidmeten Denkmal's zu veranstalten, Keiner einen anderen Ort für die Aufstellung desselben im Auge gehabt habe, als die Universitätsstadt Giessen, wo Liebig seine in die wissenschaftliche Entwicklung des Jahrhunderts so tief eingreifende Wirksamkeit geübt und von wo aus sich der Glanz seines Namens über alle Länder verbreitet habe. Gleichzeitig aber hätten sich seine zahlreichen Freunde und Verehrer in München in dem Verlangen geeinigt, dass sich sein Staudbild in der Stadt erhebe, in welcher er die späteren Jahre verlebte; und alsbald sei auch von dem Präsidenten des Münchener Comité's dem Vorstande der Wunsch ausgesprochen worden, die chemische Gesellschaft möge sich dem in und für München gebildeten Comité anschliessen. Dieser Vorschlag sei damals im Vorstande Gegenstand einer lebhaften Erörterung gewesen. Die Ansicht, dass das Denkmal des Stifters der Giessener chemischen Schule in Giessen stehen müsse, sei mit grossem Nachdruck vertreten worden, der Vorstand habe aber schliesslich doch, weil man die Kräfte nicht zersplittern wollte, und der Sache selber durch Bildung zweier verschiedene Ziele anstrebender Comité's zu schaden fürchtete, seinen Lieblingsgedanken, das Denkmal in Giessen aufzustellen, zu Gunsten Münchens aufgegeben. Allein man habe sich dem Münchener Comité keineswegs angeschlossen, sondern ein aus den verschiedensten Elementen zusammengesetztes internationales Generalcomité gebildet, in welchem sowohl das Münchener Comité als auch das Comité des Vorstandes der chemischen Gesellschaft aufgegangen sei. Diesem Generalcomité seien schnell Männer aus den verschiedensten Berufskreisen und der verschiedensten Nationalität beigetreten, deren Namen die „Berichte“ verzeichneten. Von den 145 Personen, welche sich so geeinigt hätten, seien bereits 6 durch den Tod ausgeschieden, das Generalcomité bestehe also im

Augenblick noch aus 139 Mitgliedern. Bei der grossen Schwierigkeit, einen so vielköpfigen, überdies die verschiedensten Nationalitäten umfassenden Körper in Bewegung zu setzen, habe man bisher unterlassen das Generalcomité zusammenzuberufen, und es seien daher die Sammlungen einerseits von dem Münchener Comité, andererseits von einer vom Vorstände der Gesellschaft schon vor der Bildung des Generalcomités eingesetzten Commission geführt worden. Jetzt, da es sich um die ersten zur Verwirklichung des Denkmals nöthigen Schritte handle, sei es gleichwohl unumgänglich nöthig, eine Meinungsäusserung des Generalcomités zu veranlassen, da nur dem Generalcomité das Recht zustehen könne, endgültige Beschlüsse über die Verwendung der Gelder zu fassen. Die Entschliessungen des Generalcomités würden aber wesentlich erleichtert und beschleunigt werden, wenn demselben bereits ein bestimmter Vorschlag, welcher einer vielseitigen Theilnahme sicher wäre, unterbreitet werden könne.

Es sei in dieser Ueberzeugung gewesen, dass der Vorstand wiederholt an die Frage herangetreten sei und sich namentlich auch mit dem Münchener Comité in Verbindung gesetzt habe. Zu diesem Vorgehen habe er sich um so mehr aufgefordert gefühlt, als die Ansichten über die Verwendung der für das Liebig-Denkmal gesammelten Gelder weit auseinanderliefen. Namentlich dürfe man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass eine grosse Anzahl der Geber es vorgezogen haben würde, das Standbild in Giessen statt in München errichtet zu sehen. Durch die umfassende Correspondenz, welche die mit dieser Angelegenheit betraute Commission des Vorstands mit den Beitragenden geführt habe, ziehe sich ein Ton der Verstimmung — um kein herberes Wort zu gebrauchen — dass man München vor Giessen so ohne Weiteres den Vorzug gegeben habe. Es fehle sogar nicht an Solchen, welche der Ansicht seien, dass die Frage, wo das Standbild aufgestellt werden solle, noch eine offene sei, deren Entscheidung lediglich dem Forum des Generalcomités vindicirt werden müsse. Der Vorstand theile diese Ansicht nicht, allein er könne gleichwohl nicht umhin der Befürchtung Ausdruck zu geben, dass, falls sich nicht eine die feindlich einander gegenüberstehenden Ansichten versöhnende Vermittelung finden lasse, unliebsame Verwickelungen eintreten könnten, welche jedenfalls die glückliche Lösung der Aufgabe, welche Allen so sehr am Herzen liege, wesentlich erschweren und verzögern müssten. Eine solche Vermittelung glaube der Vorstand in dem Vorschlage gefunden zu haben, mit Hilfe der gesammelten Beiträge die Erzeugung eines Kunstwerkes ersten Ranges anzustreben und, falls dies gelungen wäre, die Reproduction dieses Kunstwerkes in Erz, sowohl in München als auch in Giessen, also an den beiden Städten von Liebig's Wirksamkeit, aufzustellen. Hierzu würden die vorhandenen Mittel völlig ausreichen,

während, eine Theilung zur Beschaffung zweier unabhängiger Kunstwerke vorausgesetzt, jedenfalls nur Kleines und Unvollkommenes geleistet werden könnte.

Er dürfe nicht verschweigen, dass der Gedanke, dieselbe Statue in zwei verschiedenen Orten aufzurichten, bei Manchem Bedenken hervorgerufen habe, auch im Vorstande selber seien dieselben laut geworden; allein aus den eifrigsten Gegnern des Vorschlages seien schliesslich warme Vertheidiger desselben geworden. Auch läge bereits eine Reihe von Präcedenzfällen vor. Dieselbe Statue des Prinzen Albert sei in Coburg und in Sidney aufgestellt worden, derselbe Gustav Adolf stehe in Bremen und in Gothenburg, in München sei die Statue Bolivar's gleichzeitig für Bolivia und für Carracoe gegossen worden; allein man brauche gar nicht einmal soweit liegende Beispiele anzurufen, denn noch vor wenigen Jahren erst sei Drake's schöne Melanchthon-Statue gleichzeitig in Bretten, dem Geburtsorte und in Wittenberge der Stätte von Melanchthon's Thätigkeit errichtet worden. Der Vorstand würde gleichwohl Bedenken getragen haben, den in seiner Mitte aufgetauchten Vorschlag, dieselbe Liebig-Statue in München und Giessen aufzustellen, in seiner corporativen Eigenschaft zu befürworten, wenn er sich nicht vergewissert hätte, dass demselben in den verschiedensten Kreisen von den competentesten Autoritäten die vollste Billigung gezollt werde. Künstler ersten Ranges, Architekten wie Strack, Bildhauer wie Drake, Hähnel, Sussmann-Hellborn seien lebhaft für den Vorschlag eingetreten, dessen Verwirklichung mit allen Kräften anzustreben sei; und dafür, dass sich derselbe denn doch auch von dem Standpunkt der feinsten Kunstkritik nicht beanstanden lasse, dafür spreche eine briefliche Aeusserung von Ernst Curtius,¹⁾ in dessen Worten man gewissermaassen das

¹⁾ E. Curtius an den Vorsitzenden der chemischen Gesellschaft.

Sie theilten mir gestern die Bedenken mit, die in Betreff der Liebig-Statue im Comité laut geworden sind und fragten mich um meine Meinung. Wenn in Aufstellung von Standbildern die Hellenen die eigentlichen Praktiker waren und diejenigen, deren Grundsätze im Allgemeinen die noch heute maassgebenden sind, so kann ich Ihnen versichern, dass nach ihrer Praxis die zwiefache Aufstellung eines Standbildes nicht den geringsten Anstoss erregt. Die Griechen suchten, nicht nur bei ihren Göttern und Heroen, sondern auch bei den geschichtlichen Persönlichkeiten, die sie im Bilde festhalten wollten, den entsprechenden Typus zu finden, in welchem das, was dieselben ihrem Volke gewesen waren, in charakteristischer Weise zum Ausdruck kam. War dies gelungen, so dachten sie nicht daran zu ändern und aus einem willkürlichen Haschen nach Originalität neue Darstellungen zu schaffen. So wurden, nachdem Kresilas den Perikles, Polyeuctos den Demosthenes, Silanion den Plato und die Sappho gebildet hatten, dieselben Bilder in verschiedenem Maasse und Material aller Orten wiederholt, wo man das Bedürfnis fühlte, öffentlich zu

Urtheil des Hellenenthums über diese Frage vernehme; nach seiner Ansicht, der Eduard Zeller und Herman Grimm sich angeschlossen hätten, wäre die Aufstellung derselben Statue an zwei verschiedenen Orten den Auffassungen des Alterthums in jeder Beziehung vollkommen entsprechend.

Wären aber auch selbst solchen beifälligen Erklärungen gegenüber dem Vorstande noch Bedenken geblieben, so hätten dieselben schwinden müssen, angesichts der freudigen Zustimmung, welche der Vorschlag bereits im Kreise der Fachgenossen gefunden habe. Zunächst sei begreiflich die Meinung der auswärtigen Mitglieder des Vorstandes eingeholt worden; von allen, nämlich den HH. A. Bauer in Wien, A. Geuther in Jena, W. Henneberg in Göttingen, Lothar Meyer in Tübingen und Victor Meyer in Zürich, seien Briefe eingelaufen, welche den Vorschlag aufs Wärmste befürworteten. Wenn schliesslich noch erwähnt werde, dass derselbe von Liebig's Familie mit Jubel begrüsst worden sei, dass seine ältesten und vertrautesten Freunde, wie Buff, Bunsen, Kopp, Kuhlmann, Mohr, Carl Sell, Stas und Wöhler ihre wärmste Sympathie für denselben ausgesprochen hätten, dass endlich, was sich eigentlich von selbst versteht, Liebig's Schüler, wie Brodie, v. Feiling, Frankland, Fresenius, v. Hamm, Gundelach, Jobst, Kekulé, Knapp, de Koninck, Marignac, Playfair, Poleck, Carl Schmidt, Stein, Stenhouse, Traube, Will, Williamson, Zwenger, mit Begeisterung für den Vorschlag eingetreten seien, so würde man jedenfalls zugeben müssen, dass die Stellung, welche der Vorstand in der Frage genommen, keine isolirte sei.

bezeugen, dass diese Persönlichkeiten im Gedächtniss der Bevölkerung lebten und wo man wünschte, dass dieselben auch bei den späteren Generationen fortleben sollten. Name und Bild gehörten unzertrennlich zusammen; beide sollten gemeinsam ein Besitz der Nation werden. Das Bild war nur eine monumentale Verkündigung des Namens, und je populärer das Bild bei allen Hellenen war, so dass man auch ohne die Unterschrift zu lesen den Mann erkannte, um so sicherer war seine nationale Bedeutung verbürgt.

Für die Alten wäre es also etwas Unverständliches gewesen, wie man daran Anstoss nehmen könnte, ein Standbild an verschiedenen Orten, wo man das Andenken eines hervorragenden Mannes feiern wollte, zu wiederholen. Für ein misslungenes Bild ist freilich schon die einmalige Aufstellung zu viel. Ist aber der Entwurf gelungen, so dass die berufenen Zeitgenossen darin das Bild des Mannes so erkennen, wie sie wünschen, dass es im Gedächtniss des Volkes fortlebe — dann kann kein vernünftiger Grund dagegen geltend gemacht werden, dass man dies Bild an verschiedenen Plätzen, d. h. an den zwei Hauptstätten seiner Wirksamkeit, aufstelle.

Berlin, den 21. Juni 1876.

Mit herzlichem Gruss

Ihr
E. Curtius.

Es werde nun vor Allem darauf ankommen, auch die Mitglieder des Münchener Comité für den Gedanken zu gewinnen. Zu dem Ende hätten sich zwei Mitglieder der mit dieser Angelegenheit betrauten Commission, nämlich Hr. Scheibler und er selber, nach München begeben, um die Sache mit dem dortigen Comité mündlich zu verhandeln. Schon heute könne er mittheilen, dass der Vorschlag, auch in Giessen ein Denkmal zu errichten, von dem Münchener Comité in der liberalsten Weise entgegengenommen worden sei, und dass hinsichtlich der für diesen Zweck erforderlichen Geldmittel eine Einigung ebenfalls bereits erfolgt sei; auch der Gedanke, dasselbe Liebig-Standbild in München und Giessen aufzustellen, erfreue sich der Billigung der dortigen Fachgenossen, zumal der HH. Baeyer, Erlanmeyer, v. Pettenkofer und Volhard; wenn man sich gleichwohl mit diesem Gedanken in München bisher noch nicht allgemein habe befreunden können, so müsse diese ablehnende Haltung doch wohl vorzugsweise dem Vorwalten civilischer und municipaler Elemente in dem Comité zuzuschreiben sein, bei denen Sympathien für Giessen nicht vorausgesetzt werden könnten. Immerhin sei der Eindruck, den die Commissionsmitglieder von München zurück gebracht hätten, der Art, dass sie der zuversichtlichen Hoffnung lebten, es werde die Fortsetzung der noch schwebenden Verhandlungen auch über diesen Punkt eine Verständigung herbeiführen. Sei diese erreicht, so dürfe man mit grosser Sicherheit darauf rechnen, dass sich das Generalcomité dem zwischen dem Münchener Comité und dem Vorstände der chemischen Gesellschaft vereinbarten Plane gerue anschliessen werde. Jedenfalls habe es der Vorstand für nützlich erachtet, das Generalcomité schon jetzt von seinen Ansichten in Kenntniss zu setzen und deshalb an sämtliche Mitglieder desselben den mehr erwähnten Vorschlag in der Form mitgetheilt, welche derselbe durch einen in der letzten Sitzung mit Stimmen einhelligkeit gefassten Beschluss angenommen habe. Derselbe laute wie folgt:

In Anbetracht

- 1) dass der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, indem er dem Gedanken eines Liebig-Denkmal näher trat, alsbald die Universitäts-Stadt Giessen, mit welcher die Erinnerung an des grossen Forschers bahnbrechende Wirksamkeit für alle Zeiten verknüpft ist, als die geeignetste Stätte für die Errichtung des Denkmals erkannt hat, und das er auch heute noch an dieser Ansicht festhält, obwohl er nachträglich, um unerfreuliche Zersplitterung der Kräfte zu vermeiden, sich dem Vorschlage, das Denkmal in München zu setzen, anschloss;

In Anbetracht

- 2) dass, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Auffassung

des Vorstandes, eine sehr grosse Anzahl der Geber es vorziehen würde, das Standbild in Giessen errichtet zu sehen;
In Anbetracht

3) dass die Mittel in ausreichendem Maasse vorhanden sind, und dass bei ihrer Beschaffung die Mitglieder der deutschen chemischen Gesellschaft in vorwaltender Weise mitgewirkt haben, beschliesst der Vorstand der Gesellschaft seinen Einfluss in dem General-Comité dahin geltend zu machen:

- I. dass ein angemessener Theil der gesammelten Beiträge für die Errichtung eines Denkmals in Giessen abgezweigt werde, und zwar nicht weniger als 25000 M., in welchem Fall für das Münchener Denkmal immer noch 115000 M. übrig blieben.
- II. Dass bei Abschluss der Verträge mit den für das Münchener Denkmal zu gewinnenden Künstlern, dem Generalcomité das Recht gewahrt werde, die für das Denkmal in München auszuführenden Kunstmodelle nach Ermessen ganz oder theilweise für einen zweiten Abguss zu benützen, um die so erhaltenen Reproduktionen bei der Aufstellung eines Denkmals in Giessen geeignet zu verwerthen, da es nur auf diese Weise gelingen kann, mit den verlangten bescheidenen Mitteln auch in Giessen dem Andenken Liebig's ein Denkmal zu errichten, welches der Giessener chemischen Schule würdig, den Gefühlen der Schüler, die aus allen Theilen der Welt um den geliebten Meister in Giessen sich schaarten, einen entsprechenden Ausdruck gäbe.

Er wolle nur noch erwähnen, dass sich der ganze Vorstand, mit Ausnahme der beiden in Amerika weilenden Mitglieder, an dem Vorschlage bethelligt habe.

Hr. Marasse sagt, er glaube im Sinne der Gesellschaft zu sprechen, wenn er den Vorschlag des Vorstandes, die Aufstellung des Liebig-Denkmal's betreffend, als eine nach allen Richtungen hin befriedigende Lösung der Aufgabe begrüesse.

Der Vorsitzende theilt ferner mit, dass Hr. Cunliffe Owen, Director des South-Kensington-Museums, dem deutschen Comité für die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London Freikarten zum Besuche der Ausstellung (*Presentation tickets*) für die Mitglieder der chemischen Gesellschaft zugesendet habe. Die Karten würden bis zum 15. August, auf briefliche Meldung bei dem Bureau des Comité's (34—36 Georgenstrasse, Berlin NW), den Mitgliedern übermittelt werden.

Für die Bibliothek sind eingegangen bis zum 10. Juli:

Als Geschenk:

Die Algebra der Chemie von Hans Ludwig, Freiburg i. Br. 1876, von der Herder'schen Verlagsbuchhandlung.

Contributions from the Laboratory University of Pennsylvania.
Index to the Literature of Manganese, Bd. 96, 1874, by H. Carrington Bolton,
 Ph. D. Salem 1878.

Chemisch-technische Studien auf der Wiener Weltausstellung von Dr. K. List,
 Berlin 1876.

Im Austausch:

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 12.
 Centralblatt für Agriculturchemie, Heft 6, Juni.
 Chemisches Centralblatt, Heft 24 u. 25.
 Deutsche Industriezeitung. No. 25.
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 5.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 8.
 Verhandl. des Vereins z. Beförder. des Gewerbes. in Preussen. März, April, Mai 1876.
Revue scientifique cinquisième année, No. 52; *sixième année* 2. Serie, No. 1 u. 2.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXVI, No. 1.
Archives des sciences physiques et naturelles. No. 221, 222.
 Der Naturforscher. Juni 1876, Heft 6.
 Chemisches Centralblatt. No. 26, 27.
Moniteur scientifique. 3. Serie, Tom VI, Juli 1876.
 Journal für praktische Chemie. Bd. VIII, Heft 9 u. 10.
 Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 9.
Gazzetta chimica italiana, Anno V, Vol. V.
 Sitzungsberichte der physico-chemischen Societät in Erlangen. Heft 7.
 Journal der Pharmacie 1876, No. 1-18.
 Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 2.
 Deutsche Industriezeitung. No. 26 u. 27.
 Polytechnisches Notizblatt No. 12 u. 13.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 24, 25 u. 26.
 Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 5.

Mittheilungen.

273. H. Weidö: Zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren.
 (Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

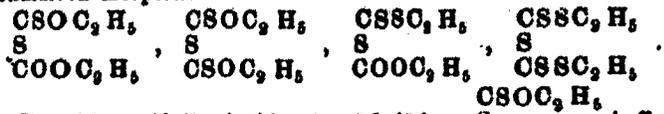
Werden die freien Affinitäten mehrwerthiger Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, u. a. nach Art organischer Radicale mit Carboxylgruppen gesättigt, so erhält man eine Reihe von Polycarbonsäuren, deren Existenz Victor Meyer¹⁾ vor mehreren Jahren durch Dar-

stellung des Dicarbothionsäureäthyläthers, $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, nachwies.

Die im nachstehenden beschriebenen Versuche sind in der Absicht unternommen, einige weitere Beiträge zur Kenntniss derartiger Dicarbonsäuren des Schwefels zu liefern.

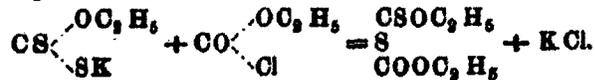
¹⁾ Diese Ber. II, 297.

Denkt man sich in dem erwähnten, von V. Meyer erhaltenen Aether, die Sauerstoffatome zum Theil oder vollständig durch Schwefel substituirt, so ergibt sich eine Reihe von durch folgende Formeln bestimmten Körpern:



Der Monosulfodicarbothionsäureäthyläther, $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ hoffe ich

durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf xanthogensaures Kalium, gemäss folgender Gleichung zu erhalten:



Bei der Mischung ungefähr äquivalenter Mengen beider Substanzen, (einen Ueberschuss von xanthogensaurem Kalium anzuwenden ist vortheilhaft) erhält man neben einem dichten, weissen Niederschlage eine ölige Flüssigkeit, welche, mit viel kaltem Wasser behandelt, ein unter Wasser zu einem Krystallbrei erstarrendes, dickes, gelbes Oel liefert. Krystallisirt man diese so gewonnene Krystallmasse aus Alkohol um, so erhält man eine in prachtvoll gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 55° C. liegt, welcher jedoch nicht wie erwartet die Formel Monosulfodicarbothionsäure-

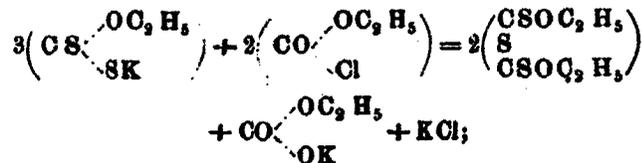
äthyläthers, $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ sondern die des Disulfodicarbothionsäure-äthyläthers, $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zukommt.

Mehrere Analysen ergaben im Mittel:

	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	C = 34.285 pCt.	34.292
Berechnet für S		H = 4.761 pCt.	Gefunden: 5.359
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	S = 45.714 pCt.	45.614;

während $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} = 37.113 \text{ pCt. C; } 5.154 \text{ pCt. H und } 32.98 \text{ pCt. S}$ verlangen würde.

Die Reaction zwischen Chlorkohlensäureäther und xanthogensaurem Kalium vollzieht sich daher wohl nach der Gleichung:



eine Ansicht, die durch Nachweisung von $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OK} \end{array}$ und KCl in dem erwähnten Niederschlage bestätigt wurde.

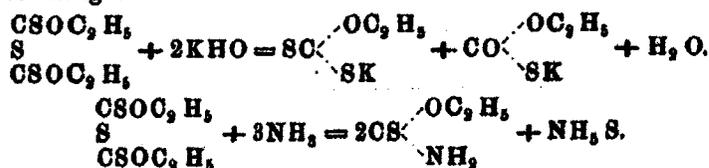
Behandelt man die neue Verbindung mit Kaliumalkoholat, so erhält man neben Benderschem Salze, $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SK} \end{array}$, xanthogensaures

Kalium; letzteres wurde vorläufig durch die Reactionen mit Kupferoxyd-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydsalzlösung nachgewiesen.

Die Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung lieferte Xanthogenamid.

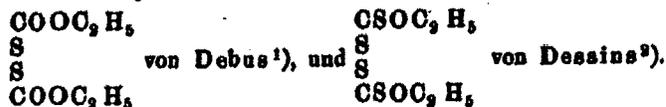
Berechnet für $\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	Gefunden.
C = 34.285 pCt.	34.404 pCt.
H = 6.666 pCt.	7.039 pCt.

Die Zersetzungen des Aethers verlaufen daher nach folgenden Gleichungen:



Bereits V. Meyer wies darauf hin, dass zwei Carboxylgruppen auch durch zwei Atome Schwefel gebunden gedacht werden können, und dass sich Dicarbonsäuren mit ein und zwei Atomen Schwefel ähnlich zu einander verhalten, wie das Einfach-Schwefeläthyl zum Dreifach-Schwefeläthyl.

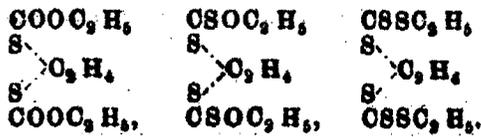
Zwei Körper dieser Art sind auch bereits erhalten, nämlich



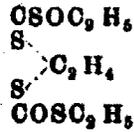
Erscheinen nun in den letztgenannten Verbindungen die die beiden Carboxylgruppen fesselnden Schwefelatome als unter sich gebunden, so lassen sich auch Carbonsäuren denken, in denen die beiden Schwefelatome durch zweiwerthige Radicale, wie Aethylen, zusammengehalten werden, und es würde dann auch hier wieder eine Reihe von Aethern vorherzusehen sein, welche den vorigen analog constituirt wären:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 75, 128.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 68, 325; Jahresbericht 1847—49, 690.



Die, vielleicht als Xanthogensäureäthyläthylenäther zu bezeichnende Verbindung,



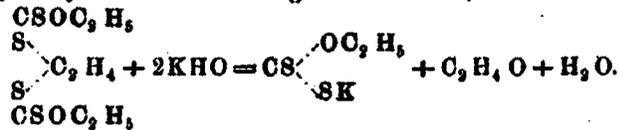
habe ich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogensaures Kalium erhalten.

Lässt man äquivalente Mengen beider Substanzen aufeinander wirken, so erhält man, neben einem aus KBr bestehenden Niederschlage, ein gelbliches Oel, welches mit Wasser abgeschieden, krystallinisch erstarrt und aus Aether umkrystallisirt, sehr schöne, stark lichtbrechende Krystalle liefert, welche dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen, und bei 42° C. schmelzen.

Die Analyse ergab:

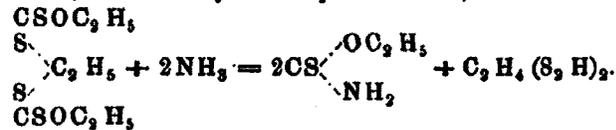
Berechnet.	Gefunden.
C = 35.555 pCt.	35.405 pCt.
H = 5.185 pCt.	5.071 pCt.
S = 47.407 pCt.	47.454 pCt.

Die Behandlung des Aethers mit Kaliumalkoholat lieferte neben Aethylenoxyd und Wasser xanthogeneaures Kalium, nach der Gleichung:



Die Analyse ergab = 24.747 pCt. K, während xanthogensaures Kalium 24.375 pCt. K verlangt.

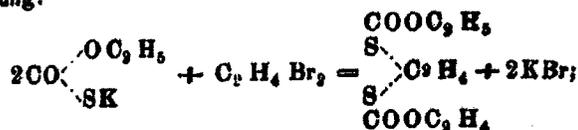
Durch Zersetzung mit alkoholischer Ammoniak wurden Xanthogenamid, neben Aethylenmercaptan erhalten, nach der Gleichung



Die Analyse ergab:

Berechnet für $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CS} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \diagup \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gefunden.
C = 34.285 pCt.	34.532 pCt.
H = 6.666 pCt.	7.154 pCt.

Die Einwirkung von Bender'schem Salze, $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SK} \end{matrix}$, auf
Aethylenbromid scheint analog der vorigen zu verlaufen, nach der
Gleichung:



mit der Festhaltung dieser Reaction bin ich noch beschäftigt, und
hoffe der Gesellschaft hierüber baldiget berichten zu können.

Leipzig am 3./7.76.

**274. V. Mers: Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-
Laboratorium in Zürich.**

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach einer Mittheilung von Hrn. F. Krafft und mir d. Ber.
VIII. 1296 liefern die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe bei erschöpfender
Chlorirung (soweit aus den allerdings noch wenig ausgedehnten
Versuchen zu erschen ist) schliesslich Perchlormethan und
Perchloräthan, die eigentlichen Benzolkohlenwasserstoffe werden auf
den Kekulé'schen Kern reducirt, wobei, ausser dem einen oder auch
beiden obigen Chlorkohlenstoffen, selbstverständlich Perchlorbenzol
entsteht.

Die Untersuchung auf aromatischem Gebiete ist auf meinen
Wunsch von Hrn. G. Ruoff aus Frankfurt a. M. wieder aufgenommen
und auf verschiedene Gruppen von Verbindungen ausgedehnt
worden.

Es zeigte sich hierbei, dass die grosse Mehrzahl der aromatischen
Substanzen, wenn sie mit überschüssigem Chlorjod nöthigenfalls bis
auf circa 360° erhitzt werden, Perchlorbenzol und eventuell einzeln
oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan liefern.

Die verschiedenen Hydroxybenzole wie Phenol, Kresol, Thymol
u. s. w. ebenso Chloranil gehen relativ leicht in Perchlorbenzol über,
ihr Sauerstoff wird in Form von Kohlendioxyd abgespalten. — Auch
Resorcin giebt Perchlorbenzol wogegen aus Pyrogallussäure haupt-
sächlich Perchloräthan entsteht. Gewöhnlicher Kampher und Terpentinöl
lieferten beide Perchlorbenzol. Ebenso wurde dieser Körper aus Azo-
benzol und den drei Phenylaminen erhalten; aus Triphenylamin ent-
steht zunächst sein Perchlorderivat. Sehr bemerkenswerther Weise
erhielt Hr. Ruoff Perchlorbenzol aus Diphenylmethan, Diphenyläthan,

Anthracen, Phenanthren und Naphtalin. Die Umwandlung geht allerdings zum Theil nur schwierig vor sich. Weit energischer wie Chlorjod scheint übrigens fünffach Chlorantimon zu wirken, so wurde wenigstens aus Anthracen noch unter 300° Perchlorbenzol und Perchlormethan, aus Perchlornaphtalin (Schmelzpunkt 208°) bei 300° ausserdem noch Perchloräthan erhalten. Am beständigsten ist das Diphenyl. Er war daraus nur Perchlordiphenyl zu erlangen.

Abstrahirt man zunächst von jeder Theorie, so muss auffallen, dass zahlreiche und ganz verschiedenartige, sogenannte aromatische Substanzen als Hauptprodukt ihrer erschöpfenden Chlorirung ein und denselben Körper, das Perchlorbenzol, liefern. Diese Resultate sprechen wohl unmittelbarer wie andere Thatsachen für Kekulé's Auffassung der aromatischen Körper als Benzolderivate, indem der Beweis dafür hier so zu sagen zweifellos vorliegt — in den herausgelösten und zur Perchlorverbindung abgesättigten Benzolkernen.

Es wurde früher hervorgehoben (s. l. c.), dass das Perchloräthan und Perchlormethan in Gegenwart von Chlorjod resp. Jod auch oberhalb 300° unverändert bleiben, dagegen geben diese Kohlenwasserstoffe bei starker Glühhitze, wie schon lange bekannt ist, zuletzt in Perchlorbenzol über.

Man darf demgemäss wohl ungewungen annehmen, dass die grosse Mehrzahl der organischen Substanzen, wenn sie energisch gechlort und eventuell zuzüglich einer hohen Temperatur exponirt werden, schliesslich Perchlorbenzol liefern werden. Die Resultate der durchgreifenden Chlorirung organischer Substanzen wären hiernach in ähnlicher Weise gleichartig wie diejenigen der vollständigen Verbrennung.

Analoge Metamorphosen wie beim Chloriren zeigen sich in vielen Fällen auch beim Bromiren von organischen Substanzen. Die Versuche auf aromatischem Gebiete hat Hr. E. Gessner von Aue, Sachsen übernommen. Er erhielt durch Erhitzen von Benzol mit jodhaltigem Brom schliesslich bis auf 360—400° das noch nicht dargestellte Perbrombenzol. Das Perbrombenzol gleicht mit Bezug auf die Krystallform, leichte Sublimirbarkeit u. s. w. durchaus der Perchlorverbindung, ist indessen viel weniger löslich und schmilzt erst oberhalb 300°. Auch aus Toluol wurde Perbrombenzol erhalten, ferner aus Phenol (neben Kohlendioxyd) und Azobenzol. Naphtalin und Diphenylamin lieferten unter den obigen Umständen ein Hexabrom- und Dekabromderivat, blieben also ungespalten. Wie sich diese letztern Substanzen beim Glühen im Bromdampf verhalten, soll noch ermittelt werden.

Hr. E. Wall aus Basel beschäftigt sich mit der erschöpfenden Bromirung der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Fettkörper. Er beobachtete hierbei, dass Perbrommethan beim Sieden successiv in Perbromäthan, Perbromäthylen (schon bekannt) und schliesslich in genau denselben Körper übergeht, der aus dem Benzol, Toluol, Phenol

u. s. w. erhalten werden kann. Auch beim anhaltenden Erhitzen des Perbrommethans im geschlossenen Glasrohr auf $300-400^{\circ}$ entsteht Perbrombenzol.

Durch Erhitzen von Jodallyl mit überschüssigem Brom schliesslich auf circa 240° erhielt Hr. Wall Perbrommethan, Perbromäthan und ausserdem kleine Mengen eines in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers — wahrscheinlich Perbrompropan. Partielle Verkohlung war nicht zu vermeiden. Diese tritt überhaupt bei Bromirungen leichter ein wie bei Chlorirungen.

Die Versuche über durchgreifende Chlorirungen und Bromirungen sollen weiter verfolgt werden.

Auf meinen Wunsch untersuchte Hr. E. Schmidt aus Frankfurt a.O. die Einwirkung zunächst des Jodschwefels auf Anilin. Er bekam hierbei das bei $105-106^{\circ}$ schmelzende Thioanilin. Wie ich übrigens jetzt von Hrn. Weith erfahre, hat derselbe den genau gleichen Körper wenigstens als Hauptprodukt, aus Chlorschwefel und Anilin erhalten. Die Thiobase war durchaus identisch mit dem Thioanilin, welches Hr. Weith und ich¹⁾ durch directe Schwefelung des Anilins gewonnen haben.

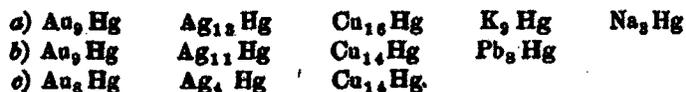
Hr. Schmidt beabsichtigt unter Verwerthung der verschiedenen Halogenschwefelverbindungen die Thioderivate der wichtigsten Basen aus der aromatischen Reihe darzustellen.

Hr. E. de Souza hat die in diesen Ber. VIII, 1616 erwähnten Versuche über Amalgame fortgesetzt.

Natriumamalgam, welches überschüssiges Quecksilber enthielt, hinterliess bei 440° die Verbindung: Na_2Hg , Kaliumamalgam gab dagegen: K_2Hg . Es sind silberglänzende, krystallinische Substanzen. Die Kaliumverbindung entzündet sich leicht von selbst und erinnert in dieser Beziehung an den Kaliumwasserstoff.

Das Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Wismuth halten bei 360° noch Quecksilber zurück nicht mehr bei 440° . Erwähnung verdient, dass das Cadmium bei 440° im Wasserstoffstrom ganz merklich flüchtig ist und hierbei in kleinen Kryställchen erhalten wird.

Durch Erhitzen a) im Schwefel, b) Quecksilber, c) Diphenylamin-dampf wurden bis jetzt die folgenden Amalgame erhalten:



Es ist bemerkenswerth, dass die Zusammensetzung des Gold- wie Kupferamalgams innerhalb beträchtlicher Temperaturintervalle dieselbe bleibt.

¹⁾ Diese Ber. IV, 884.

Die Verflüchtigung des Quecksilbers geht im Diphenylamindampf noch ziemlich rasch vor sich, so dass es wahrscheinlich möglich sein wird, auch unterhalb 300° gut definierte Amalgame zu erlangen. Andererseits sollen Versuche vorgenommen werden, um bei der Temperatur des siedenden Cadmiums und Zinks bestimmte Legirungen gerade dieser Metalle zu erhalten.

Anlässlich der Mittheilung der H. J. Steunhouse und E. Grove in diesen Ber. IX, 682, worin sie hervorheben, dass das Naphtalin, welches bei der Gewinnung der β -Naphtalinsulfosäure abfällt und von Hrn. Weith sowie von mir als unverändert bezeichnet worden ist, doch verhältnissmässig viel Schwefelverbindungen enthalte, muss ich gestehen, dass uns diese Abfälle wenig interessirt haben, weil sie eben für unsern Zweck ganz gleichgültig waren. Wir hatten indessen eine Probe mit Wasser destillirt und dabei sehr wenig unflüchtigen Rückstand erhalten. Dass übrigens der nichtflüchtige Rest Sulfonaphthalid sein oder enthalten mochte, konnte uns schon damals nicht unbekannt sein, da solche Körper von Berzelius¹⁾ bereits 1838 dargestellt, sowie genau beschrieben worden sind und überdies in den meisten chemischen Handbüchern (Gerhardt, Strecker, Limpricht u. s. w.) erwähnt werden.

Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 2. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

275. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphinsäure.

Nachdem A. Michaelis und Fr. Graeff²⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phosphorylchlorid entsteht, lag es nahe, durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl die entsprechende Naphtylverbindung und deren Derivate darzustellen. Quecksilberdinaphtyl wurde mit überflüssigen Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Glasrohr einige Zeit auf 200° erhitzt, dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit abgossen, der krystallinische Rückstand mit Phosphorchlorür ausgezogen, filtrirt und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Nachdem das Phosphorchlorür übergegangen, stieg das Thermometer sehr schnell und es ging gegen 250° eine ölige Flüssigkeit über, die jedoch noch keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte. Da die Menge derselben (7.5 gr.) zur Reinigung durch fractionirte Destillation zu gering war, so zog ich es vor, die Verbindung — die aller Analogie nach Naphtylphosphorchlorür

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 38, 80.

²⁾ Diese Ber. VIII, S. 322.

$C_{10}H_7PCl_2$ sein musste — in die entsprechende Phosphinsäure überzuführen. Dazu wurde zu dem hochsiedenden Destillat Chlor geleitet, welches unter starker Wärmeentwicklung absorbiert wurde, bis die ganze Masse fest geworden war. Das so gebildete Tetrachlorid $C_{10}H_7PCl_4$ wurde dann mit Wasser zersetzt. Die Zersetzung geht unter starkem Erwärmen und Entweichen von viel Salzsäure vor sich. Beim Erkalten des Filtrats krystallisierte die Säure sogleich in fast zolllangen, büschelförmig gruppierten, farblosen Nadeln aus. Nach dem Trocknen bei 100° ergab die Analyse:

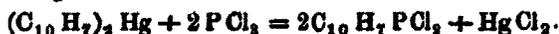
	Berechnet.	Gefunden.
C	57.69	57.73
H	4.83	4.49.

Ausserdem wurde qualitativ nachgewiesen, dass die Verbindung eine reichliche Menge von Phosphor enthält.

Die Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_7PO(OH)_2$ krystallisiert, wie schon angegeben, in langen Nadeln und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Sie schmilzt bei 190° . Stärker erhitzt, geht sie wie die Phosphenylsäure in eine glasige Masse über, die wahrscheinlich Pyronaphtylphosphinsäure ist und an feuchter Luft unter Regenerirung von Naphtylphosphinsäure trüb und krystallinisch wird. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure: $C_{10}H_7PO(OH)_2 = PO_2H + C_{10}H_8$.

Das naphtylphosphinsäure Silber $C_{10}H_7PO(OAg)_2$ fällt als weisser, am Licht sich leicht dunkel färbender Niederschlag beim Versetzen von naphtylphosphinsäurem Ammoniak mit Silbernitrat aus. Es ist in Ammoniak sowohl als in Salpetersäure leicht löslich.

Durch diese Bildung der Naphtylphosphinsäure ist nachgewiesen, dass das ursprüngliche hochsiedende Destillat hauptsächlich aus Naphtylphosphorchlorür $C_{10}H_7PCl_2$ bestand. Der bei der Bildung desselben hinterbleibende Rückstand enthielt neben Quecksilbernaphtylchlorid auch Sublimat. Bei hinreichend langem Erhitzen geht also die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl nach der Gleichung vor sich:



Ich bin damit beschäftigt, Quecksilberdinaphtyl in grösserer Menge darzustellen und das Naphtylphosphorchlorür und dessen Derivate eingehend zu studiren.

II.

276. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phosphenylsulfochlorid und Derivate.

(Eingegangen am 2. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Früher hat der eine¹⁾ von uns gezeigt, dass Phosphenylchlorid beim Erwärmen leicht Sauerstoff absorbiert. Es lag danach nahe, durch directe Addition auch das Sulfochlorid darzustellen. Schwefel löst sich in Phosphenylchlorid zunächst ohne Reaction leicht auf, beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkel und auf einmal erfolgt unter heftigen Aufkochen, bei grösseren Mengen unter Feuererscheinung Verbindung beider Substanzen. Bei nachfolgender Destillation geht bei 270° eine farblose Flüssigkeit über die wie die Analyse ergab, aus Phosphenylsulfochlorid $C_6H_5PSCl_2$ bestand:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	83.83	82.50	82.85
S	15.24	15.73	

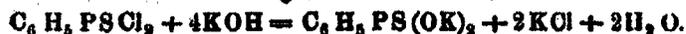
Das Sulfochlorid ist bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt destillirbar, weshalb wir es später immer unter verminderten Druck destillirt haben. Es siedet bei 180^{mm} Druck bei 205°. Die Eigenschaften des Chlorids entsprechen im Allgemeinen denen des Phosphorsulfochlorids. Es hat wie dieses in der Kälte einen aromatischen beim Erwärmen stehenden Geruch. Das spec. Gewicht ist 1.376 bei 13° C. Die Differenz der Siedepunkte des Phosphenylsulfo- und Oxychlorids 270—258 = 12 ist genau dieselbe wie die zwischen Phosphorsulfo und Oxychlorid 122—110 = 12°. Das Phosphenylsulfochlorid raucht an der Luft nur schwach und wird vom Wasser erst bei längerem Kochen zersetzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bildet sich dabei Phosphenylsäure:



Von concentrirter Kalilauge wird es unter heftiger Reaction zersetzt, von verdünnter erst beim Erhitzen am Rückflusskühler. Bekanntlich bildet sich beim Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge ein Salz $PS(O\text{Na})_2$, welches mit Säuren unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff und geringen Mengen von freiem Schwefel und phosphoriger Säure zerfällt. Ein analoges Salz scheint sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf Phosphenylsulfochlorid zu bilden. Nach erfolgter Reaction wurde das ganze auf dem Wasserbade fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Unter Zurücklassung von Chlorkalium ging dann das gebildete phosphorhaltige Salz in Lösung und krystallisirte beim Verdampfen desselben in feinen Nadeln aus. Die alkoholische Lösung

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 813.

nahzu übrigens bei stärkerer Concentration einen merkaptanartigen Geruch an, ein Beweis, dass auch Alkohol das Salz nicht ganz unverändert löst. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung scheidet bei Säurezusatz freien Schwefel ab. Schwefelalkali bildet sich wenn man die der Gleichung:



entsprechende Menge von Kalihydrat anwendet, nicht.

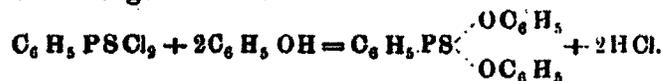
Versetzt man die stark mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit essigsaurem Blei so entsteht ein weißer Niederschlag der beim Kochen unter Bildung von Schwefelblei sich schwärzt. Suspensirt man das ausgewaschene Salz in Wasser, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat, so hinterbleibt ein Gemenge von Phosphenylsäure und phosphenylyger Säure. Alles dies spricht dafür, dass sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf das Sulfochlorid ein Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}(\text{KO})_2$ bildet, welches mit Säuren unter Bildung von Phosphenylsäure und Schwefelwasserstoff einerseits und phosphenylyger Säure und Schwefel andererseits zerfällt. Daneben geht jedoch auch noch eine andere tief greifende Reaction vor sich, da, wenn auch nur in geringer Menge ein bei 70° schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht, der vielleicht Diphenyl ist.

In Alkohol löst sich das Phosphenylsulfochlorid unter Wärmeentwicklung auf und aus dieser Lösung fällt durch Wasser der entsprechende Aether $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}(\text{OO}_2\text{H}_5)_2$ als farbloses oder schwach gelbes Oel aus. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Filtriren ergab die Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.17	52.63
H	6.51	6.37

Der Aether ist von schwach aromatischen, an Terpentingöl erinnernden Geruch und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung merkaptanartiger Produkte. In Wasser ist er unlöslich und wird nicht davon zersetzt.

Durch Einwirkung von Phosphenylsulfochlorid auf Phenol wird der Phenyläther als dicke, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten:



Dieser Aether wird noch genauer untersucht.

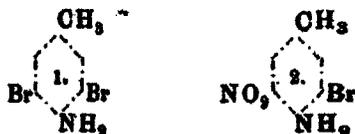
Carlsruhe, 27. Juni 1876.

377. H. Wroblewsky: Zur Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wie seiner Zeit mitgetheilt, wurden von mir zwei in ihren Eigenschaften sich entsprechende Metabromtoluole, 1:3 und 1:5, erhalten, (diese Berichte VIII, 573) In Folgendem soll zur Frage über die Stellung der übrigen Wasserstoffatome im Toluol eine neue Prüfung gegeben werden.

Zu dem Zwecke benutzte ich Dibromparatoluidin, welches dem Metabrommetanitroparatoluidin analog ist.



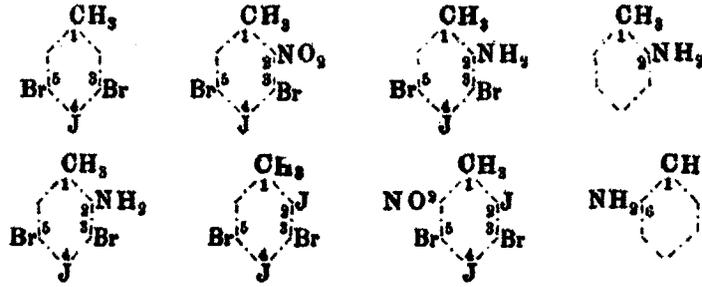
Der Beweis liegt in Folgendem. Wenn in 1. $C_7H_5Br_2NH_2$ die Gruppe NH_2 durch Jod vertreten wird, so resultirt $C_7H_4Br_2J$; Schmelzp. 86° (Ann. Chem. Pharm. 168, 190). Dasselbe Produkt wird aus Bromnitrotoluidin erhalten, indem für NH_2 Jod eintritt, die Nitrogruppe in NH_2 übergeführt wird, und dann an Stelle des Letzteren, nach Griess, Brom eintritt. Das Dibromjodtoluol nitrirte ich auf gewöhnliche Weise mittelst rauchender Salpetersäure und erhielt $C_7H_4Br_2JNO_2$. Diese Verbindung, mit Wasserdämpfen destillirt, krystallisirte aus Essigsäure in grossen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 69° liegt. Bei der reducirenden Einwirkung von Sn und HCl erhält man $C_7H_4Br_2JNH_2$, welches aus Alkohol in bei 64° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Reduction mit Natriumamalgam (bei 4wöchentlicher Einwirkung auf die siedende Flüssigkeit im Wasserbade) erhielt ich aus letzterer Verbindung Orthotoluidin, dessen Acetylderivat bei 102° schmolz.

$C_7H_4Br_2JNH_2$ führte ich in ein Acetylderivat



über, welches aus Alkohol in zarten Nadeln krystallisirt und bei 121° schmilzt. Letzteren Körper habe ich nitriert, jedoch gelang es mir nicht, die Gruppe $NH \cdot C_2H_3O$ zu spalten, indem die salpetrige Säure wirkungslos blieb; ich führte daher $C_7H_4Br_2JNH_2$, nach Griess, in $C_7H_4Br_2J_2$ über. Das Dibromdijodtoluol lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren, ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 68° . Beim Nitriren mit Salpetersäure von p. sp. 1.5 wurde Jod ausgeschieden, während rauchende Salpetersäure $C_7H_3Br_2J_2NO_2$ giebt, einen mit Wasserdämpfen schwer übergelenden Körper, der aus Alkohol in Tafeln krystallisirt; Schmelzp. 129° . Bei der Reduction dieses Körpers resultirt ein festes Amido-product, welches bei anderthalbmonatlicher Behandlung mit Natrium-

amalgam in der Siedhitze wieder Orthotoluidin gab. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung des letzteren lag bei 102° . Wenn wir folgendes Schema verfolgen:



so erweist sich, dass ich die Toluidine 1 : 2 und 1 : 6 unter Händen hatte, und scheint mir somit die Richtigkeit der Theorie von Kekulé hinreichend nachgewiesen zu sein. Es sei mir gestattet, das Augenmerk noch auf die Schmelzpunkte zu richten:

bei $C_7 H_4 Br_2 J NO_2$	°	Schmelzp.	69° .
$C_7 H_4 Br_2 J NH_2$	°	-	64° .
$C_7 H_4 Br_2 J$	°	-	68° .

ist nur eine geringe Differenz vorhanden, während $C_7 H_3 Br_2 J NO_2$ erst bei 129° schmilzt.

St. Petersburg, Juni 1876.

278. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Zweite Mittheilung.)

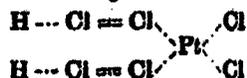
(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zufolge der Bildungsart und Zusammensetzung verschiedener von mir untersuchten Selenite habe ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ die Ueberzeugung ausgesprochen, dass unter den seltenen Erdmetallen Beryllium als unbestreitbar zweiwerthig, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium dagegen als entschieden vier- oder vielmehr, ganz wie beim Aluminium, mit zwei combinirten Atomen sechswerthig anzusehen wären.

Diese Ansicht wird, wie ich unten zeigen werde, durch die Zusammensetzung der Chloroplatinate der fraglichen Metalle vollkommen bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 655.

Wenn man Platin mit überschüssiger Salpeter-Salzsäure behandelt, die Lösung bei 100° abdampft und erkalten lässt, so krystallisiert, wie bekannt, die Verbindung $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ oder atomistisch

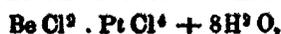


mit 6 Mol. Krystallwasser in rothbraunen, zerfälllichen Prismen aus, worin die beiden Chlorwasserstoffmoleküle so energisch gebunden sind, dass dieselben nicht einmal durch Abdampfen mit überschüssiger unterchloriger Säure entfernt werden können. Man kann nun aus guten Gründen annehmen, dass die Chlorplatinate sich von dieser freien Chlorosäure durch Vertretung des Wasserstoffs mit Metallen herleiten. Die normalen Salze derselben würden also bei verschiedener Valenz der positiven Elemente nach folgendem Schema zusammengesetzt sein:

- a. $2\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$.
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{Cl}^2 \cdot \text{PtCl}_4$.
- c. $2\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{Cl}^3 \cdot 3\text{PtCl}_4$.
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}}\text{Cl}^4 \cdot 2\text{PtCl}_4$.
- e. $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^3\text{Cl}^6 \cdot 3\text{PtCl}_4$.

Sehen wir nun nach, welche Chlorplatinate die chemische Literatur aufzuzeigen hat, so finden wir, dass sämtliche Salze von den Formeln a. und b. bekannt sind (nur das Quecksilber bildet mit PtCl_4 keine Verbindung, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass das Quecksilberchlorid selbst einen entschieden negativen Charakter hat). Wie man erwarten könnte, sind alle Chlorplatinate der ein- und zweiwertigen Metalle normal zusammengesetzt, weder saure noch basische sind bekannt; die Chloride derselben sind also mit stark positiven Eigenschaften begabt und vollkommen Gegenstücke der entsprechenden Hydrate.

Unter die zweiwertigen Metallen muss man nun, zufolge der Zusammensetzung des Chloroplatinats, auch das Beryllium rechnen. Nach Angaben von verschiedenen Autoren, Marignac¹⁾, Thomson²⁾, Welkow³⁾, ist dessen Formel nämlich



also ein normales Chloroplatinat, indem das PtCl_4 doppelt so viel Chlor enthält als BeCl_2 .

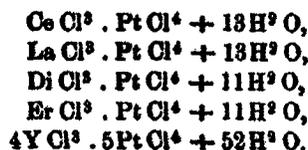
¹⁾ Arch. des sciences phys. natur. 1870. 874.

²⁾ Diese Ber. III, 827.

³⁾ Diese Ber. VI, 1286.

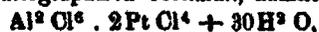
Die Elemente von höherer Valenz als die schon angeführten, geben gar keine normalen Chloroplatinat; nur basische sind bisher bekannt, und in dieser Hinsicht stimmen deren Chloride mit den entsprechenden Sauerstoffsalzen von schwächeren Säuren vollkommen überein.

Von den Elementen, über deren Dreiwertigkeit die Chemiker vollkommen einverstanden sind, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ist kein Chloroplatinat bekannt. Dagegen liegen Chloroplatinat von Gadolin und Ceritmetallen vor, die, wie bekannt, Cleve¹⁾ nach einer ausführlichen Untersuchung der Verbindungen derselben, als dreiwertig betrachtet. Nach ihm sind die Formeln dieser Salze:



Sie sind also sämtlich von einer basischen Zusammensetzung, und zwar enthalten die vier ersten $\frac{3}{4}$, das letzte einzeln stehende $\frac{1}{4}$ der Säuremenge eines normalen Salzes.

Von den Metallen, welche mit zwei combinirten vierwerthigen Atomen sexivalent sind, war bisher nur ein einziges, das Aluminiumsalz bekannt, neuerdings von Welkow²⁾ näher untersucht und von Schrauf krystallographisch bestimmt, nämlich



also, ganz wie es der Fall mit den meisten Chloroplatinaten der seltenen Erdmetalle ist, ein $\frac{3}{4}$ -Chloroplatinat.

Durch eine solche Uebereinstimmung des Aluminiumsalzes mit denjenigen der Erdmetalle wurde ich veranlasst die übrigen Glieder der sexivalenten Metallklasse R^2 hinsichtlich ihrer Chloroplatinat näher kennen zu lernen. Ich habe daher die Salze auch von Eisen, Chrom und Indium dargestellt und untersucht. Das Nähere über diese Verbindungen wird in Bälde in einem schwedischen Journal auch in der deutschen Sprache veröffentlicht; für den Augenblick beschränke ich mich darauf, darüber Folgendes mitzutheilen. Sie krystallisiren sämtlich aus einer Mischung von ungefähr 1 Mol. Metallchlorid $\text{R}^2 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. Pt Cl^4 .



Grosse, gelbe, wohlgebildete, schiefe, vierseitige, deliquescente Prismen, die bei 100° 10 Molek. Wasser verlieren. (Gef. 40.51—40.31 $\text{Pt} + \text{Fe}^3 \text{O}^3$ und 13.46—13.08 H^2O statt resp. 40.20 und 13.01.)

¹⁾ Bihang till Svenske Vetensk. Akad. handlingar 1874.

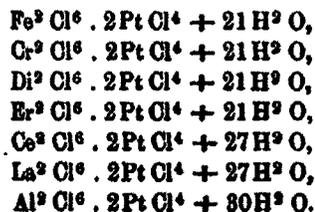
²⁾ Diese Ber. VII, 304.

Chromchloroplatinat: $\text{Cr}^3 \text{Cl}^6 \cdot 2 \text{Pt Cl}^4 + 21 \text{H}^2 \text{O}$.
Schön grüne, glänzende, viersseitige, deliquescente Prismen, die bei 100° 10 Mol. Krystallwasser verlieren. (Gef. 40.51—40.18 Pt + $\text{Cr}^3 \text{O}^3$ und 13.02—12.98 $\text{H}^2 \text{O}$ statt resp. 39.94 und 13.08.)

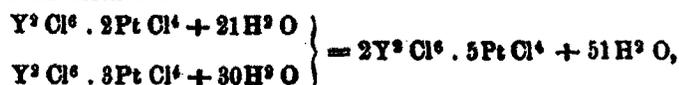
Indiumchloroplatinat: $\text{In}^3 \text{Cl}^6 \cdot 5 \text{Pt Cl}^4 + 36 \text{H}^2 \text{O}$.¹⁾
Honiggelbe, schiefe, viersseitige Prismen mit schiefen Endflächen, zerfließen bald an der Luft, verlieren bei 100° die Hälfte des Wassers. (Gef. 8.83—8.70 In, 35.21 Pt, 11.67—11.37 $\text{H}^2 \text{O}$ statt resp. 8.14, 35.51, 11.62.)

Wie man sieht, sind die Salze von Eisen und Chrom $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat, und also analog zusammengesetzt mit dem vorher bekannten Aluminiumsalz, das Indiumsalz dagegen von ganz abnormer Zusammensetzung, und obwohl es aus einer Lösung krystallisierte, die ziemlich genau 1 Mol. $\text{In}^3 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. Pt Cl^4 enthielt, so schoss doch diese saunere Verbindung, eine beträchtliche Menge Indiumchlorid hinterlassend, an. Als das einzige bisher bekannte saunere Chloroplatinat hat dasselbe ein bedeutendes Interesse.

Indessen zeigt die Zusammensetzung des Welkow'schen Aluminiumsalzes und der von mir untersuchten Chloroplatinate von Chrom und Eisen eine genaue Uebereinstimmung mit den Cleve'schen Salzen der seltenen Erdmetalle. Verdoppelt man die angeführten Formeln der letzteren und führt zugleich Wassermengen ein, die laut Cleve's Analysen weit besser passen als solche ganz ungewöhnliche Krystallwasserquantitäten, wie 11 oder 13 Mol., so erhält man in folgender schönen Salzreihe eine schlagende Uebereinstimmung:



Daran reiht sich das abnorme Yttriumsalz an, indem man nämlich dasselbe als Doppelverbindung von $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat und normalem auffassen kann



¹⁾ Ich bemerke hierbei, dass der Chlorgehalt des Salzes noch nicht bestimmt ist; eine solche Bestimmung muss doch unternommen werden, dann die Verbindung kann möglicherweise auch nach der Formel

$$\text{In}^3 \text{Cl}^6 \cdot 3 \text{Pt Cl}^4 + 2(2 \text{H Cl} \cdot \text{Pt Cl}^4) + \text{H}^2 \text{O}$$

zusammengesetzt sein.

worin also ein $\frac{1}{2}$ -Chloroplatinat mit demselben Wassergehalt wie in den 4 ersten Salzen angenommen ist. Da indessen dieses Yttriumsalz seiner Zusammensetzung nach ganz vereinzelt war, und man zufolge dessen glauben konnte, dass es möglicherweise nur ein zufälliges Produkt wäre, so stellte ich aus einer Mischung von 1 Mol. Y_2O_3 und 2 Mol. der freien Chlorosäure eine Yttriumverbindung dar, die doch mit den von Cleve angegebenen äusseren Eigenschaften auch eine vollkommen übereinstimmende Zusammensetzung bei der Analyse zeigte. Man scheint also ein $\frac{1}{2}$ -Chloroplatinat von diesem Metalle nicht erhalten zu können. Das fragliche Yttriumsalz bietet überdies ein besonderes Interesse dar; wie oben erwähnt, geben nämlich nur die ein- und zweiwerthigen Elemente normale Chloroplatinate; die mehrwerthigen, wie wir gefunden haben, gar keine normale, sondern basische, und nur Indium bildet ausnahmsweise ein saures Salz. Unter den seltenen Erdmetallen ist nun Yttrium das positivste Element, und diese Eigenschaft findet ihren Ausdruck in der fraglichen Verbindung, indem ein deutliches Streben, ein so neutrales Salz wie möglich bilden, sich darin offenbart.

Ueber die Chloroplatinate der vierwerthigen Elemente vermisst man bisher Angaben; nur von Thorium, einem Element, welches wahrscheinlich quadrivalent ist, hat Cleve ein Salz bekannt gemacht, nämlich



auch eine basische Verbindung, worin $Th Cl^4$ und $Pt Cl^4$ gleiche Mengen Chlor enthalten. Es wäre von Interesse, Verbindungen von $Pt Cl^4$ mit anderen vierwerthigen Elementen kennen zu lernen, um möglicherweise darin mit dem genannten Thoriumsalz analoge Chloroplatinate zu erhalten. Ich bin auch auf die Darstellung solcher Salze schon bedacht.

Indessen spricht sich in den schon bekannten Chloroplatinaten die Werthigkeit der Elemente ganz deutlich aus. Es existiren nämlich drei grosse Hauptgruppen davon:

1) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ doppelt so gross wie der des basischen Chlorids; dahin gehören die ein- bis zweiwerthigen Metalle.

2) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ ist $\frac{1}{2}$ so gross wie der des basischen Chlorids; dahin gehören die Elemente R^{VI} .

3) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ und des basischen Chlorids sind gleich gross; dahin gehören wahrscheinlich die vierwerthigen Elemente.

Für die Divalenz des Berylliums, Quadrivalenz des Thoriums, Quadrivalenz der einfachen oder Sexivalenz der Doppelatome von Cer, Lanthan, Didym, Erbium, Yttrium scheinen mir die oben angeführten Verhältnisse eben so entschieden wie die Zusammensetzung der von mir untersuchten Selenite derselben Metalle zu sprechen.

Inwiefern die Zusammensetzung der Chloroplatinite, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin, dieselbe Ansicht auch bestätigen wird, hoffe ich schon in der nächsten Sitzung der Gesellschaft mittheilen zu können.

Upsala, Universitäts-Laboratorium 24. Juni 1876.

279. C. Böttiger: Ueber die Schwefelmilchsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Im 5. Hefte dieser Berichte habe ich einige Schwefelverbindungen der Brentraubensäure beschrieben. Die Zusammensetzung der einen entspricht zufolge den Analysen der Formel $C_2H_4SO_2 + C_2H_4O_2$, bei der anderen habe ich die Annäherung der Analysenwerthe an die Formel $C_2H_4SO_2$ hervorgehoben. Im 10. Hefte erkläre ich die letztere Verbindung für geschwefelte Milchsäure. Im Nachfolgenden erlaube ich mir, der Gesellschaft die Resultate meiner Untersuchung vorzulegen.

Da ich bei meinen ersten Versuchen immer nur ausserordentlich kleine Mengen dieser Substanz gewonnen habe, kam es mir vor Allem darauf an, eine Methode anzufinden, welche die Darstellung dieser Verbindung in ergiebigerem Grade gestattet. In der That gelang es mir, eine solche zu finden, welche die Gewinnung von reichlich 7 Gramm reiner Schwefelmilchsäure aus 20 Gramm Brentraubensäure ermöglichte. Ich operirte in folgender Weise. Das wie früher dargestellte, in Wasser suspendirte Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, jedoch nicht sofort zur Weiterverarbeitung geschritten, sondern die mit dem Reagenz gesättigte Flüssigkeit unter Luftabschluss 8 Tage sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Frist wurde filtrirt, das Schwefelsilber mit heissem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate, welche durch suspendirten Schwefel getrübt waren, durch Destillation concentrirt. Hierbei beobachtete ich neue, bedeutende Abscheidung von Schwefel, geringere von Schwefelsilber, die Entwicklung von etwas Kohlensäure und das Uebergehen einer flüchtigen Säure. Ich habe diesen, die Ausbeute an Schwefelmilchsäure wahrscheinlich etwas mindernden Weg gewählt, um die Natur der flüchtigen Säure sicher zu stellen. Im Allgemeinen dürfte sich das Abdampfen auf dem Wasserbad zweckmäßiger erweisen.

Die flüchtige Säure wurde mit kohlensaurem Natron abgesättigt, die Lösung des Natronsalzes concentrirt und das beim Eindampfen bleibende Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildete zolllange, prismatische, durchsichtige Krystalle und führte bei der Analyse zu

den Zahlen: $H_2O = 39,94$ pCt. $Na = 28,05$ pCt. Essigsaures Natrium + $3 H_2O$ verlangt $H_2O = 39,71$ pCt., $Na = 28,05$ pCt. Das Silbersalz lieferte $64,49$ pCt. Ag , während sich für essigsaures Silber $64,66$ pCt. berechnen.

Nach dem Verjagen des grössten Theiles der flüchtigen Säure wurde die Destillation unterbrochen, die rückständige Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft. Eine Krystallisation erfolgte nicht. Ich habe früher zur Abscheidung der geschwefelten Säure ihre Eigenschaft, mit angesäuertem Bleiacetat keinen Niederschlag zu geben, empfohlen, dieses Mal glaubte ich dieselbe durch Ausschütteln mit Aether bewerkstelligen zu sollen. Das Ausschütteln ist öfters zu wiederholen. Nach dem Verjagen des Aethers breitete ich die gebliebene, ölige Masse in einer grossen Schale aus. Sie verwandelte sich im Verlauf von 14 Tagen in eine fettig anfühlende Krystallmasse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurde. Die Säure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in aufgehäuften, rechtwinkligen, durchsichtigen Platten. Sie löst sich in heissem Wasser ungemein leicht, in kaltem viel schwerer. Sehr schwer löst sich dieselbe in verdünnter Schwefelsäure, aus welcher sie in prismatischen Nadeln gewonnen werden kann und schmilzt, wie bereits früher angegeben, bei 141° . Betreffs der Krystallisationsfähigkeit und des Schmelzpunktes bemerke ich, dass die geringsten Verunreinigungen, im letzteren Falle auch Feuchtigkeit, die beträchtlichsten Modificationen zu bemerken im Stande sind. Die Hauptschwierigkeit, auf welche man bei der Reindarstellung der Säure stösst, beruht auf der Entfernung einer kleinen Menge eines ölförmigen Körpers, welcher bei der Analyse den Kohlen- und Wasserstoffgehalt herabdrückt, die Schwefelmenge um $1-1\frac{1}{2}$ pCt. erhöht.

Die früher mitgetheilte Analyse hatte zu den Zahlen geführt:

$C = 33,87$ pCt., $H = 4,86$ pCt., $S = 31,93$ pCt.

Weitere Analysen ergaben:

$C = 33,39$ pCt., $H = 5,29$ pCt.

Noch einmal umkrystallisirte Substanz ergab:

$C = 33,65$ pCt., $H = 5,54$ pCt., $S = 30,50$ pCt.

Demnach ist kein Zweifel, dass dem Körper die Zusammensetzung $C_3H_6SO_2$ zukommt. Diese Formel verlangt $C = 33,95$ pCt., $H = 5,66$ pCt., $S = 30,19$ pCt. Weiter unten mitgetheilte Versuche werden zeigen, dass die Constitution der Verbindung durch das Schema $CH_3 - CHSH$ auszudrücken ist.



Die mit Ammoniak nahezu neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid in Wasser vollkommen unlösliche, in Säuren lösliche Niederschläge. Die verdünnte Lösung der

freien Säure einen ebensolchen mit Mercuronitrat, jedoch nicht, resp. wieder verschwindende Fällungen, mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid.

Die Säure wurde mit verdünnter Chromsäurelösung oxydirt. Unter momentaner aber nicht sehr bedeutender Erwärmung erfolgt Abspaltung von Schwefel, beim Kochen Entwicklung von Kohlensäure und Erzeugung von Schwefelsäure und Essigsäure. Eine andre organische Säure wird nicht erzeugt. Die Essigsäure wurde durch Destillation entfernt, ihr Natriumsalz dargestellt und dieses in das Silber-salz verwandelt. Bei der Analyse ergab dasselbe 64,73 pCt. Ag, anstatt der geforderten 64,66 pCt. —

Ausserdem versuchte ich die Ueberführung der Schwefelmilch-säure in Ameisensäure und polymerisirten Sulfaldehyd durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Verdünnte Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen auf $130 - 140^{\circ}$ nur in unbedeutendem Grade ein. Nur wenig Säure verwandelt sich in ein schmieriges Oel und bilden sich Spuren flüchtiger, schwefelhaltiger Substanzen und Schwefelwasserstoff. Ameisensäure und Sulfaldehyd konnten mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Energischer, aber im selben Sinne, ist die Einwirkung einer concentrirteren Schwefelsäure bei 150° . —

Betreffs des Körpers $C_3H_4SO_2 + C_3H_4O_3$ habe ich bereits früher die wesentlichsten Eigenschaften hervorgehoben und seine Unbeständigkeit dargelegt. Ich kann hierzu noch Folgendes bemerken. Bringt man den trocknen Körper in eine gut schliessende Flasche, so bemerkt man in den ersten Tagen keine Veränderung, aber nach etwa 8 Tagen ist er in ein Oel umgewandelt, in welchem nur unbedeutende Mengen einer festen Substanz suspendirt sind. Oeffnet man das Gefäss, so bemerkt man den Geruch nach massenhaft vorhandenem Schwefelwasserstoff.

Die Eigenschaft des Körpers, von Neuem flüssig zu werden, wenn das Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure behufs seiner Darstellung fortgesetzt wird, liess mich vermuthen, dass diese Erscheinung und die Bildung der Schwefelmilch-säure in einem innigen Zusammenhange stehen. In der That ist mir die Bewahrheitung dieser Idee bei dem Einhalten des früher beschriebenen Wegs, Passiren des sauren Bleisalzes, möglich gewesen. Leichter gelingt indessen die theilweise Ueberführung des festen Additionsproduktes in Schwefelmilch-säure beim Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Es scheiden sich sofort bedeutende Mengen Jod ab. Nach dem Entfernen der überschüssigen HJ und der grössten Menge des Jods durch wiederholtes Abdampfen, wurde die concentrirte Lösung zunächst längere Zeit mit reinem Quecksilber behandelt. Die Entfernung der letzten Reste Jodquecksilber ist eine missliche und langwierige Arbeit. Durch Abscheidung

der schwefelfreien Säure vermittelt des Bleisalzes etc., erhielt ich endlich eine schön krystallisirte, schneeweisse, schwefelhaltige Substanz. Dieselbe schmolz bei 141° und erwies sich in allen Stücken identisch mit der Schwefelmilchsäure. Eine Schwefelbestimmung ergab den Gehalt von 30,63 pCt. S, während die Theorie 30,19 pCt. verlangt.

Ich habe früher angegeben, dass das Additionsprodukt bei 87° unter Zersetzung schmolz und ein Körper restire, welcher in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Ich hielt denselben damals für wahrscheinlich identisch mit der Schwefelmilchsäure. Dies ist indessen nicht der Fall. Derselbe bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung stets ölförmig zurück. Ob ein bei der Destillation der wässrigen Lösung des Additionsproduktes auftretender, flüchtiger, schwefelhaltiger Körper, von ekelhaftem Geruch, das geschwefelte Keton ist, vermag ich nicht zu sagen. Die Substanz ist ölförmig und schreckten mich ihre Eigenschaften von der Untersuchung ab.

Ueber die Einwirkung von Zink auf Brenstraubensäure.

Während des Niederschreibens nachstehender Arbeit bringe ich in Erfahrung, dass bereits H. Debus (Jahresb. 1863, 375) die Einwirkung von Zink auf die wässrige Lösung der Brenstraubensäure einer Untersuchung unterzogen hatte. Derselbe verwendet Essigsäure haltende Brenstraubensäure, welche mit dem 2—3fachen Volum Wasser verdünnt ist und constatirt die unter unbedeutender Wasserstoffentwicklung erfolgende Lösung von Zink. Durch Zerlegen des gebildeten Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und Bereiten der Kalksalze erhält er deren zwei, von welchen das in Alkohol lösliche in der Zusammensetzung mit dem Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure übereinstimmt. Die Löslichkeit desselben in Wasser weicht indessen in Etwas von der des Calciumlactates ab. Debus glaubt aus diesem Resultat einen Schluss auf die Constitution der Brenstraubensäure ziehen zu können und hält dieselbe für homolog mit der Glyoxylsäure, demnach für eine Aldehydsäure. Um so erfreulicher ist es mir, dass meine Untersuchung zu einem leicht greifbaren intermediären Produkt einer, wie ich zeigen werde, zweibasischen Säure führte, deren Bildung zur Annahme der Formel: $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$ für die Brenstraubensäure zwingend sein dürfte.

Wislicenus hat die Brenstraubensäure ebenfalls mannigfachen Reductionsbedingungen unterworfen, so mit Natriumamalgam, mit Jodwasserstoff und Jodphosphor bei verschiedenen Temperaturen behandelt (Jahresb. 1863, 373) aber ebenfalls nur Milchsäure, resp. Propionsäure gewinnen können.

Wie ich in diesen Berichten (IX, 804) mittheilte, verwende ich bei meinen Versuchen die alkoholische Lösung reiner Brenstraubensäure. Dieselbe wurde für sich mit Zinkstaub, oder unter tropfen-

weisem Zusatz von Salzsäure mit granulirtem Zink in Berührung gebracht. Eingehendes Studium ergab im Grossen und Ganzen die Identität der nach den verschiedenen Methoden erzeugten Produkte und führte mich schliesslich zu folgender Darstellungsmethode derselben. Man giesse eine alkoholische Lösung der Brenztraubensäure auf granulirtes Zink, entferne nach 24 Stunden die Lösung vom Zink und den gebildeten Salzen und wiederhole mit der ersteren und frischem Zink so lange die Operation, als Salze abgeschieden werden. Erwärmen und Zusatz von Salzsäure schaden nach der Entfernung der unlöslichen Salze im Allgemeinen nichts, es erfolgt aber auch dann keine weitere Ausscheidung von Salz. In Folge einer kleinen Abweichung in den Resultaten, je nach den Versuchsbedingungen, sehe ich mich indessen veranlasst, deren Beschreibung getrennt folgen zu lassen.

Als ich die alkoholische Lösung von Brenztraubensäure auf Zinkstaub goss, beobachtete ich alsbald die Abscheidung eines weissen Salzes, jedoch keine Wasserstoffentwicklung. Nach 24 stündigem Stehen filtrirte ich den Alkohol ab und wusch den Zinkstaub anhaltend mit kaltem Wasser aus. Die Filtrate wurden vereinigt und concentrirt.

Dem Zinkstaub war ein weisses, pulvriges, in Wasser unlösliches Zinksalz beigemengt, wie ich mit blossen Auge leicht bemerken konnte. Derselbe wurde daher in heissem Wasser suspendirt und anhaltend Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Zinks und Schwefelzinks wurde zunächst die Nichtflüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen nachgewiesen und ihre Lösung zum Syrup concentrirt. Die Säure bildet eine dickliche, farblose, in Wasser ungemein leicht lösliche Flüssigkeit. Ob sie unter Umständen krystallisirt, diese Frage kann ich einstweilen nicht beantworten.

Die Untersuchung der in Wasser leicht löslichen Zinksalze führte zu folgenden Resultaten. Die nicht allzusehr eingeeugte Flüssigkeit schied prismatische, verschwommene Krystallmassen aus, welche stets von einer dicken, gelben Flüssigkeit durchtränkt waren. Da das Eindampfen unter dem Exsiccator bewerkstelligt worden war, kochte ich die Flüssigkeit auf und erhielt ein, sich aus der siedenden Lösung ausscheidendes, in Wasser ganz unlösliches, amorphes Zinksalz, wahrscheinlich dibrenztraubensaures Zink und ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches, beim Stehen der erkalteten Lösung krystallisirendes Salz. Dieses bildet nach seiner völligen Reinigung durchsichtige, dicke, kurze Prismen oder aus Nadeln bestehende, zusammengebackne Krusten. Es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Die Analyse des nach der Wislicenus'schen Angabe getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

Wasser 18,51 pCt., C = 29,43 pCt., H = 4,52 pCt., Zn = 26,67 pCt. Diese Zahlen, das Aussehen und Verhalten des Salzes, stimmen vollkommen für gewöhnliches Zinklactat. Dasselbe verlangt: C = 29,60 pCt., H = 4,11 pCt., Zn = 26,81 pCt. und $H_2O = 18,18$ pCt. Demnach bestehen die Produkte der Einwirkung von Brentraubensäure auf Zinkstaub aus dem in Wasser unlöslichen Zinksalz, aus milch- und brentraubensäurem (modificirt) Zink.

Giebt man eine alkoholische Brentraubensäurelösung auf granulirtcs Zink und fügt vorsichtig verdünnte Salzsäure zu, so beobachtet man anfangs ebenfalls die Abscheidung unlöslicher Zinksalze ohne Wasserstoffentwicklung. Bei aufmerksamem Betrachten des Vorgangs während des Einführens eines Tropfen Salzsäure sieht man, dass deren nächste Wirkung auf der Lösung des bereits abgeschiedenen Salzes beruht. Erst nach ihrer Umwandlung in Chlorzink findet wieder die Abscheidung der Salze der organischen Säuren statt. Das gebildete Chlorzink hält ausserdem eine beträchtliche Menge davon in Lösung. Auch bei diesem Versuch ist das Auftreten zweier, vollkommen im Aussehen und im Verhalten gegen Wasser verschiedener Salze leicht zu unterscheiden. Das eine ist in kaltem Wasser ganz unlöslich und identisch mit dem oben beschriebenen, das andre ist darin leicht löslich.

Bei der Untersuchung der so gebildeten, löslichen Salze beobachtete ich im Verhalten derselben eine kleine Abweichung von dem der früher erwähnten. Nach dem Entfernen des Chlorzinks erzielte ich eine Lösung, welche sich beim Kochen nicht trübte und beim Stehen ein krystallisiertes Salz ausschied. Dasselbe löste sich viel leichter in Wasser als das milchsaure Zink und verhielt sich auch dem Aussehen nach anders. Die wichtigste Abweichung bemerkte ich beim Trocknen. Während milchsaures Zink beim Einhalten der von Wislicenus gegebenen Bedingungen vollkommen unverändert bleibt, ja selbst bei nicht allzulänglichem Erhitzen auf 140° keine Veränderung erleidet, färbt sich dieses Salz schon bei einer Temperatur von 60° gelb. Es verliert beim Trocknen bei 104° 12,43 pCt. Wasser. Das getrocknete Salz lieferte bei der Analyse:

31,02 pC. C, 4,01 pCt. H und 22,28 pCt. Zn.

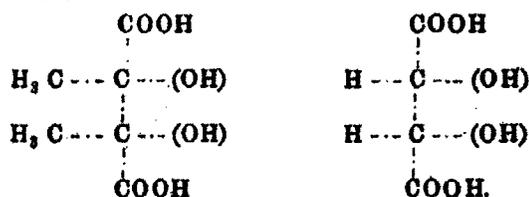
also Zahlen, welche vollkommen abweichend sind von denen, wie sie milchsaures Zink verlangt. Als ich indeessen ein Körnchen des Salzes auf Lackmuspapier legte und mit Wasser befeuchtete, bemerkte ich die stark saure Reaction desselben. Ich neutralisirte daher seine wässrige Lösung mit Zinkoxyd und gelang es mir, mit Hilfe dieses Verfahrens, die Zerlegung des Körpers in ein beim Kochen der wässrigen Lösung ausfallendes und in ein gelöst bleibendes Salz zu bewirken. Ersteres ist wahrscheinlich das modificirte brentraubensaure Salz, das Letztere milchsaures Zink. Es lieferte bei der Analyse 18,42 pCt. H_2O und

26.82 pCt. Zn, also genau die verlangten Zahlen. Aussehen und Löslichkeit des Salzes stimmen überdem mit den Eigenschaften der gewöhnlichen Lactate. Ich enthalte mich für das direct erhaltene Zinksalz, welches anscheinend ein Doppelsalz von milchsaurem und bronztraubensaurem Zink ist, eine Formel aufzustellen und wende mich zur Beschreibung der Säure, welche das unlösliche Zinksalz lieferte.

War die Säure eine zweibasische, überhaupt war dieselbe die von der Theorie vorausgesehene Dimethylweinsäure, so musste sie ein der Weinsäure ähnliches Verhalten zeigen. Sie musste unter Anderem ein schwer lösliches, saures Kalisalz liefern. Dieses war auch der Fall. Das saure Kalisalz löst sich sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser. Aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in sechseckigen, auf einander gehäuften, harten und durchsichtigen Plättchen ab. Es ist wasserfrei und enthält zufolge der Analyse 18.10 pCt. K. Saures dimethylweinsaures Kali verlangt 18.09 pCt. K. Durch genaues Neutralisiren der Lösung des sauren Salzes mit kohlen-saurem Kali wird das in heissem und kaltem Wasser viel leichter lösliche, neutrale Dimethylweinsäure Salz gewonnen. Dasselbe bildet wasserfreie Nadeln. Die Analyse ergab 30.68 pCt., statt der berechneten 30.77 pCt. K. Die verdünnte Lösung des neutralen Salzes giebt mit BaCl₂ einen in kaltem Wasser ausserordlich schwer löslichen Niederschlag. Derselbe löst sich in verdünnter Salzsäure und wird von Ammoniak aus dieser Lösung gefällt. Die Lösung des neutralen Kalisalzes oder die des Barytsalzes geben mit Chlorcalcium einen in Wasser fast vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die äusserst verdünnte Lösung dieses Salzes in Salzsäure scheidet es noch in klein krystallinischen Form auf Zusatz von Ammoniak ab. Das Magnesiumsalz ist löslich, Quecksilberchlorid fällt die Lösung des Kalisalzes. Das neutrale Kupfersalz löst sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Das Bleisalz ist in Wasser nicht löslich. Um die Zusammensetzung der Säure durch die Analyse eines schön krystallisirten Salzes noch sicherer zu begründen, bereitete ich das Barytsalz in folgender Weise. Zur verdünnten Lösung des neutralen Kalisalzes fügte ich vorsichtig einen Tropfen Chlorbaryum, wodurch alsbaldige Ausscheidung eines in prochtvollen, prismatischen Nadeln krystallisirenden, sich zu Rosetten gruppirenden Salzes erfolgte. Dessen Menge vermehrte ich durch allmäligen Zusatz von Chlorbarium. Das Salz verliert beim Trocknen bei 180—200°, 16.97 pCt. Wasser. Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse 43.86 pCt. Ba. Dimethylweinsaures Barium + $3\frac{1}{2}$ H₂O verlangt 16.76 pCt. Wasser und 43.77 pCt. Ba.

Nach diesen Ergebnissen glaube ich die Säure mit Sicherheit für Dimethylweinsäure ansprechen zu dürfen. Weitere Untersuchungen derselben möchte ich mir für's Erste noch vorbehalten.

Vorstehende Untersuchung lehrt unzweideutig, dass der Brenztraubensäure wohl keine andre Constitution als die durch die Formel $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ ausgedrückte, zukommt. Die Constitution der Dimethylweinsäure findet, verglichen mit der Weinsäure, ihren Ausdruck in dem Schema:



Bonn, 30. Juni 1876.

290. Ed. Schaer: Zur Frage über die Reduction der Nitrats durch pflanzliche und thierische Organismen.

(Eingegangen am 29. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 10 der diesjährigen Berichte ist von Hrn. E. Griessmayer sehr berechtigter Weise auf die Nothwendigkeit hingewiesen worden, beim Studium dieser interessanten Reductionsercheinungen auf die bezüglichen Arbeiten von C. F. Schönbein zurückzugehen und das von ihm bereits gesammelte wissenschaftliche Material durch weitere Versuche zu ergänzen. Sicherlich ist dies weit mehr noch zum Zwecke einer Uebersicht über die schon vorliegenden Beobachtungen und Versuchsreihen, als hinsichtlich der Prioritätsfrage wünschbar. Was diese letztere betrifft, so muss wohl manchem aufmerksamen Freunde der chemischen Literatur der letzten 10 Jahre aufgefallen sein, dass von verschiedenster Seite eine relativ grosse Zahl scheinbar neuer Thatsachen zur Mittheilung gelangten, welche schon zuvor von Schönbein beobachtet und in der über 30 Jahre umfassenden Reihe seiner sehr zahlreichen Abhandlungen besprochen worden waren. Dass hierauf bezügliche Prioritätsreclamationen, einzelne gelegentliche Bemerkungen ausgenommen, von Schönbein und seinen Schülern unterlassen worden, ist wohl nicht zu bedauern; zählen doch derartige Streitigkeiten zu den unangenehmsten Erscheinungen der wissenschaftlichen Literatur der sogenannten exacten Naturforschung, und ist doch, um mit Schönbeins oft geäusserten Worten zu reden, „die richtig beobachtete wissenschaftliche Thatsache viel wichtiger als die Frage nach ihrem Beobachter.“ — Die nach mancher Richtung vereinzelte Stellung Schönbeins, die eigentliche Natur seiner Untersuchungen, die Schwierigkeit, deren Ergebnisse dem jeweiligen bestehenden Lehrgebäude der Chemie in passender Weise einzuverleiben, haben zur Folge gehabt, dass manche seiner Arbeiten, wie z. B. diejenigen über Polarisation

des Sauerstoffs und über die chem. Eigenschaften der Fermente zwar als originelle Leistungen mehr oder weniger gründliche Beachtung fanden, ohne aber weiter festgehalten, experimentell gesichtet oder überhaupt tiefer durchdacht zu werden. Die Geschichte der Naturwissenschaften lässt jedoch die Hoffnung zu, dass auch auf diesem Gebiete eine gewisse Reaction eintreten und das Beispiel namhafter Physiologen, welche seit geraumer Zeit den Schönbein'schen Arbeiten, zumal seinen Beobachtungen über das Verhalten organischer Materien zum Sauerstoff die grösste Aufmerksamkeit widmen, auch in weitem Kreise Nachahmung finden werde.

Die von E. Griessmayer in seinen Bemerkungen angeführte Abhandlung Schönbeins (Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde) welche ausser den oltirten Stellen auch in Verhandlungen der Basler naturf. Ges. V, S. 15 sowie in Zeitschrift f. Biologie III, S. 384 zu finden ist, steht in nahen und wichtigen Beziehungen zu zwei weiteren Mittheilungen, 1) Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffes in organischen Materien (1. Basler Verhdlg. V, S. 8 und Zeitschr. für Biologie III, S. 325), 2) Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen (Basler Verhdlgn. V, S. 22). In der ersten dieser Arbeiten, in deren Gebiet die von E. Griessmayer mitgetheilten Versuche über Abornblätter fallen und deren Inhalt für die Frage über die Bildung „beweglich-thätigen Sauerstoffes“ durch organische Substanzen innerhalb und ausserhalb der pflanzlichen oder thierischen Zelle von besonderem Interesse ist, weist Schönbein das eigenthümliche, lebhaftes, ozonisirende Vermögen des Zellinhaltes gewisser Pflanzen nach, sowie dessen Fähigkeit, den thätigen Sauerstoff im Ozonzustande längere Zeit in lockerer Verbindung festzuhalten; in der zweiten Arbeit werden ebenso merkwürdige Eigenschaften des Zellinhaltes mancher Pflanzensamen beschrieben, so insbesondere deren Fähigkeit, das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoff von gewöhnlicher Art umzusetzen, den locker gebundenen thätigen Sauerstoff des Wasserstoffsperoxydes und analoger Verbindungen in Form von Ozon auf oxydirbare Körper zu übertragen (Eigenschaft der „Ozonüberträger“), die löslichen Nitrate relativ schnell in Nitrite und sodann noch weiter zu reduciren, in einigen Fällen auch den gewöhnl. atm. Sauerstoff in Ozon überzuführen. Die ausserordentliche Aehnlichkeit in der chemischen Natur der in den genannten drei Schönbein'schen Mittheilungen besprochenen organischen Materien (aus der Gruppe der Proteinstoffe), welche im Zellinhalte phanerogamischer und kryptogamischer Pflanzen sowie auch thierischer Organismen verbreitet sind, erhellt aus dem Umstande, dass die verschiedenen oben aufgeführten Eigenschaften denselben allen in höherem oder geringerem Grade zukommen, so dass bald die eine, bald die andere jener Fähigkeiten prädominirt,

weit mehr noch aus der von Schönbein constatirten Thatsache, dass gewisse Einflüsse, wie Temperaturerhöhung (bis 100°) oder Contact mit minimalen Mengen wässriger Blausäure die genannten Eigenschaften sammt und sonders (in letzterem Falle nur für die Dauer des Contactes) aufhebt oder in auffallendster Weise abschwächt.

Wenn wir nicht irren, so dürfte die eingehendere Berücksichtigung und der weitere Ausbau der erwähnten Untersuchungen zu richtiger Deutung mancher wichtiger Naturvorgänge, so besonders der Keimung der Pflanzen und der thierischen Respiration einschliesslich der analogen bei höheren und niederen Pflanzen ebenfalls wirksamen Sauerstoffathmung nicht wenig beitragen und endlich auch in dem anderweitigen vielsagenden Gebiete der Epidemiologie hinsichtlich des Einflusses von Luft, Boden und Trinkwasser mancherlei willkommene Fingerzeige bieten. Aus diesem Grunde sehe ich mich zu bestem Danke an Hrn. E. Griessmayer verpflichtet, da er durch Hinweisung auf die Schönbein'schen Forschungen das Studium der bezüglichen Gegenstände von Neuem angeregt hat.

Zürich, 25. Juni 1876.

P. S. Der Verf. dieser Zeilen erklärt sich gerne bereit, Fachgenossen auf gelasserten Wunsch hin ein chronologisch geordnetes Verzeichniss der in Frage kommenden Abhandlungen Schönbein's, zu leichterer Orientirung zu übersenden.

281. Robert Hasenclever: Ueber Chlorbereitung nach Deacon¹⁾.
(Eingegangen am 7. Juli; vorgez. i. d. Sitzung vom 14. Febr. vom Verfasser.)

Die Mittheilungen über Deacon's Verfahren zur Darstellung von Chlorkalk, welche Lunge im Dingler'schen Journale (zweites Januarheft 1875) publicirt, stimmen mit Privatnachrichten über denselben Gegenstand vollständig überein.

Das Weldon'sche Verfahren wird sowohl in England als auf dem Continent immer mehr eingeführt, während meines Wissens mit dem Deacon'schen Apparate dauernd zufriedenstellende Resultate bisher nirgendwo zu erzielen waren. Während man in der Regel den Grund für den Misserfolg einer neuen Fabrication genau angeben kann, ist dies bei dem Deacon'schen Verfahren für die Chlorkalkfabrication nicht der Fall. Die verschiedenen Betriebsergebnisse stimmen darin überein, dass anfangs in dem Zersetzungsapparate aus Chlorwasserstoff reichlich Chlor entsteht, dass aber diese Zersetzung

¹⁾ Im Anschluss an meine frühere Mittheilung über denselben Gegenstand, 1874, I. Heft.

nach einiger Zeit aufhört auch ohne dass ein erheblicher Kupferverlust in den Thonkugeln nachzuweisen ist. In der chemischen Fabrik Kbenania hatten wir wochenlang eine Zersetzung von 60 pCt. des in den Gasen enthaltenen Chlorwasserstoffs, bis dieselbe im Zeitraum von drei Tagen von 60 auf 50, 25, 14, 7, 3 und 2 pCt. herabsank. Der Chlorgehalt betrug dementsprechend zuerst circa 10 und dann 2 Vol. pCt.

Es fehlte uns anfangs jede Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung bis man im Laboratorium constatirte, dass die Salzsäure, welche aus dem unzersetzten Chlorwasserstoff gewonnen wurde schwefelsäurefrei war als die Chlorentwicklung im Zersetzungsapparate eine lebhaftere gewesen; dass die Salzsäure jedoch Schwefelsäure enthielt, als nur wenig Chlor im Ausgange des Zersetzers vorhanden war. In einer Salzsäure aus England die aus einer Periode der guten Zersetzung herrührte, konnte ebenfalls keine Schwefelsäure nachgewiesen werden.

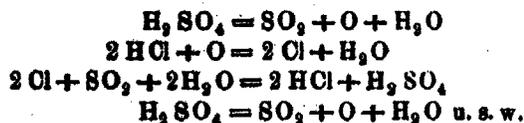
Ich liess die unwirksamen Thonkugeln untersuchen und ergab die Analyse einen Gehalt von 1.2 pCt. Kupfer und 8.0 pCt. Schwefelsäure (SO_2) während dieselben frisch getränkt nur 1.2 pCt. Kupfer mit dem, dem Vitriol entsprechenden Gehalte von 1.5 pCt. Schwefelsäure enthalten hatten.

In Folge dessen nahm ich an, dass die Beimengung von Schwefelsäure in dem Chlorwasserstoffe, der Chlorentwicklung in den Deacon'schen Apparaten schädlich sei.

Es steht fest, dass die Thonkugeln aus den Gasen Schwefelsäure absorbiren, da dieselben nach dem Durchleiten 8.0 pCt. Schwefelsäure und vorher nur 1.5 pCt. enthielten und nehme ich an, dass diese Absorption nach der Richtung, in welcher die Gase durch den Apparat passiren, allmählig fortschreitet. So lange die ersten Schichten Thonkugeln noch Schwefelsäure zurückhalten, geht in dem übrigen Theile des Apparates die Zersetzung des reinen Chlorwasserstoffs in Chlor und Wasser ungestört vor sich. Ist jedoch mit dem Gang der Gase eine Sättigung der gesamten Thonkugeln mit Schwefelsäure eingetreten, so bleibt mit dem Chlorwasserstoff Schwefelsäure gemengt und die Chlorentwicklung hört nahezu auf.

Die Unwirksamkeit der Kugeln kann ihren Grund darin haben, dass auf der Oberfläche derselben durch die Bildung von schwefelsauren Salzen die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagert ist, oder darin, dass die Schwefelsäure chemische Reactionen hervorruft, welche die Chlorentwicklung hindert. Als eine solche für die Chlorentwicklung hinderliche Reaction ist die Zersetzung der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure anzusehen, durch deren Auftreten aus Chlor und Wasserdampf wieder Salzsäure entstehen würde. In den Deacon'schen Apparaten findet sich Gelegenheit für diese Reactionen. In den Erhitzungsröhren entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure

auf metallisches Eisen schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelige Säure. Diese Reaction könnte jedoch nur eine bestimmte Menge Chlor in Chlorwasserstoff verwandeln. Nachtheiliger ist die Zersetzung der Schwefelsäure bei Berührung mit schwefelsauren Salzen in schwefelige Säure. (Wagner's Jahresbericht, 1867, S. 214.) Mit Schwefelsäure getränkte Thonkugeln zeigen schon bei 450° Celsius die Fähigkeit Schwefelsäure in schwefelige Säure überzuführen wie Laboratoriumsversuche beweisen. Tritt diese Reaction im Zersetzungsapparate auf, so können folgende Reactionen vor sich gehen:



Die Dauer der Wirksamkeit des Materials im Zersetzungsapparate varirte in verschiedenen Fabriken von 1½ bis zu 10 Monaten und scheint mir von dem Gehalte der salzsauren Gase an Schwefelsäure abzuhängen. Es ist zu bemerken, dass der zur Darstellung von Natriumsulfat dienende Ofen stets zwei Abtheilungen hat, die Pfanne, in welcher das Chlornatrium mit Schwefelsäure zuerst gemengt und etwa $\frac{1}{2}$ zersetzt wird und der Calcinirofen, in welchem das breiartige Gemenge übergefällt und die Umwandlung in Sulfat vollendet wird. Die Gase aus der Pfanne enthalten etwa 1.5 Schwefelsäure auf 100 Gewichtstheile Chlorwasserstoff, während die Ofengase circa 7.5 SO^2 enthalten. Die Erfahrung in der Praxis lehrt, dass diejenigen Fabrikannten am längsten ohne Unterbrechung mit wirksamem Zersetzungs-material arbeiteten, welche nur die Pfannengase aus dem Sulfatofen benutzten, dass dagegen die Chlorentwicklung in denjenigen Fabriken rasch aufhörte, welche gleichzeitig die Pfannen- und Herdgase in die Deacon'schen Apparate leiteten. So konnte eine Fabrik in England mit denselben Thonkugeln 10 Monate lang arbeiten, welche nur die Pfannengase benutzte und dieselben vor ihrem Eintritt in die Apparate noch einen Steintrog passiren liess, wo ein geringer Theil der Salzsäure sich mit viel Schwefelsäure condensirte. Andere arbeiteten 5 bis 6 Monate ohne Unterbrechung; sie benutzten ebenfalls nur die Pfannengase, führten dieselben aber direct in die Apparate. Auf der Rhenania hatten wir nur während 1½ Monat Zersetzung; die Gase waren sehr reich an Schwefelsäure, denn sie wurden sowohl von der Pfanne als vom Calcinirofen direct in die Deacon'schen Apparate geführt.

Die erwähnten Thatsachen scheinen daher zu dem Schlusse zu berechtigen, dass die mit Kupfersulfat getränkten Thonkugeln für die Zersetzung des Chlorwasserstoffs um so länger fähig bleiben je weniger Schwefelsäure den salzsauren Gasen beigemischt ist.

Es ist unsere Absicht auf der Rhenania die Schwefelsäure vor dem Eintritt in den Zersetzungsapparat zu absorbiren und gereinigten Chlorwasserstoff zur Chlorbereitung zu benutzen. Ueber den Erfolg werde ich später berichten.

262. L. Barth und C. Senhofer: Berichtigung.

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

Zu unserem Bedauern entdecken wir soeben, dass das von uns in der letzten Nummer dieser Berichte beschriebene Dibenzamid schon 1859 von Baumert und Landolt, wenn auch auf anderem Wege, dargestellt und analysirt worden ist (Annalen Bd. 111, S. 5). Auch P. Schäfer (Annalen Bd. 169, S. 111) hat über wasserhaltiges Dibenzamid berichtet. Die Angaben desselben stimmen allerdings nicht mit unseren Erfahrungen bezüglich der Darstellbarkeit der wasserfreien Verbindung überein und unser Dibenzamid reagirte in wässriger Lösung nicht sauer, sondern neutral. Wir können zur Entschuldigung, diese Arbeiten, welche übrigens wie wir glauben unsere Publication nicht ganz überflüssig machen, übersehen zu haben, anführen, dass der Körper in keinem der uns zugänglichen Lehrbücher der organischen Chemie beschrieben ist.

Innsbruck, den 5. Juni 1876.

263. Karl Zulkowsky: Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäure-Frage.

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

Die in diesen Berichten im 11. Hefte d. J. erschienene Abhandlung von Emil und Otto Fischer: „Zur Kenntniss des Rosanilins“ veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Ich habe vor mehr als 7 Jahren diese Frage auf Grund aller zu jener Zeit auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen zum Gegenstande eingehender Studien gemacht. Der Stand damaliger Kenntnisse, insbesondere die von Caro und Wanklyn gemachte Entdeckung, dass Rosolsäure aus Fuchsin durch salpetrige Säure erhalten werden kann, ferner meine eigenen Beobachtungen, die ich bei der Bereitung der Rosolsäure aus Phenol und Fuchsin machen konnte, haben in mir den Gedanken wachgerufen, dass das Rosanilin, dann die von Girard, de Laire und Chapoteaud erhaltenen Farbbasen, endlich die beiden Rosolsäuren, Abkömmlinge eines und desselben Kohlenwasserstoffes seien.

Je mehr ich mich mit dieser Idee vertraut zu machen suchte, desto mehr Gründe schienen für die Richtigkeit derselben zu sprechen.

Ich habe diese Ansicht gesprächsweise Hlasiwetz mitgeteilt, welchen dieselbe derart zu befriedigen schien, dass er mich zur Veröffentlichung derselben aufforderte.

Diese Vorkommnisse waren die Veranlassung, dass ich eine Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Molecularconstitution der Theerbasen $C_{18+2n} H_{18+2n} N_2$ “ der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien am 21. Januar 1869 überreichte, welche in dem LIX. Bande ihrer Sitzungsberichte abgedruckt erscheint. Hlasiwetz scheint auch späterhin meine Ansichten gebilligt zu haben, da es mir bekannt ist, dass er dieselben in seinen Vorträgen stets in günstiger Weise besprochen.

Es ist mir nicht bekannt geworden, dass diese Abhandlung in andere Zeitschriften übergegangen wäre, und es ist daher diesem Umstande zuzuschreiben, dass meine Ansichten nur sehr wenigen meiner Fachgenossen zur Kenntniss gekommen sind.

Soweit es meine Mittel und meine Berufspflichten gestatteten, war ich bemüht durch eigene Arbeiten den Beweis für die Richtigkeit der veröffentlichten Ansichten zu führen und es schien mir vor Allem wichtig, die aus Phenol und aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäuren zu studiren.

Die Reindarstellung dieser Präparate bereite mir ungeahnte Schwierigkeiten; die analytischen Ergebnisse waren durchaus nicht befriedigend.

Ich erhielt schliesslich durch Reduction der beiden Rosolsäuren mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilösung Produkte, welche wohl leichter in reinem Zustande erhalten werden konnten; aber seltsamer Weise waren auch in diesem Falle die analytischen Ergebnisse nicht von der Art, um jedwede Täuschung auszuschliessen. Die Differenzen waren immer noch gross genug um eine verschiedene Deutung in der chemischen Zusammensetzung zuzulassen. Nicht besser erging es bei der Untersuchung der Sulfo- und Nitroderivate¹⁾.

Zu derselben Zeit erschienen in rascher Aufeinanderfolge mehrere Abhandlungen von Dale und Schorlemmer, H. Fresenius, Gräbe und Caro u. s. w., welche theils meine eigenen Erfahrungen bestätigten, theils neue Thatsachen in Betreff der Entstehungsweise der Rosolsäure anführten.

¹⁾ Auch die Arbeiten anderer Chemiker haben zu keinem definitiven Abschluss über die wahre Zusammensetzung der Rosolsäure geführt. Nur Graebe giebt mit Bestimmtheit der Fuchsinrosolsäure die Formel $C_{20} H_{16} O_3$, die meiner Ansicht nach auch die richtige ist.

Die von Dale, Schorlemmer, und H. Fresenius aufgestellten Formeln, die von Letzteren gegebene Erklärung des Oxal-Rosolsäure-processes, endlich die Ergebnisse einer von A. W. Hofmann und A. Geyger veröffentlichte Arbeit über einige von den aromatischen Azodiaminen abstammenden Farbstoffe waren meiner Anschauung über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure nicht günstig. Ich wurde allmählig gewahr, dass ich mich in meiner speculativen Arbeit zu weit vorgewagt. Zu meiner grössten Ueberraschung haben nunmehr die HH. Emil und Otto Fischer in der Eingangs citirten Abhandlung die Resultate einer Arbeit mitgetheilt, welche für die Richtigkeit meiner schon vor 7 Jahren ausgesprochenen Ansichten sprechen.

Auch diese Chemiker gelangen zu dem Schlusse, dass in dem Rosaniliummolekül 3 Amidogruppen und in dem Rosolsäuremolekül 3 Hydroxylgruppen enthalten sein dürften.

Es scheint mir nunmehr der Zeitpunkt gekommen zu sein, auf diese Thatsache aufmerksam zu machen. Ich beabsichtige hiermit allein zu constatiren, dass ich schon zu jener Zeit den Chemismus der Farbbasen und Rosolsäuren, wie es nunmehr scheint, richtig interpretirte.

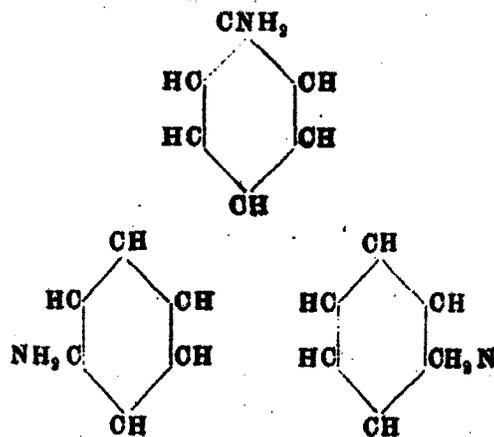
Indem ich daher auf meine früheren Abhandlung verweise, möchte ich aber doch in einigen Punkten meine frühere Ansicht über den Mechanismus desjenigen Processes modificiren, welcher zur Bildung der in Rede stehenden Farbstoffe führt. Die seither auf dem Gebiete der aromatischen Körper gemachten Entdeckungen, zumal die derzeitig gebräuchlichen Annahmen über die Constitution hochzusammengesetzter Kohlenwasserstoffe aus der aromatischen Reihe machen dies nothwendig.

Man gelangt hierbei zu denselben Schlussfolgerungen, aber auf viel ungeswungenere Weise.

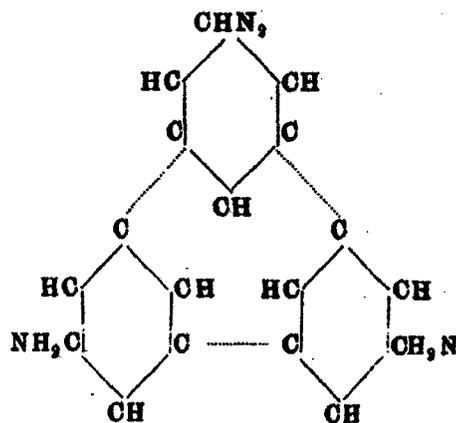
Geht man von der begründeten Ansicht aus, dass bei der Bildung des Violanilins, Mauveanilins, Rosanilins, Chrysoluidins, die stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Seitenketten intact bleiben, so kann eine Vereinigung der Anilin- und Toluidinmoleküle doch nur in der Hauptkette gedacht werden. Dieser Process wäre somit eine Condensation.

Die Bildung des Violaniliummoleküls denke ich mir in folgender Weise. Jedes Molekül Anilin verliert zwei Atome des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes und erlangt hierdurch die Befähigung sich mit zwei in gleicher Weise dehydrogenisirten Aniliummolekülen zu verbinden, die sich selbst gegenseitig absättigen. Etwa so:

3 Mol. Anilin



1 Mol. Violanilin



Es entsteht somit das Triamidoderivat eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{12}$, welcher eine geschlossene Kette dreier Anilinreste darstellt.

Dieser Kohlenwasserstoff hätte somit die gleiche Zusammensetzung wie das Chrysen, wäre jedoch in der Constitution verschieden, wenn man sich das Letztere durch Aneinanderreihen von 4 Benzolringen, beziehungsweise ihren Resten entstanden denkt.

In gleicher Weise kann man sich die Bildung der übrigen Farbbasen aus Anilin und Toluidin vorstellen und sie müssten demnach als die höheren Homologen des Violanilins aufgefasst werden. Ihre Zusammensetzung kann somit durch die Formel $C_{18+x}H_{12+2x}N_3$ ausgedrückt werden.

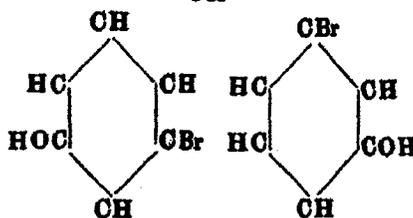
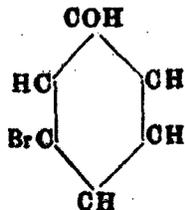
Die Rosolsäure nach Kolbe und Schmitt scheint mir nunmehr das Hydroxyderivat dieses Kohlenwasserstoffes zu sein und in analoger Weise durch Condensation dreier Phenolreste zu entstehen.

Eine äusserst wichtige Stütze dieser letzteren Ansicht fand ich erst beim Niederschreiben dieser Zeilen in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Bd., p. 33, wo es heisst:

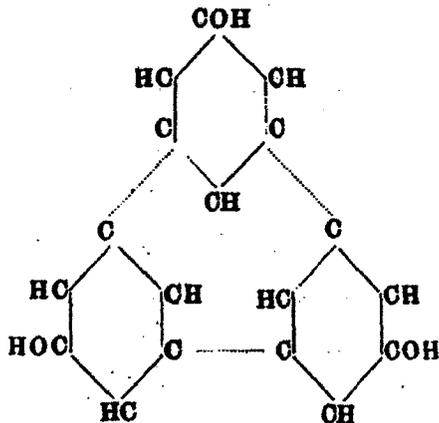
„Wird Monobromphenol mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit 160°–180° C. erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali.“

Aus diesem bisher unbeachteten Verhalten des Monobromphenols folgt mit zwingender Nothwendigkeit, dass durch Aufspaltung von HBr ein condensirtes Molekül — die Rosolsäure — in ganz gleicher Weise entstehen kann, wie aus folgendem Schema ersichtlich wird.

3 Mol. Phenol.

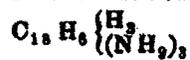


1 Mol. Rosolsäure.

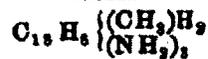


Es gewinnt den Anschein grosser Wahrscheinlichkeit, dass neben der Reihe der Farbbasen $C_{18+2} H_{18+2} N_3$ eine parallel stehende Reihe von Hydroxyderivaten existirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18+2} H_{18+2} O_3$ entspricht. In einfacher und übersichtlicher Weise lassen sich die Beziehungen der genannten Verbindungen durch folgende Formeln wiedergeben:

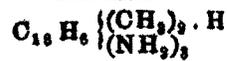
Reihe der Farbbasen.



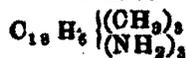
Violanilin



Mauveanilin

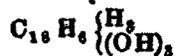


Rosanilin

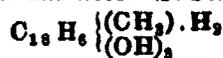


Chrysotoluidin

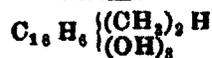
Reihe der correspond. Rosolsäuren.



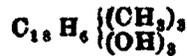
Rosolsäure nach Kolbe und Schmitt



unbekannt

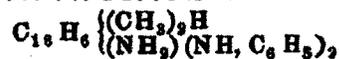


Rosolsäure nach Caro und Wanklyn.



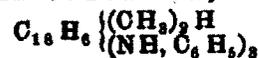
unbekannt

Reihe der Farbbasen.



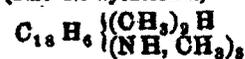
Diphenylrosanilin

(Base des älteren Violets)



Triphenylrosanilin

(Base des Lyonerblaus)



Trimethylrosanilin

(eine der Basen des Hofmann'schen Violets u. s. w.)

Ueber die Art und Weise wie ich mir die Entstehung der Leuko-
produkte danke, so bin ich dermalen auch etwas anderer Ansicht,

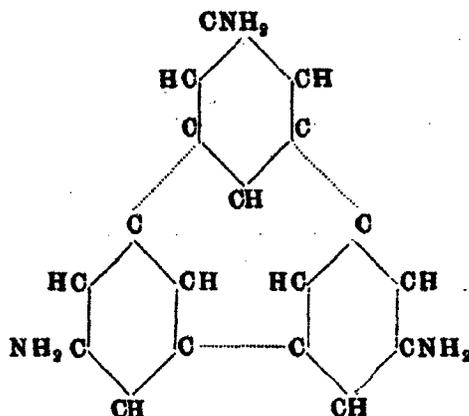
welche der modificirenden Anschauung über den Mechanismus bei der Bildung obiger Triamine angepasst werden mussten.

So wie durch Wasserstoffentziehung der Amido und Hydroxyl-derivate des Benzols und Toluols eine Vereinigung zu einem Atom-complex von 3 dehydrogenisirten Molekülresten entstehen kann, ebenso wird durch Eintritt von Wasserstoff eine theilweise, oder gar gänzliche Trennung des geschlossenen Ringes entstehen können.

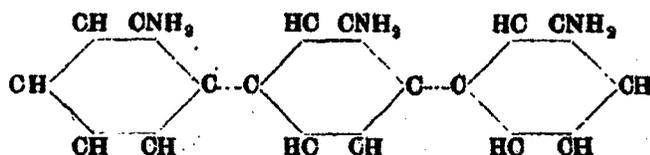
Das Leukoviolanilin sowie das Leukanilin etc. wären somit die ersten Produkte der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes.

Dieser Mechanismus lässt sich in folgender Weise versinnlichen:

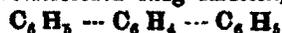
1 Mol. Violanilin.



1 Mol. Leukoviolanilin.

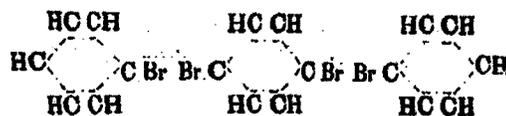


Dieses Leukoprodukt müsste somit von einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ abstammen, welcher nach Art des Diphenyls constituirt erscheint und keinen geschlossenen Ring darstellt, nämlich:



Ein solcher Körper, dem diese Constitution zukömmt, ist bekannt, es ist das Diphenylbenzol, dessen Entstehungsweise den soeben entwickelten Ansichten über die Bildung der farbigen Triamine und Trioxyde ungemein günstig ist.

Derselbe entsteht aus einem Gemenge von Mono- und Dibrombenzol durch Einwirkung von Natrium. Der hierbei stattfindende Mechanismus wäre:



Durch Eliminirung der Bromatome mittelst Natrium muss folgerichtig die Bildung obigen Kohlenwasserstoffes vor sich gehen.

Der von den beiden Herren Fischer aus dem Leukanilin dargestellte Kohlenwasserstoff müsste — falls meine Ansicht die richtig wäre — ein homologer Körper, nämlich Ditoluybenzol und seine Strukturformel



sein.

Bei der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über die Molekularconstitution der Theerbasen $\text{C}_{15+2n}\text{H}_{15+2n}\text{N}_2$, war es die Autorität Hlasiwetz's, die mich über die Richtigkeit meiner Ansichten zu beruhigen schien; heute sind es die äusserst wichtigen Ergebnisse der Arbeiten von E. und O. Fischer, welche mir den Muth verleihen mit denselben nochmals vor die Oeffentlichkeit zu treten.

Laboratorium der chemischen Technologie an der K. K. technischen Hochschule in Brünn.

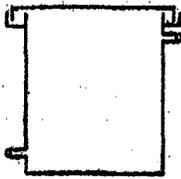
284. Phil. Zöller: Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

(Zweite Mittheilung.)

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

Durch meine früher mitgetheilten Versuche (cf. IX, 707) habe ich bewiesen, dass in einem verhältnissmässig sehr wenig Schwefelkohlenstoffdampf — bei gewöhnlicher Temperatur entstanden — enthaltenden Luftraum jede Schimmelbildung und Fäulnisserscheinung ausgeschlossen ist. — Die nachstehend mitgetheilten Versuche sollten: 1. das Minimum an Schwefelkohlenstoff feststellen, welches als Dampf der Luft beigemischt noch conservirend wirke, und 2. ob sich die durch Schwefelkohlenstoff conservirten Nahrungsmittel zum Genusse für den Menschen eignen.

Die Versuche wurden in Gläsern oder in Gefässen aus Zinkblech angestellt. Die letzteren sind Cylinder von 0.7 Meter Höhe und 0.5 Meter Durchmesser; oben ist eine Rinne eingelöthet, in welche der Deckel passt und die behufs luftdichten Verschlusses mit Wasser, Glycerin u. s. w. angefüllt wird; oben und unten am Kasten ist ein Tubulus angelöthet, wodurch es ermöglicht wird, aus einem ausserhalb angebrachten Gefässe beliebige Mengen Schwefelkohlenstoff in den Innenraum verdampfen zu lassen.



Die nebenstehende Skizze giebt ein ungefähres Bild des Kastens. Auf der inneren Seite des Kastendeckels sind ausserdem zahlreiche Häkchen zum Aufhängen der zu conservirenden Substanzen angelöthet; in den Kasten selbst passen durchlöchernte Einsätze, auf welche die Nahrungsmittel u. s. w. gelegt werden können. Die in Anwendung gekommenen Gläser hatten bis auf die Tabulus die Form des Kastens¹⁾, oder waren einfache Präparatengläser mit weiter Oeffnung und gewöhnlich eingeriebenem Glasstöpsel.

Zu den Conservirungsversuchen ist völlig reiner Schwefelkohlenstoff zu verwenden. Derselbe wird dargestellt entweder aus Kaliumxanthogenat durch Zersetzen mit Säuren u. s. w. oder nach der Methode Friedburgs (cf. VIII, 1616). Der auf diese Weise erhaltene Schwefelkohlenstoff ist vollkommen flüchtig und sein Geruch ist kaum unangenehm.

Meine Versuche lieferten nun den Beweis, dass Fleisch jeglicher Art, auch in Form von unzerlegten Thieren, in Quantitäten bis zu 20 Kilo, in einem dem Inhalte des Zinkkastens entsprechenden Luftraum, in welchem 5 Gr. Schwefelkohlenstoff verdampft sind, sich beliebig lang conserviren lässt. Das Fleisch hing bei den Versuchen entweder frei in der schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre, oder lag in Tücher gehüllt, welche zuvor 48 Stunden in einer eben solchen Atmosphäre sich befanden, auf den durchlöchernten Einsätzen der Kästen. Bei einer Temperatur, welche niemals unter 24.5° herabging, wohl aber häufig 30 bis 33° betrug, war das Fleisch nach 14 Tagen bis 3 Wochen vollkommen wohl erhalten; nur eine geringe Menge von blutigem Fleischsaft war ausgeflossen. Sehr wahrscheinlich genügt eine noch geringere Menge Schwefelkohlenstoff. Wenigstens ergaben diese Conservirungsversuche, bei welchem aus dem Kaliumxanthogenat durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure direct in den Glasgefässen Schwefelkohlenstoff entwickelt wurde. Das Fleisch war, nachdem der Versuch 62 Tage gedauert hatte, noch sehr gut erhalten. Freilich besitzt das Xanthogenat eine doppelte Wirksamkeit, da auch die freie Xanthogensäure conservirt.

Eine sehr geringe Menge Schwefelkohlenstoff genügt, um frisches (heisses) Brod, Gemüse, Früchte jeder Art, sowie auch Fruchtsäfte zu conserviren. Nimmt man auf den Liter Luftraum 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff, so halten sich darin die am leichtesten zersetzbaren Früchte und Gemüse. Das in Anwendung gekommene Verfahren war

¹⁾ Schon vor Jahren sah ich solche Gläser bei meinem früherem Collegen Gerlach, Professor der Anatomie in Erlangen, welcher sie zum Aufbewahren von anatomischen Präparaten verwendete.

folgendes. Zuerst wurden einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in das Conservirungsgefäß gegeben, welche darin fast augenblicklich verdampfen, dann brachte man in kleinen Gläschen, wie sie zu homöopathischen Arzneien dienen, die 5 oder 10 u. s. w. Tropfen des Schwefelkohlenstoffes auf den Boden des ersten oder zweiten u. s. w. Litergefäßes, füllte die Früchte, Gemüse u. s. w. ein und verschloss, bei Gläsern mit Glasstöpseln werden die Fugen mit etwas flüssig gemachtem Paraffin ausgegossen. Uebrigens hält sich der Schwefelkohlenstoffdampf auch in den ohne Weiteres mit Glasstöpsel verschlossenen Präparatengläsern sehr lange. — Die zahlreichen Versuche lieferten alle das gleiche Resultat. Die unter sonst gleichen Umständen ohne Schwefelkohlenstoff aufbewahrten Gemüse, Früchte, Pflanzensäfte u. s. w.; desgleichen Brod, Blut, Eiweiß verschimmelten und faulten nach kurzer Zeit; in einer Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre befindlich hielten und halten sich diese Substanzen ganz vorzüglich.

In der That ist die Verschiedenheit eine überraschende. Erdbeeren ohne Schwefelkohlenstoff sind schon nach 2 bis 3 Tagen schwarz, verschimmeln und faulen zusammen; die in 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff conservirten dagegen sind bis jetzt, nach einem Monat, noch völlig frei von Schimmel, ihre Farbe ist nur um einen Ton blässer geworden, und auf dem Boden des Gefäßes befindet sich etwas ausgetretener Saft; in der Elasticität ihres Fleisches verhalten sie sich wie frische Erdbeeren. Ganz dasselbe ergab sich bei Himbeeren. Spargel sind ohne Schwefelkohlenstoff breiartig zusammengefallen, mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff wohl erhalten. Ebenso verhalten sich weisse Radischen und junge Bohnen. Gurken ohne Schwefelkohlenstoff waren bei der hohen Temperatur schon nach 5 Tagen zu einer Brühe geworden, in welcher die Oberhaut schwamm, mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff behielten sie ihre Form und ihr Aussehen nun schon seit 5 Wochen. Früchte, welche eine dickere Schale haben, bleiben nahezu unverändert. Kirschen, Johannisbeeren, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w. conserviren sich sehr gut und sind nur durch die bei manchen auftretende blässere Farbe und durch etwa daran befindliche Stiele, welche in der Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre sich bräunen und vertrocknen, von frischen Früchten zu unterscheiden. Citronen, welche ohne Schwefelkohlenstoff sich allmählig mit einem dichten Schimmelpelz überziehen, bleiben in Gefässen mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff völlig unverändert.

Die so conservirten Brodsorten, Gemüse, Früchte, Fruchtsäfte eignen sich, nachdem sie ausgelüftet sind, ohne Weiteres zum Genuß und sind im Geschmack und im sonstigen Verhalten dem frischen Gemüse u. s. w. völlig gleich. Dagegen waren Versuche anzustellen, wie sich das Fleisch beim Genuß verhält. Freilich war von vornherein klar, dass das durch eine so geringe Menge dampfförmigen

Schwefelkohlenstoff conservirtes Fleisch keinen schädlichen Einfluss auf Menschen und Thiere ausüben kann. Hunde und Katzen, welche ich mit frischem und gekochtem conservirtem Fleische fütterte, verzehrten dieses mit der grössten Begierde in grossen Quantitäten und erfreuten sich während der Versuchsdauer des besten Wohlbefindens. Auch würden, so viel mir bekannt, die Rückstände, welche bei der Oelbereitung mittelst Schwefelkohlenstoff verblieben, stets ohne jeden Schaden verfüttert. Ob aber das mit Schwefelkohlenstoff conservirte Fleisch sich zum Genusse für den Menschen eignet, blieb immerhin fraglich, denn es kommt hierbei nicht bloss darauf an, dass das Nahrungsmittel unschädlich ist, sondern dass auch sein Geruch, Geschmack, Aussehen u. s. w. dem Genusse nicht entgegenstehen. Während beim Öffnen der Gefässe, in welchen Früchte u. s. w. conservirt wurden, öfters kein Geruch nach Schwefelkohlenstoff mehr wahrzunehmen war, zeigte alles conservirte Fleisch, so sehr es sich auch bis auf die äussere blässere Farbe wie gutes frisches Fleisch verhielt, doch einen unangenehmen Geruch, wie in der Schwefelkohlenstoff annimmt, wenn er in einem verschlossenen Glase verdampft dem Lichte ausgesetzt ist. Dieser Geruch wird schwächer, wenn das Fleisch an der Luft steht; er verliert sich jedoch ganz beim Kochen und Braten des Fleisches; während des Bratens tritt Schwefelkohlenstoffgeruch auf. Aber neben dem erwähnten Geruche ist bei dem conservirten Fleische noch ein solcher nach flüchtigen Fettsäuren wahrzunehmen; diesen verliert es nicht vollständig beim Braten und erhält dadurch den Geschmack des Wildpretens. Freilich ist ein solcher Geschmack für die meisten Menschen nicht unangenehm, wie denn auch meine Assistenten und ich das zubereitete Fleisch in grösseren Portionen verzehrten und dasselbe sehr gut vertrugen.

Bezüglich der Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffes als Conservierungsmittel ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Als Ergebnis der seither angestellten Versuche dürfte jedoch anzuführen sein, dass der Schwefelkohlenstoff die Eiweisskörper coagulirt — dasselbe thut auch eine sehr geringe Menge Xanthogensäure — und den Wassergehalt der conservirten Substanzen vermindert.

Schüttelt man eine Albuminlösung, welche so verdünnt ist, dass sie durch Hitze nicht sichtbar coagulirt, mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff, so trübt sich dieselbe. Um jedes gefällte Eiweisspartikelchen ist eine Hülle von Schwefelkohlenstoff gelagert, wodurch sich die Flüssigkeit schnell klärt und der Niederschlag aus kleinen, stark lichtbrechenden Kryställchen zu bestehen scheint. Giesst man die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, so verdampft nach und nach der anhaftende Schwefelkohlenstoff und das Eiweiss bleibt in Form von Einzelpartikelchen zurück. Befindet sich frisches Hühnereiweiss

Blut u. s. w. in einem Luftraum, welcher Schwefelkohlenstoffdampf enthält, so werden Eiweissstoffe an der Oberfläche ausgeschieden; die des Blutes bleiben im oberen Theile desselben sehr lange schwebend und bewirken eine Trübung, während die grösseren coagulirten Massen des Hühnereiweisses abwärts sinken. Ist fortwährend Schwefelkohlenstoffdampf vorhanden, so schreitet die Ausscheidung der Eiweisskörper von oben nach unten, wenn auch sehr langsam, immer weiter fort. Das so gefällte Eiweiss, selbst wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt war, giebt noch eine Reaction auf Schwefelkohlenstoff, so dass dieser als in einer (durch Hitze lösbare) Verbindung mit den Eiweisskörpern stehend anzusehen ist. Die beschriebene Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs erstreckt sich auch auf die nicht gelösten Eiweisskörper, wie z. B. auf die des Fleisches.

Die Verminderung des Wassergehaltes der conservirten Nahrungsmittel beruht offenbar auf der Veränderung der Eiweisssubstanz durch Schwefelkohlenstoff und der hierdurch bewirkten Tödtung vorhandener Zellen; das Wasserzurückhaltungsvermögen der Membranen, Zellen u. s. w. änderte sich: es tritt Wasser aus, das Austrocknen ist erleichtert und die Hygroscopicität der betreffenden Substanzen schwächer geworden.

Offenbar genügt es für Conservirungszwecke, wenn in einem Luftraum sich soviel Schwefelkohlenstoff befindet, dass hierdurch alle im Luftraume und an der Oberfläche der Nahrungsmittel befindlichen Keime der Fäulniswesen und des Schimmels getödtet werden! Fäulniss und Schimmelbildung gehen ja von Aussen nach Innen vor sich. Freilich können dann noch Zersetzungen im Innern der conservirten Substanzen geschehen, welche als einfache Spaltungsvorgänge aufzufassen sind. Jede der in meiner ersten Mittheilung erwähnten conservirten Zwetschen entwickelte beim Oeffnen Blausäuregeruch: das Eridulcin des Samenkorns übte auf das Amygdalin, da der Schwefelkohlenstoff nicht ins Innere der Zwetschen eindrang, seine spaltende Wirkung; einem ähnlichen Vorgange ist das Auftreten der Fettsäuren im Innern des conservirten Fleisches zuzuschreiben.

Wird eine grössere Menge Schwefelkohlenstoff in Anwendung gebracht und die Dauer der Einwirkung genügend verlängert, so wirkt derselbe auf die zu conservirenden Substanzen selbst ein: bei mittleren Mengen Schwefelkohlenstoff fault z. B. conservirtes Fleisch nicht mehr, es schimmelt nur noch; bei noch grösseren Mengen tritt weder Fäulniss noch Verschimmelung ein; der Luft ausgesetzt trocknet das Fleisch einfach aus.

Wien, chemisches Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur, 4. Juli 1876.

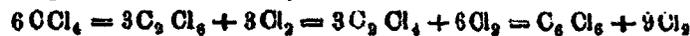
285. F. Krafft: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung.

(Zweite Mittheilung über Fettkörper.)

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

Vor nicht langer Zeit haben Merz und ich ¹⁾ gezeigt, dass das Chlor in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff Kohlenstoffverbindungen bei durchgreifender Einwirkung spaltet. Bei der Weiterführung dieser Untersuchungen für die Fettkörper glaubte ich zunächst prüfen zu sollen, ob aus den hierbei entstehenden Produkten mit Sicherheit Schlüsse auf die Constitutions- oder Umsetzungsformel des angewandten Körpers gezogen werden können. Die früher beschriebenen Versuche lieferten als Endprodukte neben Salzsäure Perchlormethan, Perchloraethan resp. — aethylen und Perchlorbenzol, deren Auftreten im Vergleich mit den damals angewandten Ausgangsmaterialien obiger Ansicht als Stütze dienen konnte. Dessenungeachtet schien mir auch das Gegentheil einer experimentellen Prüfung werth, und habe ich zum Zweck einer solchen aus leicht ersichtlichen Gründen zunächst das Perchlorbenzol gewählt.

Bekanntlich condensiren sich Perchlormethan oder Chloroform, Perchloraethan oder Perchloraethylen beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr successive zu Perchlorbenzol, welches auch beim hundertständigen Erhitzen von Acetylentetrachlorid auf 360° entsteht.



Ein analoges Verhalten zeigen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, und es erklärt sich aus dieser Richtung der hier einschlägigen Reactionen zugleich die grosse Beständigkeit des Perchlorbenzols resp. Benzols gegen Chlor und Wasserstoff in der einfachsten Weise.

In allen derartigen Fällen verdankt das Perchlorbenzol seine Entstehung zweifelsohne nicht dem Vorhandensein des Benzolkerns, sondern seiner grossen Entstehungstendenz. Thatsächliches Material zur Entscheidung der gleichen, gewisse sehr wichtigen Frage fehlt indessen bis jetzt so gut wie ganz für Verbindungen, welche bereits mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wo also bei der Entstehung eines ebenso viele Kohlenstoffatome enthaltenden Produktes von einer Condensation im gewöhnlichen Sinne des Worts nicht wohl die Rede sein kann: für derartige Körper war deshalb zuerst festzustellen, ob die Bildung von Perchlorbenzol unter Bedingungen, welche von den früher beobachteten nicht wesentlich abwichen, als Beweismittel für die Präexistenz des Benzolkerns dienen könne oder nicht. Der erste von mir in der Richtung angestellte Versuch hat nun diese Frage so unzweideutig verneinend entschieden, dass ich glaube, mir schon jetzt

¹⁾ F. Krafft und V. Merz, diese Ber. VIII, 1046, 1296.

unter Vorbehaltung weiterer derartiger Versuche die Mittheilung desselben erlauben zu dürfen.

Ein Körper mit sechs Kohlenstoffatomen, in welchem wohl Niemand die Existenz des Benzolkerns annehmen wird, ist das Hexan. Das Hexyljodid, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, wurde aus Mannit (Schmp. 166°) nach der von Hecht angegebenen Methode dargestellt. Durch wiederholtes Rectificiren im luftverdünnten Raume kann das mit Wasserdämpfen überdestillirte Rohprodukt leicht ganz rein und constant siedend erhalten werden: so lag z. B. der Siedepunkt unter 98^{mm} Druck bei 102° . Das Hexan unterscheidet sich, will man von Hypothesen absehen, vom Benzol wesentlich durch seinen Mehrgehalt von acht Wasserstoffatomen gelang es nun, diese bei der Perchlorirung des Hexans resp. Hexyljodids zugleich abzuspalten, etwa durch Anwendung zweckmässiger Temperaturgrade beim Erhitzen, so war die Bildung von Perchlorbenzol zu erwarten, falls dieselbe nicht an die Präexistenz des Benzolkerns in der erwähnten Körperklasse gebunden ist, wie die heutigen Ansichten es voraussetzen.

Das Hexyljodid wurde zur Perchlorirung in starkwandige Einschmelzröhren, die am offenen Ende gegen den Zutritt feuchter Luft geschützt waren, in Portionen von etwa 4 Gr. eingefüllt und unter Abkühlung ein nicht zu rascher, regelmässiger Chlorstrom eingeleitet, bis das Anfangs ausgeschiedene Jod vollständig mit Chlor gesättigt war und kein Entweichen von Salzsäure mehr stattfand. Hierauf wurde noch ein dem angewandten Hexyljodid nahezu gleiches Gewicht Jod hinzugefügt und ebenfalls in Dreifachchlorjod übergeführt. Zur Vollendung der Perchlorirung verfuhr ich dann ganz in der schon früher beschriebenen Weise, indem ich das in eine feine Capillaröffnung ausgezogene Rohr 4 bis 5 Mal einige Stunden erhitze, wobei das ausgeschiedene Jod nach dem Erkalten der Einschmelzröhre immer wieder mit Chlor gesättigt wurde. Um zuletzt sofort ein ganz reines Produkt zu erhalten, schien es zweckmässig auf eine höhere Temperatur oder wenigstens länger zu erhitzen, als nur zum Verbrauch des frisch eingeführten Chlors erforderlich gewesen wäre, um so möglichst viel Salzsäure aus dem vermuthlich zunächst gebildeten substituirten Hexan abzuspalten. Bei den bisher angestellten Versuchen wurden die Röhren successive auf gegen 150° , 200° , 220° , 240° erhitzt, in der Weise, dass die Temperatur immer nur zuletzt auf die betreffende Höhe gesteigert und dabei einige Zeit erhalten wurde. Es empfiehlt sich ferner, zuletzt noch einen halben Tag auf circa 240° zu erhitzen und dabei für die schliessliche Anwesenheit von etwas Einfachchlorjod Sorge zu tragen, welches andere namentlich bei allzu rasch gesteigertem Erhitzen unter starker Schwärzung der Substanz entstehende Produkte ganz in Lösung hält.

Beobachtet man einigermaßen die angegebenen Bedingungen, so hat der Röhreninhalt nach Beendigung des Versuchs genau dasselbe Aussehen, welches er beim gleichen Verfahren nach der Perchlorirung des Benzols oder Cymols zeigt; er besteht aus feinen, glänzenden, miteinander verfilzten Nadeln und einem schweren, dunklen Oele. Dieses letztere ist hauptsächlich Einfachchlorjod, und kann durch Abtropfenlassen leicht beseitigt werden. Die (abgesehen von den allerersten, nicht in obiger Weise durchgeführten Versuchen, welche eine schlechtere Ausbeute lieferten) in reichlicher Menge, meist mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Hexyljodide, entstandenen Krystallnadeln sind Perchlorbenzol, welches nach dem Waschen mit Natronlauge und Alkohol fast immer sofort bei 222.5° (uncorr.) schmilzt — genau wie ein durch Chlorirung von Benzol gewonnenes und gleichzeitig an demselben Thermometer erhitztes Präparat. Eine vergleichende Siedepunktebestimmung beider Substanzen ergab ebenfalls ganz übereinstimmend 309° (Barom. 742^{mm} , Therm. in Dampf bis 130°). Durch einmaliges Sublimiren oder durch Destilliren lässt sich das in beschriebener Weise aus Hexyljodid dargestellte Perchlorbenzol in völlig farblosen, stark glänzenden Nadeln ganz rein erhalten (gef. 74.59 pCt.; ber. für C_6Cl_2 74.68 pCt.). Aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt es in stark glänzenden, dünnen Prismen von oft beträchtlicher Länge, welche ganz den Habitus und die Löslichkeitsverhältnisse des gewöhnlichen Perchlorbenzols besitzen. An der Identität des aus Hexyljodid erhaltenen Körpers mit Perchlorbenzol kann demnach wohl kein Zweifel sein.

Der Mechanismus dieser Reaction wird wohl nur durch ein eingehendes Studium der Zwischenprodukte aufgeklärt werden können: zunächst verdient die Frage Beachtung, ob dabei eine intermediaire Spaltung stattfindet oder nicht. Unter den oft nur in geringer Menge entstandenen Nebenprodukten befand sich meistens CCl_4 , und wenig eines eigenthümlich riechenden, noch nicht näher untersuchten Körpers.

Bei dieser Gelegenheit mag noch kurz über einige Versuche berichtet werden, welche Hr. Pierre Chappuis und ich über Säuren der Fettreihe angestellt haben.

Die Ameisensäure zerfällt nach Angaben von Cloez bei Einwirkung von Chlor völlig in Kohlensäure und Salzsäure. In gleicher Weise wird die homologe Essigsäure durch Chlor in Kohlensäure und Perchlormethan gespalten. Erhitzt man nämlich Trichloressigsäure mit Dreifachchlorjod auf etwa 200° , so entweichen beim Oeffnen des Rohrs Kohlensäure und Salzsäure, und nach dem Behandeln des rückständigen Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge bleibt reines Perchlormethan zurück.

Ein analoges Verhalten zeigt auch die Propionsäure, welche neben Kohlensäure und Salzsäure unter gleichen Bedingungen Perchloraethan liefert. Perchlormethan war hier nicht nachzuweisen.

Aus der Isobuttersäure entsteht c. p. neben etwas Perchlormethan und Perchloraethan ein Körper, welcher bei 268 — 270° siedet und dabei die für das Perchlorpropan charakteristischen Zersetzungsercheinungen zeigt. Unterwirft man dies Produkt der bereits früher angegebenen Behandlung, so kann man das Perchlorpropan leicht rein erhalten.

Säuren von der Zusammensetzung der Heptylsäure und Suberinsäure stehen zum Hexan in ähnlichen Beziehungen, wie die Benzoesäure und Phtalsäure zum Benzol. Auf indirectem Wege, nach vorangegangener Abspaltung von Hexan (z. B. durch Behandlung mit Baryhydrat), kann man aus allen derartigen Körpern nach dem oben Mitgetheilten zweifelsohne Perchlorbenzol erhalten. Die zuletzt erwähnten Versuche lassen es indessen nicht unmöglich erscheinen, dasselbe auch in einer Operation durch Perchlorirung aus solchen Fettsubstanzen zu gewinnen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

286. F. Krafft und F. Becker: Ueber das Zerfallen des Naphtalintetrachlorids.

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

Auf die Trennung und Reindarstellung gleichzeitig entstehender metamerer Substitutionsprodukte hat man in manchen Fällen grosse Sorgfalt verwandt, dagegen fehlt es noch sehr an Erklärungsversuchen für den hierbei stattfindenden Vorgang. Von vornherein erscheint es möglich, dass das Nebeneinanderstehen solcher Körper unabhängig von einander verlaufenden Processen zuzuschreiben ist, es kann aber auch durch Spaltungen, welche ein und dasselbe zunächst entstandene Additionsprodukt in mehreren Richtungen erleidet, verursacht werden. Der von uns zunächst geprüfte Mechanismus der gleichzeitigen Bildung isomerer Dichlornaphtaline gehört in die zweite Kategorie.

Von den sechs isomeren Modifikationen des Dichlornaphtalins, welche schon Laurent auf die angedeutete Weise erhalten haben will, konnten Faust und Saame bei einer späteren Revision (Ann. Chem. Pharm. 160, 65 ff.) der Laurent'schen Versuche keines wiedergewinnen. Sie erhielten dagegen zwei wohl charakterisirte Isomere: ein bei 35—36° schmelzendes α Dichlornaphtalin und ein bei 68° schmelzendes β Dichlornaphtalin. Ueber die Bildung dieser Kör-

per geben sie an, dass „der Theil der ursprünglich gechlorten Naphtaline, der zwischen 280 und 285° siedet, ein Gemisch von α und β Dichlornaphtalin ist“, welches nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrte und aus dem sie durch geeignete Behandlung das β Dichlornaphtalin rein darstellten. Die bei 35—36° schmelzende Modification erhielten sie durch Zersetzung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge in reinem Zustande, wie aus dem constanten Schmelzpunkt des durch fractionirte Krystallisation zerlegten Präparates hervorgeht.

Um womöglich mehr Klarheit in die Entstehungsverhältnisse dieser beiden Isomeren zu bringen, haben wir uns zunächst Naphtalintetrachlorid in etwas grösserer Menge rein dargestellt. Die Zersetzung dieses Körpers durch alkoholische Kalilauge lieferte α Dichlornaphtalin (Schmp. 35—36°) genau in der von Faust und Saame beschriebenen Weise: eine andere Modification scheint bei Anwendung von überschüssigem Kalihydrat in irgend beträchtlicheren Mengen hierbei nicht zu entstehen.

Ein hiervon abweichendes Resultat erhielten wir jedoch, als wir Naphtalintetrachlorid für sich allein in kleinen Mengen (circa 1 Gr.) möglichst rasch zum lebhaften Sieden erhitzten und dieses kurze Zeit unter Rückfluss fortsetzten. Beim Erkalten erstarrte das Produkt schon weit oberhalb 35° so gut wie ganz zu einer langstrahligen, krystallinischen Masse, die scharf ausgepresst bei 62—64° schmolz und durch einmaliges Destilliren und Umkrystallisiren aus Weingeist das bei 68° schmelzende β Dichlornaphtalin in seidenglänzenden Nadeln völlig rein lieferte (Cl gef. 35.88 pCt., ber. für $C_{10}H_6Cl_2$ 36.04 pCt.). Der Siedepunkt lag bei 286—287°, während die α Modification bei 282.5—284° kochte (Barom. 740^{mm}, Therm. in Dampf bis 130°).

Ändert man die Bedingungen beim Zersetzen des Naphtalintetrachlorids in der Weise, dass man grössere Mengen desselben in einer Retorte zum mässigen Sieden bringt und es hierbei so lange erhält, als noch Chlorwasserstoffsäure entweicht, so bekommt man beim Abdestilliren ein bei 282—288° siedendes Oel, welches nur bei guter Abkühlung vollständig erstarrt. Das Produkt schmolz hierauf ganz allmählich von circa 35—60°, und verhielt sich genau wie das Gemenge, welches Faust und Saame in dem Theil der „ursprünglich gechlorten Naphtaline, der zwischen 280 und 285° siedet“, fanden. Trennt man nämlich den bei Sommertemperatur flüssig bleibenden Theil von den nach längerem Stehen in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystallen durch Absaugen, so kann man aus den letzteren durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist das β Dichlornaphtalin leicht rein gewinnen. Das in beträchtlicher Menge gebildete Oel besteht hauptsächlich aus α Dichlornaphtalin: man bekommt dieses bei 34—36° schmelzend, wenn man den von 282—284° siedenden Theil

durch Abkühlen zum Erstarren bringt und geringe, noch nicht untersuchte ölige Vereinigungen durch Abpressen entfernt.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass bei der Bildung der obengenannten Dichlornaphtaline die Substitution kein einfacher Process ist. Dieselben entstehen vielmehr, indem zunächst ein Additionsprodukt, das Naphtalintetrachlorid, gebildet wird, welches unter Saisäureabspaltung die Substitutionsprodukte liefert.

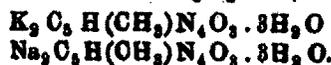
Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

287. H. B. Hill: Ueber die Aether der Harnsäure.

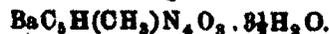
(Zweite Mittheilung.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

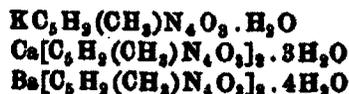
Ich habe bereits¹⁾ die Darstellung und die Eigenschaften der Methylharnsäure, sowie ihrer Zersetzungsprodukte bei Einwirkung von Salzsäure bei 170° beschrieben. Hr. O. R. Jackson hat in dem hiesigen Laboratorium einige Salze dieser Säure dargestellt. Alle untersuchten Salze sind leicht löslich in Wasser und wurden zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Alkohol zur Lösung der Säure in Kali- oder Natronlauge gesetzt, fällt die Salze



Aus einer Lösung in heissem Barytwasser krystallisiren beim Erkalten feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung



Ein ähnlich krystallisirendes Salz kann mittelst Calciumhydrat bereitet werden. Die Salze



werden durch Einwirkung der Säure auf die betreffenden Carbonate in der Siedehitze bereitet, und durch nachherige Fällung der so erhaltenen Lösungen mit Alkohol. Eine Lösung des Monobariumsalzes giebt mit Natriumsulfat $\text{NaC}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Zusatz von Alkohol; mässig concentrirte Lösungen der Alkalisalze gelatiniren beim Erkalten. Diese Salze beweisen zur Genüge, dass Methylharnsäure wie die Harnsäure selbst eine zweibasische Säure ist, eine jedenfalls bemerkenswerthe und theoretisch interessante Thatsache.

Zur Bestimmung der relativen Stellung der Methylgruppe schien es mir von besonderer Wichtigkeit zu sein, die Oxydation in alkali-

¹⁾ Diese Berichte IX, 370.

sober wie in saurer Lösung zu verfolgen und so ihre Beziehung zum Allantoin, zum Allozan oder zur Parabansäure aufzuklären.

Zur Oxydation der Methylharnsäure in alkalischer Lösung wurde Kaliumpermanganat nach der Methode von Claus und Emde angewandt.¹⁾ Die Lösung muss verdünnt sein, das Filtriren schnell geschehen und das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert werden. Ich fand es dann am geeignetsten, die Flüssigkeit schnell auf ein kleines Volumen einzudampfen. Nach 24 Stunden krystallisiert Methylallantoin aus. Nach einigen Krystallisationen ergab es bei der Verbrennung

	Gefunden.	Berechnet für $C_4H_6(CH_3)N_4O_2$.
C	34.39	34.39
H	5.18	4.65.

Die Ausbeute beträgt etwa 15 pCt. von der theoretischen Menge. Aus der Mutterlauge fällt Alkohol ein Kalisalz, wahrscheinlich der Methylallantoinensäure. In Anbetracht seiner wenig einladenden Eigenschaften wurde es nicht weiter untersucht.

Methylallantoin krystallisiert in klaren, monoklinen Prismen, die vollständig dem gewöhnlichen Allantoin gleichen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 225° . Wenn zu der heissen, concentrirten Lösung Silbernitrat und dann überschüssiges Ammoniak gesetzt wird, so fällt die Silberverbindung in Form kurzer Prismen nieder, leicht löslich in heissem Wasser, aber wenig in kaltem. Bei 100° getrocknet ergab sie bei der Analyse:

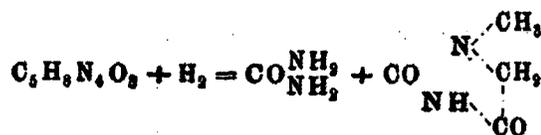
	Gefunden.	Berechnet für $AgC_4H_6(CH_3)N_4O_2$.
Ag	38.61	38.71.

Methylallantoin wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbad nach den Angaben von Baeyer²⁾ erhitzt, das freigewordene Jod wurde mit Schwefelwasserstoff reducirt und die Jodwasserstoffsäure mit Bleicarbonat entfernt. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen nach einiger Zeit klare Krystalle, die von der syrupartigen Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt durchsichtige Prismen bildeten, die, leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit Zinkchlorid keinen Niederschlag geben. Ihr Schmelzpunkt wurde bei $144 - 145^\circ$ gefunden. — Neubauer³⁾ giebt diese Eigenschaften und den Schmelzpunkt 145° für das Methylhydantoin an, wie er es aus Kreatinin durch Erhitzen mit Barytwasser erhielt. Die Reaction geht also in folgender Weise vor sich:

¹⁾ Diese Berichte VII, 236.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 117, S. 178; Bd. 130, S. 168.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 137, S. 288.



Einmal, als die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure länger fortgesetzt wurde, wurde eine in breiten, rhombischen Tafeln krystallisierende Substanz erhalten, die leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, mit einer alkoholischen Lösung von Zinkchlorid einen Niederschlag gab. Diese Krystalle schmolzen bei 105° und sublimirten leicht bei 100°. Sie waren offenbar Sarkosin, durch Zersetzung des Methylhydantoin's gebildet.

Bei Oxydation der Methylharnsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 wird eine Lösung erhalten, die bei Zusatz von Ammoniak eine tiefe Purpurfarbe giebt. Aus dieser Lösung war ich indess noch nicht im Stande, ein krystallisirtes Produkt zu isoliren. Bei schnellem Eindampfen wurde ein dicker Syrup erhalten, der indess auch nach langem Stehen im Vacuum über Aetskali nicht fest wurde. Alkohol löste diesen Syrup leicht auf, und die Lösung blieb bei Zusatz von Aether klar und hinterliess beim Eindampfen abermals einen Syrup. Die Versuche durch Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff krystallisirendes Alloxantin oder Dialursäure zu erhalten, blieben in gleichem Maasse erfolglos.

Die Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure nach Schlieper¹⁾ gab dasselbe Resultat. Diese Thatsache genügte, um zu beweisen, dass die Lösung kein gewöhnliches Alloxan enthielt. Ich versuchte daher, aus ihr auf dem gewöhnlichen Wege Salze der Methylalloxansäure zu erhalten, indess ich fand, dass diese Salze in Wasser leicht löslich waren und so unbeständig, dass die Zahlen, die ich aus wiederholten Analysen erhielt, sich den von Mesoxalsäure verlangten näherten. Der einzige Weg, der mit Erfolg zur Gewinnung eines beständigen Produkts führte, war der folgende. Methylharnsäure wird in eine möglichst kleine Quantität starker Salpetersäure eingetragen, der Ueberschuss der Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung von der Kohlensäure durch Stehenlassen im Vacuum befreit, sodann reichlich mit Alkohol verdünnt und filtrirt. Bei sorgfältigem Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein dicker, halbgelatinöser Niederschlag von methylalloxansaurem Kalium ab. Bei 100° getrocknet gab er bei der Analyse

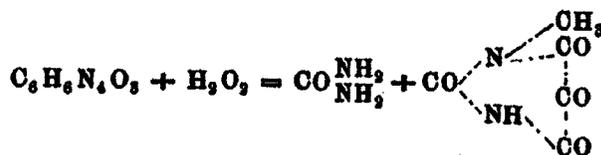
	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H(CH_2)N_2O_3Ca$.
Ca	18.61	18.69	18.87
N		13.68	13.21.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 55, S. 261.

Wenn zuerst das Ammoniak und dann der Alkohol zugesetzt wird, ist der Niederschlag mehr flockig, enthält dann aber $\text{Ca} = 20.88$, $\text{N} = 10.75$. Nach dem Trocknen ist das Calciumsalz nur wenig löslich in kaltem Wasser. Es wird aus dieser Lösung durch Alkohol wieder ausgefällt mit 20.46 pCt. Ca. Insofern als es der Hauptpunkt war, die Bildung von Methylalloxan nachzuweisen, behandelte ich das durch Ammoniak aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagene Calciumsalz mit einem Strom von Wasserdampf. Das Destillat enthielt Methylamin, gab deutlich Hofmann's Isocyanürreaction, und das aus ihm bereitete Platinsalz gab

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	41.76	41.61.

Zur weiteren Bestätigung gelang es mir gewöhnlichen Harnstoff als das zweite Produkt bei der Bildung von Methylalloxan zu isoliren. Nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat wurde der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen entfernt und das Chlorkalium mit absolutem Alkohol abgeschieden, die alkoholische Lösung gab zur Syrupdicke eingedampft bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure, salpetersauren Harnstoff in seiner charakteristischen Form, die daraus abgeschiedene freie Base schmolz bei $129-130^\circ$. Die Reaction lässt sich daher ausdrücken:



Während Methylalloxan in alkalischer Lösung so unbeständig erscheint, besitzt es in saurer Lösung eine merkwürdige Beständigkeit. Es kann längere Zeit mit starker Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat gekocht werden, bevor die rothe Färbung verschwindet. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwindet die rothe Farbe und die Lösung enthält Methylparabansäure. Die geeignetste Methode zur Darstellung dieser ist, die Methylharnsäure mit 5 bis 6 Theilen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. zu kochen, bis ein herausgenommener Tropfen nicht mehr durch Ammoniak gefärbt wird. Der Ueberschuss der Säure wird sodann im Wasserbad verjagt; der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Syrup zurück, der bald in durchscheinenden, concentrischen Prismen krystallisirt, diese werden zur Trockne abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 10—14 pCt. des theoretischen Betrages.

Diese Substanz ist ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Sie giebt keinen Niederschlag mit Calciumchlorid, nur nach Zusatz von Ammoniak entsteht in der Hitze ein Niederschlag. Silbernitrat fällt sie nur in concentrirten Lösungen. Sie schmilzt bei 149.5° und sublimirt leicht bei höherer Temperatur.

Bei 100° getrocknet gab sie bei der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechnet für $C_4N_2H_4O_2$.
C	37.48	37.50
H	4.04	3.13

Das mittelst Silbernitrat und nachherigen Zusatz von Ammoniak aus concentrirter Lösung bereitete Silbersalz fällt in Nadeln nieder. Diese sind löslich in heissem Wasser und aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in mikroskopischen, flachen, rhombischen Tafeln. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden und gab bei der Analyse

	Gefunden.	Berechnet für $AgC_4H_4N_2O_2$.
Ag	45.95	45.95

Es kann kein Zweifel sein, dass diese Substanz identisch ist mit derjenigen, welche Dessaignes¹⁾ aus Kreatinin durch Einwirkung von salpetriger Säure und Salzsäure erhielt, die später von Strecker²⁾ als Methylparabansäure erkannt wurde. Dessaignes giebt keinen Schmelzpunkt an, obwohl er sagt, dass sie schmilzt und sublimirt. Er beschreibt sie auch als nur etwas löslich in Aether.

Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylharnsäure noch beschäftigt, habe auch Dimethylharnsäure dargestellt und hoffe bald der Gesellschaft über ihre Derivate berichten zu können. Die Details dieser Untersuchung werden in den Proceedings of the American Academy erscheinen.

Harvard University, Cambridge, Mass., 21. Juni 1876.

288. O. Emmerling und A. Oppenheim: Die Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf Oxyvitinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verdünnte Salpetersäure bildet mit Oxyvitinsäure dieselbe Hydroxybenzoesäure, welche andere Oxydationsmittel mit derselben erzeugen³⁾. Auch concentrirte Salpetersäure liefert diese Substanz gemengt mit

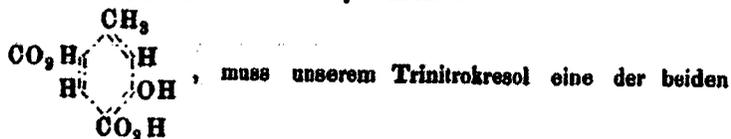
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 97, S. 348.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 118, S. 164.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 326.

einem Nitroprodukt, das sich durch eine weiche, halbflüssige Beschaffenheit der Untersuchung entzog. Rauchende Salpetersäure, zumal wenn sie mit Schwefelsäure gemengt wird, verwandelt die Oxyvitinsäure in Trinitrokresol, welches durch Eintragen in Wasser, Auflösen der ausgeschiedenen Masse in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wird. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fächerförmig verbundene, platte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 106° . Sein orangerotes Kaliumsals ist weit löslicher als das Pikrat. Diese Eigenschaft und der Schmelzpunkt zeigen nahe Uebereinstimmung mit dem von Liebermann und van Dorp angegebenen Eigenschaften des Trinitrokresols aus Nitrococconsäure¹⁾ (Schmelzpunkt 104°), ohne dass Identität mit demselben behauptet werden soll.

Hervorgegangen aus der Oxyvitinsäure



Stellung-Formeln



zukommen. Es erschien deshalb von Interesse, die gut charakterisirte Substanz in einige Derivate zu verwandeln.

Ihre hellgelbe alkoholische Lösung färbt sich mit Schwefelwasserstoff dunkelroth. Dieselbe ward eingedampft und mit Ammoniak aufgenommen, wobei Schwefel zurückblieb. Mit Schwefelsäure versetzt gab die Lösung eine gelbrothe krystallinische Masse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, stark glänzende, dünne, bernsteingelbe Nadeln von Dinitro-amidokresol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2$ lieferte. Nahe oberhalb des Schmelzpunktes 156° zersetzt sich diese Substanz. Sie löst sich in Alkalien, aber nicht in Säuren.

In Alkohol gelöst und mit salpetriger Säure behandelt liefert sie nach einiger Zeit goldgelbe Blättchen der entsprechenden Diazo-amidoverbindung

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_2\text{N}::\text{N}::\text{N}::\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$
Dinitro-diazo-amido-dinitro-kresol, welche sich gegen 160° unter heftiger Explosion zersetzt.

¹⁾ Ebend. IV, S. 655.

Chlor wirkt auf die wässrige oder alkoholische Lösung der Oxyvitinsäure oxydirend ein, indem wiederum Hydroxybenzoesäure entsteht. Um diese Einwirkung zu vermeiden, wurde nach Lösungsmitteln gesucht, welche unter dem Einflusse des Chlors nicht oxydirend wirken können. Da Chloroform wenig von der Säure löst, verfiel man auf Trichloressigsäure. Das Produkt der Chlorirung konnte jedoch jetzt nur als undefinirbare harzartige Masse gewonnen werden. Die Einwirkung des Broms auf Oxyvitinsäure verlief in ganz analoger Weise.

299. Dieselben: Ueber einen neuen Aether der Acetessigsäure und über Oxyvitinsäurebildung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. COLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Obgleich Natriumäthylat für die Bildung der Oxyvitinsäure als nothwendig gemeinsam mit Precht¹⁾ von Einem von uns dargethan und dasselbe als Natriumträger erkannt worden ist, welches einem Molekül Natriumacetessigäther, ein zweites Molekül Natrium zuführt, nachdem das erste durch Chloroform daraus entfernt worden ist, so blieb doch noch der directe Beweis dafür zu liefern übrig, dass das Aethyl selbst bei der Oxyvitinsäurebildung nicht verwendet wird.

Um diesen Beweis zu führen, nahmen wir zunächst Essigäther anderer Reihen in Untersuchung. Essigsaures Methyl, essigsaures Isobutyl und essigsaures Amyl mit Natrium und Chloroform behandelt lieferten uns sämmtlich Oxyvitinsäure und nicht höhere Homologe derselben, wie es hätte stattfinden müssen, wenn das Radikal des Alkoholats, welches bei der Reaction entsteht, in die Synthese der Säure eintritt.

Dennoch konnte diesem Beweise ein Einwurf gemacht werden. Dass bei der Einwirkung des Natriums auf Essigäther kein Wasserstoff frei wird, ist nämlich dadurch erklärt worden, dass eine Acetylgruppe in Oxäthyl verwandelt wird. Somit hätte auch bei der eben beschriebenen Synthese Natriumalkoholat anwesend sein können.

Da die Aethylgruppe des Acetessigäthers nicht so leicht in den Verdacht gerathen kann, bei der Synthese der Oxyvitinsäure mitzuwirken, wurde nunmehr reiner Acetessigäther mit Natrium behandelt, dann mit Natriumamylat und mit Chloroform versetzt und erhitzt. Das Reactionsprodukt mit Natron verseift und mit Salzsäure gefällt erwies

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 321 ff.

sich nach weiterer Reinigung wiederum als Oxyvitinsäure. Auch der letzte Zweifel ward endlich durch folgende Versuche beseitigt.

Es ward das bisher noch nicht beschriebene acetessigsäure Isobutyl aus essigsaurem Isobutyl in ähnlicher Weise dargestellt wie es früher für acetessigsäures Aethyl mitgetheilt worden ist¹⁾. Dasselbe ist eine wasserhelle, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.979 bei 0°, 0.932 bei 23°. Der Siedepunkt liegt zwischen 202° und 206°, vermuthlich bei 203°, und lässt sich deshalb nicht völlig genau bestimmen, weil bei jeder Destillation unter Bildung von Dehydracetsäure Zersetzung eintritt.

Dieser Aether löst Natrium lebhaft auf. Das Einwirkungsprodukt ward mit Natriumisobutylat C_4H_9ONa und mit Chloral gemengt. Das Produkt in angegebener Weise behandelt erwies sich durch Analyse (und Reactionen) als völlig reine Oxyvitinsäure. Unmöglich also, dass das Alkoholradikal (Isobutyl oder Aethyl) bei der Oxyvitinsäurebildung eine Rolle spielt. Auch für die Dehydracetsäurebildung ist beiläufig durch diese Versuche derselbe Beweis geliefert.

Während nun diese Untersuchung aufs Neue darthut, dass die Einwirkung von Natrium und Chloroform auf reinen Acetessigäther Oxyvitinsäure nicht liefert und weshalb dem so ist, müssen wir leider constatiren, dass die Hoffnung, aus ihm ohne Alkohol eine neue, gut definirte Substanz (eine dreibasische Säure) zu gewinnen, nicht in Erfüllung gegangen ist. Es entsteht hierdurch, wie sehr vielfach abgeänderte Versuche darthun, nur eine syrapartige Masse, welche weder durch Verseifung, oder Ueberführung in Salze, durch Destillation mit Wasserdämpfen oder für sich in einen für die Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnte. Durch einen leicht erklärbaren bedauerlichen Zufall war bei einem vorläufigen Versuch dem Reactionsprodukt früher essigsaures Natron beigemischt und ihm ein krystallinisches Aussehen ertheilt, und so Vermuthungen genährt worden, die sich später als Täuschungen ergaben. Auch wenn statt des Chloroforms Chloral oder Trichloressigäther oder Phenylchloroform auf reinen Natriumacetessigäther einwirken, ist das Resultat kein günstigeres. Phenylchloroform liefert auch mit dem Einwirkungsprodukt des Natriums auf Essigäther kein leicht fassbares Produkt.

¹⁾ Ebend. IX, S. 318 ff.

290. Dieselben: Oxydation des Acetessigäthers.

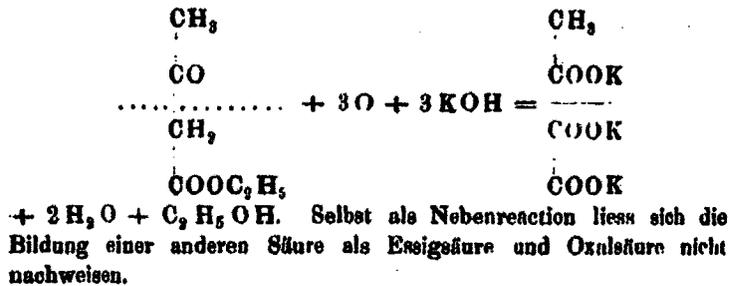
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bleibt bei vorsichtiger Oxydation das Molekül des Acetessigäthers erhalten, so müssen sich interessante neue Säuren als Resultat ergeben.

Eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 100) ward bei gelinder Temperatur durch den Aether entfärbt, der dabei gelöst wird.

Die vom Manganoxyd getrennte eingedampfte Lösung liess durch die gewöhnlichen Reactionen Essigsäure erkennen. Chlorcalcium erzeugte einen reichlichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der durch Analyse als reines Oxalat erkannt ward.

Die Oxydation bewirkt also eine Trennung des Moleküls nach dem Schema:



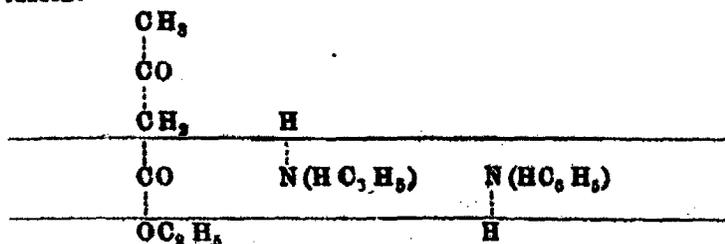
291. A. Oppenheim und H. Precht: Einwirkung von Anilin auf Acetessigäther.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCLXXXIX; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da von der Acetessigsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ bisher nur Aether erkannt, die Säure selbst und andere Derivate aber unbekannt geblieben sind, so liessen wir auf ihren Aethyläther Anilin in der Absicht einwirken, ein Anilid zu gewinnen.

Bei kurzem Erhitzen findet bereits eine Einwirkung statt. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins durch Destillation bleibt ein reichlicher brauner krystallinischer Rückstand, der in Wasser unlöslich, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aceton oder Essigäther in weissen Nadeln rein erhalten wird. Der Schmelzpunkt 235° und das Auftreten des stechenden Geruchs von Phenylcyanat, beim Erhitzen der Substanz wies darauf hin, dass dieser Körper Diphenylharnstoff

$\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ sein möchte. Wirklich ergab die Analyse, dass das Reaktionsprodukt nichts anderes als der genannte Körper im Zustande völliger Reinheit ist. Es hatte also unter Einwirkung zweier Moleküle Anilin auf ein Molekül des Acetessigsäthers, unter Bildung von Aceton und Alkohol eine Spaltung im Sinne des folgenden Schemas stattgefunden:



Weitere Versuche werden ergeben, ob eine passende Abänderung der Methode das gesuchte Amid zu liefern vermag. Die Vermuthung, dass analog dem eben beschriebenen Vorgange alkoholisches Ammoniak mit dem Aether Harnstoff liefern werde, hat sich nicht bestätigt. Der Versuch nahm vielmehr einen unerwarteten Verlauf, welcher nach völliger Klarlegung den Gegenstand einer ferneren Mittheilung bilden soll.

292. Dieselben: Ueber Derivate der Dehydracetsäure.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium COXC; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem die früher beschriebenen Reactionen der Dehydracetsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ mit Alkalien und alkalischen Erden ¹⁾ uns genöthigt hatten, zunächst darauf zu verzichten, ihre Natur durch einfache Abspaltung von Kohlensäure zu erforschen, und nachdem auch Erhitzen mit Zinkstaub, wobei fast vollständige Verkohlung eintritt, dem Ziele nicht näher geführt hatte, mussten wir uns entschliessen, auf dem langwierigeren Wege der Darstellung ihrer Derivate, die vollständigere Kenntniss dieser Säure zu erstreben.

Zunächst erschien die Darstellung ihres Chlorids von Wichtigkeit. Hierzu fanden wir die Wirkung des Dreifach-Chlorphosphors im offenen Gefässe nicht ausreichend, offenbar, weil bei der Siedetemperatur desselben noch keine Einwirkung stattfindet. Am vorthellhaftesten erwies es sich die Dehydracetsäure in Phosphorxychlorid zu lösen, zu erwärmen, wobei keine Salzsäure entweicht, und Phosphorpentachlorid

¹⁾ Diese Ber. IX, 8. 328.

bis zur Beendigung der lebhaften Reaction einzutragen. Hierbei ergab sich, dass auf ein Molekül der Säure zwei Moleküle PCl_5 in Wirkung treten. Das Reactionsprodukt ward in Wasser gegossen, wobei ein stark gefärbtes Harz zurückblieb, welches sich bei Destillationsversuchen unter Salzsäureentwicklung zersetzt. Verdünnte Natronlauge entzieht ihm die färbende Verbindung und hinterlässt eine kleine Menge krystallinischer Substanz, die aus Alkohol in der Form schwach rötlich-gefärbter Nadeln gewonnen werden kann.

Die Analyse erwies sie als Dehydracetylchlorid $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, d. h. als Dehydracetsäure, in welcher zwei OHgruppen durch Cl vertreten sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 101° . Nicht unzersetzt destillierbar, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig wird sie durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure zurückverwandelt. Mehr Sauerstoff in ihr durch Chlor zu ersetzen ist nicht gelungen.

Dieses Resultat, zusammengehalten mit der nachgewiesenen einbasischen Natur der Dehydracetsäure, zwingt dazu in derselben eine Carboxylgruppe und eine einzige Hydroxylgruppe anzunehmen. Ihr viertes Sauerstoffatom muss demnach ganz an Kohlenstoff gebunden sein.

Aus dem krystallinischen Aethyläther der Säure $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl, schmelzend bei $91^\circ.6$, nur um $0^\circ.8$ höher als der Methyläther) ward durch Eindampfen seiner Lösung in alkoholischem Ammoniak das Amid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2$ bereitet. Es ergab sich jedoch, dass mit grösserer Leichtigkeit das Amid durch Eindampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in wässrigem Ammoniak in zu Kugeln vereinten Krystallnadeln erhalten wird. Dasselbe schmilzt bei $208^\circ.5$, ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, obgleich die wässrige Lösung erst stundenlang nach dem Erkalten zu kugelförmigen Krystalldrusen erstarrt. Das Amid ist ohne Ammoniakentwicklung sublimierbar und fängt schon bei 130° an sich zu verflüchtigen.

Bei starkem Erhitzen zersetzt wässriges Ammoniak Dehydracetsäure in derselben Weise, wie es für die fixen Alkalien a. a. O. beschrieben ist.

Dehydracetanilid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht beim Erwärmen der Säure mit einem Ueberschuss von Anilin und Entfernung des letzteren durch vorsichtigen Zusatz von Säuren. Es bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 115° , die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und beim Erhitzen für sich zersetzt werden. In verdünnter Salzsäure ist es löslich und giebt mit Platinchlorid ein sehr zersetzliches Doppelsalz. Erwärmen mit concentrirter Salzsäure setzt unter Bildung von Anilinchlorhydrat Dehydracetsäure frei.

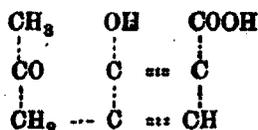
Monochlordehydracetsäure $C_2H_3ClO_2$ erhält man durch halbstündiges Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform als feinkristallisierte, in Alkohol lösliche, bei 93° schmelzende Nadeln. Die Ausbeute ist unbefriedigend. Bei längerem, etwa sechsstündigem Einleiten von Chlor und Verdunsten des Chloroforms blieb eine Flüssigkeit zurück, welche noch nicht näher untersucht ist.

Monobromdehydracetsäure $C_2H_3BrO_2$ entsteht durch Erwärmen der Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform mit Brom auf $30-40^\circ$. Sie bildet gelbliche Kristallkörner, die bei 134° schmelzen. Auch bei ihrer Darstellung tritt reichliche Verharzung ein.

Besondere Sorgfalt wurde auf das Studium der Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf Dehydracetsäure verwandt. Jodwasserstoffsäure verharzt die letztere. Dagegen liefert Zink und Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung derselben gefügt, eine neue wasserstoffreichere Säure, die durch vorsichtiges Verdunsten des Alkohols und Ausziehen mit Aether gewonnen wird.

Wir wollen von dieser aus Alkohol in zu Blätter vereinigten mikroskopischen Nadeln krystallisierenden Säure, welche in Wasser löslicher ist als die ursprüngliche Substanz, die keine Eisenreaction giebt und die bei etwa 187° schmilzt, heute nur die eine Thatsache anführen: dass sie nicht ein einfaches Wasserstoffadditionsprodukt ist, sondern dass bei ihrer Bildung Sauerstoff aus der Dehydracetsäure abgespalten wird. Wir hoffen über ihre Natur sowie über Oxydationsversuche der Dehydracetsäure bald weitere Nachrichten geben zu können.

Versuchen wir auf Grundlage der bis jetzt gewonnenen Thatsachen ein Bild von der molekularen Anordnung der Dehydracetsäure zu gewinnen, so sind dabei in Betracht zu ziehen: 1) ihre Monobasicität, 2) das Vorhandensein in ihr von zwei Hydroxylgruppen, 3) ihre gesättigte Natur, die durch ihr Verhalten gegen Halogene und Wasserstoff bewiesen wird und die nur durch mehrfache Kohlenstoffbindungen erklärt werden kann, 4) ihr leichtes Zerfallen in Aceton und Essigsäure bei Einwirkung von Alkalien. Diese Eigenschaften finden Ausdruck in einer Formel, wie die folgende:

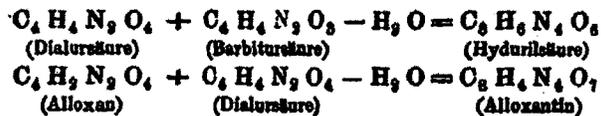


welche überdies die 6 Kohlenstoffatome der beiden unteren Reihen in solche Beziehung zu einander setzt, dass ihre Umsetzung in eine aro-

matische orcinartige Verbindung als möglich erscheint. Selbstverständlich fehlt dieser Formel noch die synthetische Begründung, und sie kann für nichts anderes angesehen werden, als für einen ungefähren vorläufigen Ausdruck der bisher gewonnenen Anschauungen.

293. John Murdoch und Oscar Doebner: Ueber Hydurilsäure.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXXCI; vorgelesen in der Sitzung
von Hrn. Hofmann.)

Unter dem Namen Hydurilsäure hat zuerst Schlieper¹⁾ ein bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure neben Alloxan entstehendes Oxydationsprodukt beschrieben. Baeyer²⁾ fand später im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dass dieselbe Säure oder vielmehr ihr saures Ammoniak Salz sich beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150° neben Ameisensäure und Kohlensäure bildet, und dass dies eine geeignetere Darstellungsmethode ist. Er stellte zuerst ihre empirische Zusammensetzung $C_8H_8N_4O_6$ fest und untersuchte in eingehender Weise ihre Derivate. Baeyer wies darauf hin, dass die Hydurilsäure in derselben Beziehung zur Dialursäure und Barbitursäure steht, wie das Alloxantin zum Alloxan und der Dialursäure, nämlich:



Versuche, die das Alloxantin zum Ausgangspunkte hatten, führten zu der Beobachtung, dass die Hydurilsäure sich mit Leichtigkeit sowohl aus Alloxantin wie aus Alloxan bildet, und dass ihre Bildung aus Alloxantin bei weitem die einfachste Darstellungsmethode der Säure ist.

Das Alloxantin wurde in bekannter Weise dargestellt. Harnsäure wurde in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung allmählig eingetragen, nach 24stündigem Stehen das abgeschiedene Alloxan abfiltrirt, durch Abpressen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Salpetersäure befreit, sodann direct in Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gebildete Alloxantin wurde sodann durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.

Wird lufttrockenes Alloxantin für sich in einem zugeschmolzenen Rohr einige Stunden (3—4) auf 170° erhitzt, so zeigt sich beim

¹⁾ Schlieper. Ann. Chem. Pharm. LVI, 1.

²⁾ Baeyer ibid. CXIX, 179, CXXVII, 1, 199, CXXXI, 29.

öffnen ein starker Druck, es entweichen Ströme von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und das Alloxantin ist in das Ammoniaksalz der Hydriilsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure.

Das durch Erhitzen des Alloxantins erhaltene Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, die Lösung, mit Salzsäure angesäuert, fractionirt eingedampft. Die sich abscheidenden ersten Krystallisationen bestanden sämtlich aus charakteristischen, dünnen Prismen einer schwer löslichen Säure, die sich zunächst durch ihre Eigenschaft, in Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbe zu geben, als Hydriilsäure zu erkennen gab. Verschiedene Analysen der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Säure gaben indess ganz abweichende Zahlen. Die nähere Prüfung zeigte, dass die Säure, obwohl mehrmals umkrystallisirt, immer noch Ammoniak hartnäckig zurückhielt. Dasselbe Verhalten beobachtete auch Baeyer; nach der von ihm angegebenen Methode, durch Eintragen in einen Ueberschuss concentrirter Salzsäure, wiederholtes Auswaschen mit Salzsäure und schliessliches Krystallisiren aus Wasser wurde die Säure rein erhalten.

Die Analyse der bei 150° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

Theorie für $C_8H_4N_4O_6$.	Versuch.
C = 37.8	38.0
H = 2.4	2.6
N = 22.0	22.1
O = 17.8	—
100.0	

Das zur weiteren Charakterisirung der Säure dargestellte Bariumsalz ergab, bei 150° getrocknet, folgende Zahlen:

Theorie für $C_8H_4N_4O_6Ba + 2H_2O$.	Versuch		
	I.	II.	III.
Ba = 33.6	33.65	33.43	33.54.

Aus der weiter eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten grosse farblose Prismen von Oxalsäure ab. Weitere Produkte der Reaction waren nicht nachzuweisen.

Zur Prüfung der bei dieser Zersetzung auftretenden Gase wurde in einem zweiten Versuch Alloxantin in einem offenen Apparate auf 170° erhitzt und die Gase aufgefangen. Durch Kalilauge wurden $\frac{2}{3}$ des Gasgemisches (Kohlensäure) absorbirt, der nicht absorbirte Theil ($\frac{1}{3}$) erwies sich als Kohlenoxyd.

Der Process der Zersetzung des Alloxantins durch Erhitzung findet demnach in folgender Gleichung seinen Ausdruck:



Es entspricht dieser Reaction eine Ausbeute an Hydurilsäure von 40 pCt., die auch in der That der Versuch ergab.

Mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Darstellung der Dialursäure durch weitere Reduction des Alloxantins eine ziemlich umständliche ist, dürfte wohl ohne Zweifel diese Bereitung der Hydurilsäure aus Alloxantin direct bei weitem die zweckmässigste sein.

Wird Alloxantin anstatt im abgeschlossenen Raume bei freiem Luftzutritt auf 170° erhitzt, so geht es ebenfalls in Hydurilsäure über; das zur Reaction nothwendige Krystallwasser entweicht demnach noch nicht bei der Temperatur, welche die Umwandlung in Hydurilsäure bewirkt. Die übrigen Produkte der Reaction sind in diesem Falle die den gegebenen Bedingungen entsprechenden. Anstatt der Oxalsäure treten deren Zersetzungsprodukte, Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, das Ammoniak entweicht zum grössten Theil und es bleibt die Hydurilsäure wesentlich als solche zurück, namentlich bei längerer Dauer des Erhitzens.

Wird Alloxantin mit einem Ueberschuss von Wasser auf dieselbe Temperatur erhitzt, so kommt die Bildung der Hydurilsäure nicht zu Stande, indem diese selbst beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 170° sich zersetzt. In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Alloxan beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Parabansäure in Alloxantin übergeht, liess sich *a priori* vermuthen, dass auch das Alloxan der Umwandlung in Hydurilsäure fähig sei. Der Versuch bestätigte in der That diese Voraussetzung.

Wird lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes Alloxan in einem verschlossenen Rohr auf 170° einige Stunden erhitzt, so liefert es dieselben Zersetzungsprodukte wie das Alloxantin, nämlich die Ammoniaksalze der Hydurilsäure und Oxalsäure, sowie Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Dass das Krystallwasser ein zu diesem Verlaufe der Reaction nothwendiges Agens ist, geht mit Evidenz aus der Thatsache hervor, dass Alloxan frei von Krystallwasser, wie es direct aus Harnsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhalten wird, auf dieselbe Temperatur im verschlossenen Rohre erhitzt, keine Hydurilsäure liefert.

Auch wenn das aus Wasser krystallisirte Alloxan bei Luftzutritt auf 170° erhitzt wird, bildet sich nicht Hydurilsäure, indem das Krystallwasser schon vorher entweicht, also ein wesentlicher Unterschied von Alloxantin.

Die Bildung der Hydurilsäure aus krystallisirtem Alloxan ist offenbar das Produkt einer complicirter verlaufenden Reaction.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase des Processes eine Umwandlung des Alloxans in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure erfolgt, und dass ersteres schon im Moment seines

Entstehens unter Mitwirkung des Wassers dem Uebergang in Hydurilsäure unterliegt, während auch die Parabansäure ihrerseits in Gestalt ihrer Zersetzungsprodukte auftritt. Zur Bestätigung dieser Auffassung unternommene Versuche, den Punkt des Uebergangs in Alloxantin zu fixiren, hatten einen negativen Erfolg.

Ihren einfachsten Ausdruck findet die Zersetzung in der Gleichung:

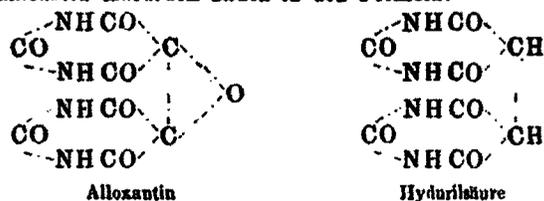
$$6 \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 10 \text{CO}_2 + 4 \text{CO} + 8 \text{NH}_3.$$

Die procentische Ausbeute an Hydurilsäure aus Alloxan ist demnach eine geringere wie aus Alloxantin.

Die Hydurilsäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ ist ihrer empirischen Zusammensetzung nach als ein Reductionsprodukt des Alloxans und Alloxantins aufzufassen. Dass sie bei der Oxydation mit Salpetersäure Alloxan liefert, wurde bereits von Baeyer gezeigt. Durch die vorliegenden Versuche ist nun direct die Bildung aus Alloxan und Alloxantin mittelst eines eigenthümlichen Reductionsprocesses bewerkstelligt. Die Reduction des Alloxantins zu Hydurilsäure geht hier nach demselben Princip vor sich, nach welchem die Bildung von Alloxantin aus Alloxan beim Kochen der wässrigen Lösung desselben erfolgt, indem von zwei Molekülen das eine Sauerstoff abgibt, welcher in Form von Kohlensäure unter Zersetzung des zweiten Moleküls auftritt.

Nachdem diese eigenthümliche Reaction zu einer leichten Darstellungsweise der Hydurilsäure aus Alloxantin geführt hatte, schien es von nicht geringem theoretischen Interesse zu sein, eine Bildung der Hydurilsäure aus Alloxantin durch Einwirkung eines directen Reductionsmittels zu bewerkstelligen. In der That gelang es, nach mehrstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende wässrige Lösung von Alloxantin neben den sonstigen Reductionsprodukten (namentlich Dialursäure) qualitativ mittelst der charakteristischen Eisenreaction deutlich die Bildung von Hydurilsäure nachzuweisen.

Zur Feststellung der Constitution der Hydurilsäure, dieses vor den übrigen Harnsäurederivaten durch seinen hohen Grad der Beständigkeit ausgezeichneten Körpers, fehlen zur Zeit noch die genügenden Thatsachen, indess würden ihre Beziehungen zum Alloxan und Alloxantin einerseits, zur Dialursäure und Barbitursäure andererseits wohl ihren einfachsten Ausdruck finden in den Formeln:



294. H. Wichelhaus: Ueber die Synthese des Indigoblau.

(Mithellung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren veröffentlichten die HH. Engler und Emmerling¹⁾ ihre Arbeit über die synthetische Herstellung des Indigoblau und versprochen, auch die analytischen Belege für die Uebereinstimmung ihres Produktes mit dem Indigoblau des Handels zu liefern. Da jedoch seit dieser Zeit weder eine Bestätigung, noch ein Widerruf der für Technik und Wissenschaft in gleichem Maasse interessanten Angaben erfolgt ist, so habe ich die Arbeit wiederholt und theile die Beobachtungen mit, indem ich der mir dabei von Hrn. Zierold geleisteten Hülfe dankend erwähne.

Um zunächst das Methylphenylaceton, welches als Ausgangspunkt bei der Arbeit diente, zu erhalten, wurden²⁾ 100 Theile benzoesaurer Kalk mit 56 Theilen essigsauerm Kalk destillirt und aus 600 Gr. des Gemenges 255 Gr. des bei 198° siedenden, bei 14° erstarrenden Ketons erhalten. Um dann hieraus das flüssige Nitroprodukt zu erhalten, wurde, nachdem einige abweichende Versuche nicht zum Ziele geführt hatten, genau nach der Vorschrift, welche die HH. Engler und Emmerling angegeben, verfahren und ein Produkt erhalten, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen lieferte:

Theorie für $C_8H_7NO_2$.	Versuch.
58,18 pCt. C.	58,14 pCt. C.
4,24 pCt. H.	4,73 pCt. H.

Die Reduction dieses Nitrokörpers wurde ebenfalls nach der in der Abhandlung angegebenen Vorschrift ausgeführt und in den einzelnen Sublimationsröhren ein dunkles Sublimat mit bläulichem Schein erhalten. Ein grosser Theil der Sublimate wurde mit Chloroform, worin Indigo in der Wärme leicht löslich ist, ausgezogen, ohne irgend Etwas zu liefern. Dann wurden 150 Röhren genau nach Vorschrift fertig gemacht und schliesslich zur Küpe angesetzt, doch liess sich auch nicht die geringste Färbung beobachten. Um dann einen Aufschluss über die Natur des Sublimats zu erhalten, wurde dasselbe aus 20 Röhren mit Salzsäure herausgebracht. Darin löste sich Alles voll-

¹⁾ Diese Berichte III, 886.

²⁾ Es mag hier der rechte Ort sein, um eine bequeme Methode zur Herstellung von Ketonen anzuführen. Vor kurzer Zeit veröffentlichte Hr. R. Gnehm (diese Berichte IX, 886) die Beschreibung einer von Hrn. E. ter Meer konstruirten Retorte aus Kupfer für diese Zwecke. Seit Jahren werden in dem hiesigen technologischen Institut Ketone durch Destilliren der betreffenden Salzgemeinge in eisernen Röhren von $\frac{1}{2}$ Meter Länge und 4 Centim. lichter Weite, welche an dem einen Ende verschlossen, an dem andern mit Kork und Abflussrohr versehen sind, mit den besten Resultaten dargestellt.

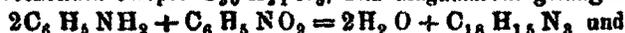
ständig unter Wasserstoffentwicklung auf. In der Lösung waren enthalten Cadmium, als stete Verunreinigung des Zinks, und Zink selbst.

Hiernach bleibt als einzige Abweichung dieser Arbeit von der ursprünglichen die bestehen, dass die HH. Engler und Emmerling angeben, 300 Röhren hergestellt zu haben, während mir die Sache bei 150 erfolglos erschienen ist. Ich würde mit dem grössten Interesse auch die höhere Zahl in Angriff nehmen, wenn die Herren von Neuem bewiesen, dass man dann den Zweck erreicht; sonst aber halte ich die Mittheilung, dass man Indigo künstlich herstellen könne, hierdurch für widerlegt.

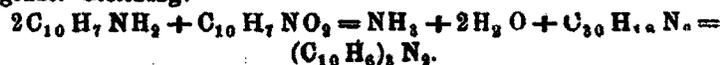
295. M. Salsmann und H. Wichelhaus: Ueber Trinaphtyldiamin.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Univ. Berlin, vorgelegt in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von Hrn. v. Dechend und dem Einen von uns mitgetheilt, dass durch gemässigte Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}N_3$, identisch mit Hofmann's Azodiphenylblau erhaltlich sei und dass dann weiter unter Ammoniakaustritt Triphenyldiamin entstehe. Es war nun von Interesse zu versuchen, ob diese Reaction in der Naphtalinreihe ebenso verlief, man musste alsdann zunächst zu dem entsprechenden Körper $C_{30}H_{21}N_3$, dem Magdalaroth gelangen:



In der That aber gelingt es hier nicht, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, den gleichzeitigen Austritt von Ammoniak zu verhindern; vielmehr verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



Am besten verfährt man um den Körper $C_{30}H_{19}N_3$, das Trinaphtyldiamin, zu gewinnen, wenn man je 1 Mol. Naphtylamin, salzsaures Naphtylamin und Nitronaphtalin im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 190—220° erhitet. Der Salmiakaustritt erfolgt unter diesen Bedingungen fast quantitativ (verlangt 10,68 pCt; gef. 9,7 und 9,6 pCt NH_4Cl) und man erhält wenig Nebenprodukte. Im Rohr findet sich ein fester, mit Salmiakkrystallen durchsetzter, violett-schwarzer Lack und etwas Wasser.

Der zerkleinerte Lack wurde mit heissem Wasser behandelt, um den Salmiak auszu ziehen und nach Zusatz von Kalilauge überhitzteten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1618.

Wasserdämpfen ausgesetzt um kleine, der Reaction entgangene Mengen von Naphtylamin und Nitronaphtalin zu entfernen. Man löst dann in heissem Alkohol und fällt mit Wasser die Base.

Zur Analyse wurde dieselbe noch in Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet. Die so gereinigte, bei 100° getrocknete Substanz enthält 1 Mol. Wasser und gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O$.	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
C 84.90	84.49	84.75	84.69	—
H 4.71	5.01	4.90	5.12	—
N 6.60	—	—	—	7.02
O 8.79	—	—	—	—

Bei 120—125° verliert die Base langsam das 1 Mol. Wasser.

H_2O Ber. 4.24. Gef. 3.98.

Nachher wurden bei der Verbrennung, die übrigens der schweren Verbrennlichkeit wegen immer im Sauerstoffstrom ausgeführt werden musste, folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2$.	Gefunden.
C 88.66	88.25
H 4.43	4.85
N 6.89	—

Man kann das Trinaphtylendiamin auch in offenen Gefässen im Oelbade darstellen und beginnt die Reaction auf Zusatz einer Spur von Eisenchlorid schon bei 150°.

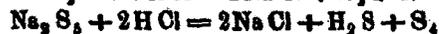
Die Base stellt ein amorphes, blauschwarzes Pulver dar, welches, unlöslich in Wasser und Aether, sich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol mit rother Farbe löst. Auf 180° an der Luft erhitzt, beginnt es sich zu zersetzen. Alle Versuche in das fertige Trinaphtylendiamin Ammoniak einzuführen, um auf diese Weise vielleicht zum Naphtaliorosa zu gelangen, blieben erfolglos, ebenso wie andererseits die letztere Base nicht ohne Zerstörung zur Ammoniakabgabe gebracht werden konnte. Das salzsaure Salz des Triphenylendiamins wurde bereitet durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Base, Verdunstenlassen des Chloroforms und Waschen des Produktes mit heissem Wasser zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure. Bei 100° getrocknet enthielt es 6.43 pCt. N und 8.45 und 8.3 pCt. Cl. die Theorie erfordert 6.32 pCt. N und 8.02 pCt. Cl. Es ist ein violettes, amorphes Pulver, leichter und mit schönerer Farbe als die Base in denselben Lösungsmitteln löslich. Beim Färben liefert das Salz wie die Base rothviolette Töne, denen jedoch eine besondere Schönheit nicht beiwohnt.

296. Jul. Philipp: Ueber Ultramarin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sich grünes und blaues Ultramarin gegen Säuren verschieden verhalten während bei der Zersetzung des grünen Ultramarins durch Salzsäure ein grosser Theil des Schwefels (bei dem Ultramarin der früheren Fabrikation oft die ganze Menge) in Form von Schwefelwasserstoff entweicht, der übrige kleinere Theil sich als solcher ausscheidet und der Kieselsäure beigemengt bleibt, entwickelt sich bei der Zersetzung des blauen Ultramarins nur wenig Schwefelwasserstoff und der grösste Theil des Schwefels bleibt als solcher zurück. Ausserdem finden sich in der Lösung, welche bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren resultirt, noch kleine Mengen von Schwefelsäure, während die Lösung des grünen Ultramarins frei davon ist, oder jedenfalls nur unbedeutende Spuren enthält. Auf diese verschiedenen Formen, in welchen der Schwefel zur Abscheidung gelangt ist, seitjeher die Aufmerksamkeit gerichtet gewesen: man hat die einzelnen Mengen des Schwefels bei den Analysen bestimmt und als Sa (Schwefel, welcher als Schwefelwasserstoff entweicht) Sb (Schwefel, welcher sich als solcher ausscheidet) und Sc (Schwefel in der gebildeten Schwefelsäure) unterschieden.

Das Verhalten der beiden Ultramarinsorten hat nun zu verschiedenen Deutungen Veranlassung gegeben. Fast alle früheren Bearbeiter des Ultramarins gingen von der Ansicht aus, dass in demselben ein Aluminium-Natrium-Silicat, verbunden mit einer Schwefelverbindung des Natriums enthalten sei; nur vereinzelt und mehr beiläufig findet sich die Ansicht erwähnt, dass der Schwefel mit Aluminium oder Silicium verbunden sein könne. Einzelne Chemiker wie Brennin¹⁾, Gentele²⁾ und Bockmann³⁾ nehmen an, dass im blauen Ultramarin ein Polysulfuret des Natriums (etwa Na_2S_2), im grünen dagegen Einfachschwefelnatrium enthalten sei. Die Gleichungen:



würden alsdann das verschiedene Verhalten der beiden Ultramarine erklären. Dieser Ansicht trat jedoch bald eine andere gegenüber. Stolzel⁴⁾, Ritter⁵⁾, Wilkens⁶⁾ behaupteten, dass das blaue Ultramarin neben Schwefelnatrium noch polythionsaures Natrium (besonders unterschwefligsaures Natrium) enthalte und erklärten die Abscheidung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 295.

²⁾ Dissl. pol. J. CXL, 238.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 212.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 86.

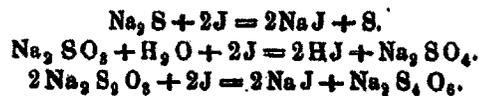
⁵⁾ Chem. Centralbl. 1860, 705.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. XCIX, 21.

des Schwefels durch die gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure.

Ein grosser Theil der über Ultramarin publicirten Arbeiten beschäftigt sich mit der Frage, ob das Ultramarin Sauerstoffverbindungen des Schwefels enthalte oder nicht. Nach verschiedenen Versuchen, diese Frage durch Zersetzung des Ultramarins bei Gegenwart von Metallsalzen, welche den Schwefelwasserstoff zurückhalten, zur Entscheidung zu bringen, gelang es zuerst Schützenberger¹⁾ durch einen einfachen Versuch, die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen des Schwefels mit Sicherheit nachzuweisen. Derselbe erhitzte Ultramarin in einem Kohlensäurestrom mit Salzsäure und leitete die sich entwickelnden Gase in Wasser, dasselbe trübte sich durch Ausscheidung von Schwefel, wodurch bewiesen war, dass sich neben H_2S gleichzeitig SO_2 entwickelt hatte.

R. Hoffmann²⁾ ging einen Schritt weiter, indem er die Menge der im Ultramarin enthaltenen schwefligen und unterschwefligen Säure zu bestimmen versuchte. Nimmt man die Zersetzung des Ultramarins bei Gegenwart von Jodlösungen vor, so müssen die Schwefelverbindungen in folgender Weise auf das Jod einwirken:



Durch geschickte Benutzung dieser 3 Reactionen gelang es ihm zunächst nachzuweisen, dass bei der Zersetzung des Ultramarins schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure auftreten und die Mengen derselben zu bestimmen. Diese Untersuchung hat nur ergeben, dass der Gehalt des blauen Ultramarins an Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich für dasselbe zum Unterschiede vom grünen Ultramarin ist, jedoch nur so gering, dass die Frage gestellt werden muss, ob diese Körper wirklich zur Constitution des Ultramarins gehören oder nicht vielmehr einem secundären Prozesse, einer theilweisen Verbrennung des Ultramarins, ihre Entstehung verdanken.

Die früher allein bekannte Methode der Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues bestand darin, dass das grüne Ultramarin mit Schwefel bei Luftzutritt erhitzt wurde. In neuerer Zeit ist es gelungen, die Fabrikation des Ultramarins so zu leiten, dass zu dieser Umwandlung kein Schwefelzusatz erforderlich ist, dass dieselbe vielmehr schon durch einen einfachen Oxydationsprocess von Statten geht. R. Hoffmann hat auch diesem Umwandlungsprocess seine Aufmerksam-

¹⁾ Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXXV, 406.

²⁾ Reib. Hoffmanns, Notizen über Ultramarin, als Manuscript gedruckt für die Jury. der Weltausstellung zu Wien. Jahresberichte 1873.

keit geschenkt; er untersuchte sowohl das grüne, wie das aus demselben entstandene blaue Ultramarin und gelangte hierbei zu einem Resultat, welches erheblich von dem früheren Untersuchungen abweicht. Er fand nämlich, dass beim Uebergange von Grün in Blau nur sehr kleine Mengen Schwefel und Natrium austreten und dass ein Zusatz von Schwefel von kaum erkennbarem Einfluss ist. Das blaue Ultramarin unterscheidet sich demzufolge in der absoluten Menge seiner Bestandtheile fast gar nicht von dem grünen; nur eine innere Umlagerung des Schwefels durch Bildung von Oxydverbindungen hat stattgefunden. R. Hoffmann ist geneigt, letztere als charakteristisch für das blaue Ultramarin anzusehen.

Meine Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob die Sauerstoffverbindungen des Schwefels, welche bei der Behandlung des blauen Ultramarins mit Säuren auftreten, wirklich als solche in demselben enthalten, ob sie wesentliche oder zufällige Bestandtheile sind und das Verhältniss, in welchem grünes und blaues Ultramarin zu einander stehen, einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Indem ich mir erlaube, betreffs der analytischen Belege und detaillirteren Angaben auf die demnächst in Liebigs Ann. erscheinende ausführlichere Abhandlung zu verweisen, theile ich in Folgendem die hauptsächlichsten Resultate der Untersuchung mit. Als Material zu derselben diente ein grünes und blaues Ultramarin der kieselarmen Reihe¹⁾ aus der Ultramarinfabrik Marienberg in Hessen; dieselben sind, abgesehen von kleinen Mengen Natriumsulfats, welche sich leicht durch Wasser auswaschen lassen, frei von den gewöhnlichen Verunreinigungen Ca und Fe, und zeichnen sich vor anderen Ultramarinsorten durch ihre grosse Reactionsfähigkeit aus.

Die Analysen wurden in gewöhnlicher Weise ausgeführt; nur zur Ermittlung der verschiedenen Formen, in welchen der Schwefel bei der Zersetzung mit Salzsäure auftritt, wurden unter Benutzung der von Reinh. Hoffmann gemachten Vorschläge, neue Methoden befolgt, welche den Zweck hatten, auf möglichst einfache Weise vergleichbare Zahlenwerthe zu erhalten. Zur Bestimmung des sich ausscheidenden Schwefels wurde Ultramarin mit Salzsäure zur Trocknis abgedampft, aus dem ausgeschiedenen Gemenge von Kieselsäure und Schwefel die erstere mittelst Flusssäure verflüchtigt und der Schwefel gewogen; im Filtrat wurde derjenige Schwefel bestimmt, welcher in Form von Schwefelsäure in Lösung gegangen ist. Mit einer andern Menge wurden dieselben Operationen bei Gegenwart von Jodlösung vorgenommen; der sich hierbei ausscheidende Schwefel enthält noch diejenige Menge Schwefel, welche sonst als Schwefelwasserstoff entweichen würde, während die gebildete Schwefelsäure auch der schwef-

¹⁾ s. die oben citirte Arbeit von Reinh. Hoffmann.

ligen und unterschwefligen Säure ihre Entstehung verdankt. In einer dritten Probe endlich wurde der Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure dadurch bestimmt, dass das Ultramarin bei Gegenwart von titrirter Jodlösung mit Salzsäure zersetzt und die rückständige Jodlösung mittelst unterschwefligsauren Natriums und Jodlösung ermittelt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen zeigen nun einige charakteristische Evidenzthümlichkeiten; es geht aus ihnen hervor, dass man sie nicht ohne Weiteres, wie man vermuthen sollte, zur directen Bestimmung der im Ultramarin enthaltenen Mengen von Sulfuret, Sulfit, Sulfat u. s. w. benutzen kann. So folgt aus denselben evident, dass die Schwefelsäure, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure auftritt, durchaus nicht als solche im Ultramarin enthalten sein kann, dass dieselbe wenigstens zum Theil erst während der Zersetzung, wahrscheinlich durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff um darauf folgende Zersetzung der gebildeten Pentathionsäure entsteht.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich zur Constitution des blauen Ultramarins, gehören, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Zunächst wurde blaues Ultramarin bei Luftzutritt geglüht, so dass es theilweise weiss, also zerstört wurde; in dieser Masse wurde nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser eine ziemliche Menge von Schwefelsäure gefunden; noch grösser war die Menge dieser Schwefelsäure in einer Probe von Ultramarin, welches sich in dem Mauerwerk eines Sulfatofens gebildet hatte. Es scheint demnach die bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren auftretende Schwefelsäure, welche im innigen Verhältniss zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels steht, zum Theil wenigstens ihre Entstehung einer zu weit getriebenen Oxydation, durch welche ein kleiner Theil des Ultramarins zerstört worden, zu verdanken; der Gedanke liegt nahe, dass das Ultramarin nach dem Glühen kleine Mengen von schwefelsaurem, unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Natrium festhalten kann, sodass sich dieselben nicht durch Wasser auswaschen lassen, ähnlich wie durch Kaliumhydroxyd gefälltes Eisenhydroxyd einen Theil des Füllungsmittels zurückbehält. Eine ähnliche Beobachtung hat Reinb. Hoffmann am Thon, der mit Natriumsulfat geglüht war, gemacht.

Eine Probe des Ultramarins wurde mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt¹⁾, in der Hoffnung, dass hierdurch die

¹⁾ Erhitzt man kieselreiches Ultramarin mit Wasser auf 200°, so resultirt eine Lösung, welche stark alkalisch reagirt, stark nach Schwefelwasserstoff riecht und mit Salzsäure abgedampft, relativ viel Natriumsalz hinterlässt. Aus dem rückständigen Ultramarin wurde durch Kali ziemlich viel freier Schwefel und freie Thonerde ausgezogen. Der Verfasser behält sich die genauere Untersuchung des Verhaltens des kieselreichen Ultramarins zum Wasser, welche Aufschluss über das Verhältniss der beiden Gruppen des Ultramarins zu einander geben dürfte, vor.

mechanisch zurückgehaltenen Natriumsalze aufgelöst werden können. In der That zeigte die wässrige Lösung Reactionen, welche einem Gehalte an schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium zuschreiben sind; bei mehrmaliger Wiederholung der Operation mit dem Rückstande, wurde der Gehalt der Lösung an diesen Salzen immer schwächer. Es gelang jedoch nicht, wie die Bestimmung der verschiedenen Schwefelmengen zeigte, selbst durch Erhitzen mit Wasser auf 200° die Sauerstoffverbindungen des Schwefels vollständig aus dem Ultramarin zu entfernen.

Dass diese Sauerstoffverbindungen jedoch nicht wesentlich für die Constitution des blauen Ultramarins sind, geht unzweifelhaft aus dem Umstande hervor, dass sich aus dem grünen Ultramarin blaues erhalten lässt, ohne dass sich die Vertheilung des Schwefels irgendwie ändert, und dass sich ferner durch Zersetzung des grünen sowohl, wie blauen Ultramarins Producte bilden, welche nicht mehr als Ultramarin betrachtet werden können, jedoch bei der Zersetzung mit Salzsäure dieselbe Vertheilung des Schwefels, wie das angewandte Grüne und Blau zeigen.

Bisher waren folgende Methoden bekannt, grünes Ultramarin in blaues überzuführen:

1) Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beim Erhitzen oder durch Schmelzen mit chlorsaurem Kalium. 2) Ueberleiten von schwefliger Säure (Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt). 3) Ueberleiten von Chlor. 4) Abdampfen mit Salmiaklösung. Ausserdem bemerkt Gmelin, dass grünes Ultramarin, längere Zeit in Papier eingewickelt, sich von selbst im Laboratorium in blaues verwandelt hatte. Es lässt sich diese Umwandlung noch durch folgende Mittel bewerkstelligen: 1) durch wiederholtes Erhitzen mit Jod bei Luftzutritt.

2) Durch Erhitzen mit Jodlösung auf $140-160^{\circ}$. (Bei höherer Temperatur und fortgesetztem Erhitzen wird das Ultramarin vollständig zersetzt.)

3) Durch Schmelzen mit Borsäure oder wiederholtes Abdampfen mit Borsäurelösung.

4) Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° .

5) Durch Erhitzen mit concentrirten Lösungen einiger Metallsalze.

Alle diese durch die verschiedenartigsten Mittel erzeugten Umwandlungen finden ihre gemeinsame einfachste Erklärung in der Annahme, dass dem grünen Ultramarin Schwefelsäure entzogen wird.

R. Hoffmann hatte, wie schon erwähnt, gezeigt, dass bei der durch Oxydation bewerkstelligten Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues die Menge des austretenden Natriums nur äusserst gering ist, dass die empirische Zusammensetzung des gebildeten blauen Ultramarins sich nur unwesentlich von der der Muttersubstanz unter-

scheidet, dass dagegen eine innere Umlagerung des Schwefels durch Oxydation stattgefunden hat. Da jedoch diese Versuche nur auf trockenem Wege bei höherer Temperatur ausgeführt worden sind, so dass complicirtere Nebenreactionen das Resultat trüben konnten, schien es von Interesse, einen Process quantitativ zu verfolgen, bei welchem die Bildung des blauen Ultramarins auf nassem Wege und bei niederer Temperatur erfolgte. Es eigneten sich hierzu besonders die durch Behandlung mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr und durch Kochen mit Metallsalzlösungen (insbes. Zinkvitriol) stattfindende Umwandlung. In der That wurden bei diesen Versuchen Resultate erhalten, welche das Verhältniss des grünen zum blauen Ultramarin eine andere Deutung erfordern.

Erhitzt man grünes Ultramarin mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160° , so nimmt es eine schön hellblaue Farbe an; das Gewicht bleibt fast unverändert und das Wasser nimmt nur geringe Mengen von Natriumverbindungen auf. Die absolute Zusammensetzung war demnach dieselbe geblieben. Aber auch die Bestimmung des Schwefels in den verschiedenen Verbindungsformen, in denen derselbe bei der Zersetzung durch Salzsäure auftritt, ergab das Resultat, dass die Vertheilung des Schwefels in dem auf nassem Wege erhaltenen blauen Ultramarin vollständig identisch ist mit der, im ursprünglichen grünen Ultramarin. Es folgt hieraus, dass die Oxydationsprodukte, welche im Blau der gewöhnlichen Fabrikation auftreten, durchaus nicht zur Constitution des Ultramarins gehören; dieselben verdanken ihre Entstehung vielmehr secundären Processen bei der Fabrikation. Zur Erklärung des Unterschiedes des grünen vom blauen Ultramarin bleibt die einzige mit allen Erscheinungen im Einklange stehende Annahme übrig, dass das grüne Ultramarin einer kleinen Menge von Einfach Schwefelnatrium, welche entweder mechanisch oder auch chemisch gebunden ist, seine Farbe entdeckt und dass nach deren Entfernung die blaue Farbe des Ultramarins zum Vorschein gelangt. Es lag die Vermuthung nahe, dass man durch Schmelzen des blauen Ultramarins mit Schwefelnatrium grünes Ultramarin erhalten würde. In der That entsteht dasselbe, wenn blaues Ultramarin mit einem Gemenge von Natriumsulfat und wenig Kohle geschmolzen wird.

Kocht man grünes Ultramarin längere Zeit mit einer Lösung von Zinkvitriol, so verwandelt sich dasselbe unter beträchtlicher Volumen-Zunahme in eine schön, hellblaue Masse; die Lösung enthält grössere Mengen von Natrium, während das Ultramarin entsprechende Mengen von Zink aufgenommen hat. Es finden hier also gleichzeitig zwei Prozesse statt, das grüne Ultramarin wird, wie auch durch andere Metallsalze, durch Entziehung von Schwefelnatrium in blaues verwandelt und das gebildete blaue Ultramarin wird durch das Zink-

sals in eine zinkhaltige Masse übergeführt; in der That nimmt auch blaues Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol gekocht, ohne dass sich die Farbe wesentlich ändert, bedeutende Mengen von Zink auf¹⁾. Die genauere Untersuchung dieses Vorganges zeigte, dass es sich hier nicht um einen einfachen Austausch von Natrium gegen Zink handelt, sondern dass eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden hat der Art, dass sich dem Ultramarin freie Kieselsäure, Aluminium- und Zinkhydroxyd beigemischt haben, welche sich durch Kali ausziehen lassen. Nichtsdestoweniger ist in dieser Masse, welche un- zweifelhaft als Zersetzungsprodukt des Ultramarins anzusehen ist, die Vertheilung des Schwefels dieselbe geblieben, wie im ursprünglichen grünen Ultramarin. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Behandlung des blauen Ultramarins mit Zinklösung. Es beweist diese Thatsache wiederum, dass die verschiedene Bindungsweise des Schwefels, wie sie sich bei der Behandlung mit Säuren darstellt, nicht wesentlich für die Constitution des Ultramarins ist.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

297. Ernst Schmidt und Rud. Köppen: Zur Kenntniss des Veratrin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Obschon das Veratrin seit geraumer Zeit als die wichtigste Base des Sabadillamens und des weissen Niesswurz bekannt ist und wiederholtlich der Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, so kann die Kenntniss dieses in der Medicin und Pharmacie so wichtigen Körpers doch nur als eine mangelhafte bezeichnet werden. Schon ein Vergleich des analytischen Materials, welches über jene Base vorliegt, documentirt zur Genüge in wie weit die Ansichten der verschiedenen Beobachter über die Natur und die Zusammensetzung desselben auseinander gehen. Zwar hatte es den Anschein, als sei durch die Untersuchungen von Merk²⁾, dem es gelang, sowohl das Veratrin, auch dessen Golddoppelsalz in krystallisirter Form darzustellen, die Zusammensetzung desselben endgiltig festgestellt und durch die Formel $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ ³⁾ auszudrücken, indess sind durch die Untersuchungen von Weigelin⁴⁾ von Neuem Zweifel daran entstanden, in-

¹⁾ Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol (auch mit der mit Ammoniak übersättigten) auf 160—170° erhitzt, wird, unter Bildung eines weissen, stark zinkhaltigen Produkts, vollständig zersetzt.

²⁾ Annal. d. Chem. 35, 200.

³⁾ C = 6.

⁴⁾ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharmacop., 1871, 28. Dragendorff, Beitr. z. ger. Chem., 1872, S. 94.

dem er dieser Base die Formel $C_{104}H_{172}N_2O_{20}$ resp. $C_{52}H_{86}N_2O_{10}$ beilegt, welche nur halb so viel Stickstoff enthält als die Merk'sche Formel. Während ferner nach den Angaben Merk's das Veratrin als eine einsäurige Base zu charakterisiren ist, tritt sie nach Weigelin in dem Golddoppelsalz zweiseurig auf.

Um einestheils diese Differenzen aufzuklären, andererseits zu ermitteln, in welcher Beziehung das käufliche Veratrin zu dem krystallisirten und dem in Wasser löslichen steht, welches nach den Angaben von Weigelin sich leicht aus ersterem bildet, haben wir eine neue Untersuchung dieser Base unternommen und erlauben uns in Nachstehendem deren Resultate kurz mitzutheilen.

I. Krystallisirtes Veratrin.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von Merk theils aus selbst bereitetem, theils aus käuflichem Veratrin dargestellt und ohne Schwierigkeit, wenn auch in verhältnismässig kleiner Menge erhalten. Durch Umkrystallisation aus Alkohol konnte das zunächst resultirende krystallinische Produkt leicht in schön ausgebildeten Krystallen, die bald in Gestalt von concentrisch gruppirten Nadeln, bald mehr in compacten Form anschossen, erhalten werden. Gleich Merk machten auch wir die Beobachtung, dass die anfangs durchsichtigen Krystalle schon nach kurzer Zeit trübe und undurchsichtig werden, ohne dass man diese Erscheinung auf einen Verlust von Krystallwasser zurückführen kann, da ein Gehalt davon durch die Analyse nicht constatirt werden konnte. Bezüglich der weiteren Eigenschaften des krystallisirten Veratrin können wir nur die darüber vorliegenden Angaben von Merk und Weigelin bestätigen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 205° gefunden. — Die von diesem Körper ausgeführten Analysen lieferten im Durchschnitt 64.63 pCt. C, 8.68 pCt. H, 2.66 pCt. N, sie stimmen also mit den Angaben von Weigelin (64.42 pCt. C, 8.7 pCt. H, 2.90 pCt. N) gut überein, ebenso im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt auch mit den Daten von Merk (64.81 pCt. C, 8.70 pCt. H, 5.5 pCt. N).

Wenn wir trotz dieser Uebereinstimmung zwischen unseren Analysen und denen von Weigelin nicht die von diesem Chemiker aufgestellten Formel $C_{52}H_{86}N_2O_{10}$ acceptiren, so geschieht dies zunächst, weil dieselbe im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt nicht gerade gut sich den ermittelten Zahlen anpasst (sie erfordert 63.81 C und 8.79 H), andererseits die Analysen der Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelsalze sich nicht damit in Einklang bringen lassen. Dagegen stimmen alle von uns ermittelten Daten, ebenso die von Merk, mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher von diesem Forscher nur einmal bestimmt wurde, mit der Formel $C_{52}H_{86}NO_9$, welche sich der von Merk sehr nähert gut überein.

Der gegen Merk ($C_{32}H_{52}N_2O_8$) nun 2 Atome geringere Wasserstoffgehalt scheint uns sowohl durch die Merk'schen Analysen, welche ebenso wie die unsrigen im Schnabelrohr ausgeführt zu sein scheinen, als auch durch die von uns ermittelten Zahlen angezeigt zu sein.

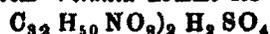
Das Veratringoldchlorid krystallisirt übereinstimmend mit den Angaben von Merk in wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_{30}H_{50}NO_9HCl + AuCl_3$ führen. Auch hiermit stimmen die von Merk ermittelten Zahlen überein, wogegen die von Weigelin aufgestellte Formel $C_{32}H_{52}N_2O_{11} \cdot 2HCl + Au_2Cl_6$ einen um 2 pCt. höheren Goldgehalt erfordert. —

Das Platindoppelsalz konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden, sondern nur in Gestalt eines gelben, wenig krystallinischen Niederschlages, der schon durch Auswaschen eine Zersetzung erleidet. Die Zusammensetzung wurde bei verschiedenen Darstellungen der Formel $(C_{32}H_{50}NO_9HCl)_2 + PtCl_4$ entsprechend gefunden.

Ähnlich verhält es sich mit dem Quecksilberdoppelsalz, welches beim Zusammenbringen von Quecksilberchlorid und salzsaurem Veratrin als ein weisser, krystallinischer Niederschlag resultirt. — Die Zusammensetzung desselben ergab sich nach den Analysen verschiedener Darstellungsprodukte als $C_{32}H_{50}NO_9HCl + H_2Cl_2$.

Pikrinsäure fällt das Veratrin als gelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Darstellungen jedoch keine constante war.

Dem schwefelsaurem Veratrin kommt die Formel



zu. Ebensowenig wie Merk ist es uns gelungen dieses Salz in Krystallen zu erhalten. (Courbe¹⁾ will es in krystallisirter Form erhalten haben.)

Dasselbe gilt für das salzsaure Salz, dessen Zusammensetzung wir als $C_{32}H_{50}NO_9HCl$ ermittelten.

II. Isomere Modificationen des Veratrins.

Die Beobachtung, dass das Veratrin in saurer Lösung durch Ammoniak in der Kälte nur unvollkommen gefällt wird und dass dieses kalt gefällte Veratrin, wenn es längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wird, sich in diesem mit der Zeit vollkommen auflöst, dass ferner aus dieser wässrigen Lösung das Veratrin beim Erwärmen sich wieder abscheidet, führte schon Weigelin auf die Vermuthung, dass man zwei Modificationen dieser Base, eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche zu unterscheiden habe. Wir können diese Angaben nur bestätigen, denn es ist uns sowohl gelungen durch ahal-

¹⁾ Annal. d. Chem. 9, 112.

tendes Auswaschen von frisch gefälltem Veratrin, als namentlich auch bei der Darstellung dieser Base in krystallisirtem Zustande ein beträchtliches Quantum dieser in Wasser löslichen Modification zu erhalten. Diese resultirte nach dem Verdunsten im Vacuum als eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit wieder auflöst. Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, welche mit denen des krystallisirten Veratrins übereinstimmen, so dass auch diesem Körper die Formel $C_{22}H_{30}NO_2$ zusuethellen ist.

Durch Erwärmen geht, wie bereits erwähnt, diese Base aus dem löslichen Zustande wieder in den unlöslichen über. Dieselbe Veränderung bewirken auch Säuren, wenigstens wird eine Auflösung darin durch Ammoniak gefällt, während in der wässrigen Lösung dasselbe keine Veränderung hervorruft. Daher mag es sich auch erklären, dass die Reactionen dieses löslichen Veratrins im Allgemeinen mit denen des unlöslichen übereinstimmen.

Ein daraus von uns dargestelltes Platindoppelsalz, welches den gleichen Platingehalt mit der aus dem krystallisirten und amorphen Veratrin bereiteten Verbindung besass, dürfte daher mit letzterem auch wohl identisch sein.

Weigelin giebt in seinen Mittheilungen über die Basen des Sabadilleamens weiter an, dass es ihm gelungen sei, das reine käufliche Veratrin durch Behandlung mit verdünntem Alkohol vollkommen in einen krystallisirten und einen in Wasser löslichen Theil zu zerlegen, indem die braune Masse, welche bei der Darstellung von Veratrinkrystallen in grosser Menge auftritt und von Merk als eine Mischung der reinen Base mit Harz bezeichnet wird, nichts Anderes sei, als lösliches Veratrin. Auch wir haben bei den Darstellungen des krystallisirten Veratrins jene harzige Masse, im Verhältnisse zum angewandten amorphen Veratrin in bei Weitem grösster Menge erhalten, jedoch ist es uns nie gelungen, dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser zu entfernen und sie so als lösliches Veratrin zu charakterisiren.

Allerdings haben wir stets hierbei ein nicht unbeträchtliches Quantum der in Wasser löslichen Modification jener Base erhalten, jedoch konnten wir die Hauptmenge der harzartigen Substanz ebenso wie Merk erst durch verdünnten Alkohol entfernen.

Bei wiederholtem allmähligem Verdunsten dieser verdünnten alkoholischen Lösungen resultirten im Anfange noch kleine Mengen krystallisirten Veratrins, schliesslich blieb aber jener harzartige Körper unverändert neben etwas löslichem Veratrin, welches durch Wasser extrahirt werden konnte, zurück. Dieselben Resultate wurden erhalten, nachdem dieser Körper in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und von Neuem in verdünnter alkoholischer Lösung verdunstet wurde.

Wenn es so auch wohl keinem Zweifel unterliegt, dass aus jenem harzartigen, amorphen Veratrin durch wiederholtes Lösen in verdünntem Alkohol und Verdunsten, sich stets etwas lösliches Veratrin bildet, so ist dies jedoch wohl erst als ein weiteres Umwandlungsprodukt der beiden in dem käuflichen Veratrin präexistirenden Componenten, einer krystallisirten und einer amorphen Base, in welche selbiges bei der Behandlung mit verdünntem Alkohol sich zerlegen lässt, zu betrachten. Denn wie Wegelin selbst angiebt und wir in Vorstehendem nur bestätigen können, gelingt es das frisch gefällte Veratrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser allmählig nahezu vollkommen in Lösung überzuführen, es also in die in Wasser lösliche Modification zu verwandeln. Es kann also nicht überraschen, dass auch bei dem langsamen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung von käuflichem Veratrin und der dadurch bedingten allmählichen Abscheidung der darin enthaltenen krystallinischen und amorphen Basen, stets ein Theil davon in die in Wasser lösliche Modification übergeführt wird, welche dann leicht durch Wasser entfernt werden kann.

Die Hauptmasse des bei dieser Operation ausgeschiedenen amorphen Veratrin stellt jedoch durch ihre harzartige Beschaffenheit dieser Ueberführung ein Hinderniss entgegen, sie kann daher ohne Weiteres nicht durch Wasser, wohl aber durch verdünnten Alkohol, in dem dieselbe leicht, das krystallisirte Veratrin dagegen schwieriger löslich ist, hinweg genommen werden.

Die Analysen dieses harzartigen, amorphen Veratrin, die mit einem Präparate ausgeführt wurden, welches durch wiederholtes Auflösen in verdünntem Alkohol und Eindampfen von krystallisirter Base und durch anhaltendes Waschen mit Wasser von der löslichen befreit war, lieferte Zahlen, die mit dem für den krystallisirten Körper gefundenen gut übereinstimmen, so dass auch dieser dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt. Auch ein daraus dargestelltes Platindoppelsalz lieferte entsprechende Zahlen.

Wir glauben daher dieses harzartige, amorphe Veratrin als eine zweite Modification jener Base betrachten zu müssen, welche neben dem krystallisirten in dem käuflichen Präparate und zwar zum grössten Theil, vorhanden ist. Es stimmt dieselbe in der Zusammensetzung sowohl mit der krystallisirten Base, als auch mit der aus beiden entstehenden dritten Modification, dem löslichen Veratrin überein, unterscheidet sich jedoch von jenem durch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, von diesem durch die Schwerlöslichkeit in Wasser. Beide Modificationen gehen in die dritte in Wasser lösliche über, wenn sie in feiner Vertheilung (in der Kälte frisch gefällt) anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ob nun in dem Sabadilleamen selbst auch jene beiden Modificationen existiren, oder ob das amorphe Veratrin erst aus dem krystallisirten entstanden ist, indem es durch die

Operation des Abscheidens u. s. w. seine Krystallisationsfähigkeit eingebüßt hat, haben wir vorläufig nicht entscheiden können.

III. Käufliches Veratrin.

Nachdem wir so constatirt hatten, dass sowohl krystallisirtes und amorphes Veratrin, die beiden Bestandtheile des käuflichen Präparats, als auch die aus beiden entstehende dritte Modification, das lösliche Veratrin, eine gleiche procentische Zusammensetzung haben, lag wohl die Vermuthung nahe, dass dieselbe auch der käuflichen Base in reinem Zustande zukommen müsste, mithin die Schwankungen, welche nach älteren Angaben hierin obwalten (Courbe: C 70.6, H 7.65, N 5.82, Dumas: C 66.75, H 8.54, N 5.04) nicht existiren.

Die Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, haben in der That diese Vermuthung bestätigt.

Wir haben verschiedene Veratrinarten aus den renomirtesten Fabriken bezogen und bei sämmtlichen, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften, wenn man dem amorphen Zustande Rechnung trägt, eine vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

Dasselbe beobachteten wir an der Base, welche wir zu wiederholten Malen selbst bereiteten.

Sämmtliche Proben bildeten eine blendend weisse, anscheinend amorphe Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 150 und 155° lag. In Aether waren sie vollkommen löslich (Abwesenheit von Sabadillin) und gaben mit Wasser gekocht nur Spuren an jenes ab (Abwesenheit von mehr als Spuren Sabadillin und Sabatrin). Die ermittelten analytischen Daten schwanken zwischen 64—65 pCt. C, 8.5—8.8 pCt. H, 2.6—2.8 pCt. N, kommen also den für das krystallisirte und amorphe Veratrin ermittelten Zahlen so nahe, dass die kleinen Schwankungen wohl auf Conto zufälliger kleiner Verunreinigungen, die bei der fabrikmässigen Darstellung jenes Präparats hineinkommen, zu setzen sind. Wir können also der Ansicht Weigelin's, dass das käufliche officielle Veratrin stets mehr oder minder einestheils Beimengungen von Sabadillin und Sabatrin enthalte, anderentheils auch noch fremde Beimengungen öfters in demselben enthalten seien, nicht beistimmen, wenigstens nicht in Bezug auf das im Handel als Veratrinum purissimum bezeichnete Präparat. Wir sind jedoch weit entfernt, behaupten zu wollen, dass derartige Beimengungen überhaupt nicht vorkämen, sondern constatirten nur, dass selbige in käuflichem, aus 6 verschiedenen Quellen stammenden Präparaten, jedenfalls in kaum nachweisbaren Mengen vorhanden waren.

Es ist eigentlich auch gar nicht abzusehen, wie dieselben bei einer rationellen Bereitungsweise des Veratrin, welche Rücksicht auf

die Unlöslichkeit des Sabadillins in Aether und die verhältnissmässige leichte Löslichkeit von Sabadillin und Sabatrin in Wasser, auf welche Weigelin selbst hinweist, nimmt, in jenes hinein kommen sollen.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., Juli 1876.

298. Jul. Post: Ueber Metaulfphenol (Bemerkung).

(Eingegangen am 15. Juli.)

In Bezug auf die Mittheilung von Barth und Senhofer über das bisher nicht bekannte Metaulfphenol¹⁾ bemerke ich, dass dasselbe sowie einige seiner Nitroabkömmlinge bereits von Hrn. Wilkens und mir aus dem entsprechenden Diazosulfibenzol in bekannter Weise dargestellt worden sind und dass ich mir die Veröffentlichung dieser Untersuchung nach dem durch Erkrankung augenblicklich verzögerten Abschluss derselben vorbehalte.

299. E. von Gerichten: Ueber Apiin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

Dieser von Braconnot²⁾ 1843 so benannte Körper, der sich hauptsächlich in den Blättern, dem Stengel und im Samen der Petersilie, nicht aber in der Wurzel und in ganz geringer Menge in sehr jungen Pflanzen vorfindet, wurde zuerst beschrieben von Rumpf³⁾ 1836. Beide erhielten ihn durch Auskochen des Petersiliensamens mit Wasser als gallertartige Masse und Braconnot stellt ihn wahrscheinlich gerade wegen seiner grossen Neigung zu gelatiniren (Schlossberger⁴⁾ noch 1860) in die Reihe der Pektinkörper. Die nächste Arbeit über Apiin besitzen wir von v. Planta und Wallace⁵⁾ aus dem Jahre 1850. Letztere stellten das Apiin dar durch Auskochen von Petersilienkraut, Coliren, Eintrocknen der gebildeten Gallerte,

¹⁾ Diese Berichte IX, 969.

²⁾ Ann. d. Chim. et de phys. 3. Ser. Bd. 9, S. 250.

³⁾ Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 6, 1836, S. 6.

⁴⁾ Schlossberger, Lehrb. S. 840.

⁵⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 262.

Extraktion mit Alkohol. Behandeln der zu Gallerte erstarrten, kalten, alkoholischen Lösung mit warmem Wasser, Abdestilliren des Weingeistes aus der so erhaltenen Lösung und weitere Extraktion des rückständigen, grünen Breies mit Aether, bis die Masse farblos wurde. Diesen Körper nennen sie reines Apiin. Er enthielt noch 0,15 pCt. Asche. Sein Schmelzpunkt lag bei 180° C. Bei 200 — 210 beginnt er, sich zu zersetzen. Er ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, in kaltem fast unlöslich. Die Analyse gab die Formel $C_{24}H_{28}O_{12}$. Seine Fähigkeit zu gelatiniren hört erst bei 8500 Gew. Theilen Wasser auf 1 Theil Apiin vollständig auf. Bei längerem Kochen mit Wasser erhielten sie einen Körper $C_{24}H_{29}O_5$, durch Addition zweier Wassermoleküle.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Erkaltenlassen erhielten sie einen hellbraunen Körper, der bei 20 minutenlangem oder tagelangem Kochen mit Säure immer der gleiche blieb, dem sie die Formel $C_{24}H_{20}O_9$ geben. Zucker konnten sie bei dieser Operation nicht nachweisen, entgegen den Angaben Braconnot's, der durch Kupferreduction und süßen Geschmack auf die Bildung von Glucose hingewiesen wurde. Bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure und Salzsäure verliert das Apiin 2 Mol. Wasser und v. Planta und Wallace erhielten ein gelblich braunes Pulver der Formel $C_{24}H_{24}O_{11}$. Alkalien lösen Apiin mit hellgelber Farbe, lassen es aber auf Säurezusatz wieder unverändert anfallen. Salzsäuregas scheint absorbiert zu werden, Apiin färbt sich dabei schön gelb. Unreines Apiin giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure, ganz reines keine beider Säuren. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhielten v. Planta und Wallace Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure. So weit die Angaben von v. Planta und Wallace.

Zu wesentlich anderen Resultaten kam A. Lindenborn¹⁾ 1867, der auf Veranlassung von Hrn. Hilger die weitere Untersuchung dieses Körpers im Würzburger Univers.-Laboratorium unternahm. Jene von v. Planta und Wallace erhaltene farblose Gallerte gab ihm bei vorsichtigem Verdunsten der alkoholischen Lösung schöne, sich allmählig bildende, seideglänzende Nadeln, die im Allgemeinen die Eigenschaften des amorphen Apiins besaßen; sie lösten sich in heissem Alkohol, in heissem Wasser, die Lösung gelatinirte beim Erkalten etc. Die Analysen Lindenborn's weichen wesentlich von denen mit natürlich unreinerem Material ausgeführten v. Planta und Wallace's ab. Letztere fanden C = 54.71 — 55.25 pCt., H = 5.49 — 5.60 pCt., Lindenborn erhielt als Mittel dreier Analysen C = 53.57,

¹⁾ Inaug. Dissert., Würzburg 1867; Lindenborn's Arbeit scheint vollständig übersehen worden zu sein. Weiter im Jahresbericht für 1867, 1868 noch in Husmann's Pflanzenstoffen 1871 wird dieser Arbeit irgendwie Erwähnung gethan.

H = 5.85. Beim Kochen des Apiins mit ganz verdünnter Schwefelsäure gelang es Lindenborn Zucker abzuschleiden, den er durch Gährungsversuch, Kupferreduction und die übrigen Traubenzuckerreactionen näher charakterisirte. Der nach 10—12stündigem Kochen mit verdünnter Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden, weichen Blättchen erhaltene Spaltungskörper, den Lindenborn Apigenin nannte, gab bei der Analyse C = 66.13, H = 3.9, woraus Lindenborn die Formel $C_6 H_4 O_2$, ein Isomeres des Chinons, folgerte. v. Planta und Wallace geben für das braune Pulver, das sie ohne Zuckerabspaltung bei derselben Operation aus ihrem Apiin erhielten, die Zahlen C = 63.67 — 63.34 pCt., H = 4.41 — 4.56 pCt. Lindenborn gab nun dem Apiin auf Grund der Analyse des Spaltungskörpers die Formel $C_{12} H_{14} O_7$ und schrieb für die Spaltung selber die Gleichung: $C_{12} H_{14} O_7 + H_2 O = C_6 H_4 O_2 + C_6 H_{12} O_6$. — Diese Angaben näher zu prüfen war zunächst meine Aufgabe. Die Darstellung krystallisirten Apiins war nach wesentlich Lindenborn'scher Angabe folgende:

Die grüne Gallerte, welche man nach dem Auskochen des Krautes mit Wasser erhielt, wurde getrocknet, mit Alkohol extrahirt, die heisse alkoholische Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch wieder Coagulation erfolgte, und letztere Operation so lange wiederholt, bis das von der Gallerte abfließende Wasser farblos, die Gallerte selber heller wurde. Letztere wurde in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat sehr stark concentrirt; lässt man nun unter beständigem Umrühren die Masse sich abkühlen, so erhält man einen weissen Krystallbrei, der, bevor vollständige Gallertebildung erfolgt, rasch auf's Filter gebracht und mit heissem Wasser, in welchem die Gallerte leicht, die Krystalle schwerer löslich sind, so lange ausgewaschen, bis das durchfließende Wasser farblos wird. Die im Filtrat sich ausscheidende Gallerte behandelt man nun wieder auf dieselbe Art. So gelingt es, eine unter dem Mikroskop vollständig rein erscheinende Krystallnadelmasse zu erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich gering, sie war im August cc. 0,2 — 0,1 pCt. des Krautes.

Das Apiin löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, noch leichter in heissem Alkohol, in Aether ist es unlöslich; es scheidet sich aus seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung bei ruhigem Erkaltenlassen immer als dicke Gallerte ab. In Alkalien löst es sich mit lichtgelber Farbe; gegen Metallsalze verhält es sich in seiner heissen wässrigen Lösung, wie folgt: $N O_3$, $Ag (A)_2$, $Pb N O_3$, $Hg SO_4$, Cu keine Fällung; basisch essigs. Blei giebt sofort gelbe Fällung von nicht constanter Zusammensetzung, $Fe_2 Cl_6$ giebt eine braurothe, $SO_4 Fe$ eine blutrothe Färbung (Braconnot). Das Drehungsvermögen des Apiins in schwach kalischer Lösung (Apiin erleidet hierdurch keinerlei Zersetzung) wurde im hiesigen physik. Cabinet mit

einem vortrefflichen Will'schen Instrumente bestimmt. Für gelbes Licht ist die spec. Drehung: $[\alpha]_D = +173^\circ$. Es wäre demnach das Apiin unter allen bekannten Substanzen die am stärksten nach rechts drehende. Schmelzpunkt (der Krystalle) 228°C (uncorrig.) (v. Planta und Wallace (Gallerte) 180° ?) Die Analyse des Apiins ergab Zahlen, die mit den von Lindenborn gegebenen vollständig übereinstimmen. Mittel dreier Analysen: $\text{C} = 53,35$, $\text{H} = 5,36$. Bei der Spaltung des Apiins mit Säure hat man gewisse Vorsichtsregeln zu beobachten. Kocht man Apiin mit viel Salzsäure, spec. Gew. 1,12, so löst es sich mit lichtgelber Farbe und nach etwa 10 Minuten scheiden sich bräunliche Flocken aus, die als wahrscheinlich harzartiges Zersetzungsprodukt des Spaltungskörpers nicht weiter untersucht wurden. Beim Kochen des Apiins mit ganz verdünnter Salzsäure, specifisches Gewicht 1,04, scheiden sich aus der Lösung weissgelbe Flocken ab, die mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol in krystallinischen Blättchen erhalten, ganz die Eigenschaften des von Lindenborn beschriebenen Apigenins zu haben schienen, bei der Analyse also nur $\text{C} = 63,2$ pCt. und $\text{H} = 4,42$ pCt. gaben. Da bei wiederholten Spaltungsversuchen bei diesem ähnlich wie Ascutin aus der Säurelösung sich abscheidenden Körper für C Zahlen erhalten wurden, die zwischen 61—64 pCt. schwankten, so wurde Apiin mit derselben verdünnten Säure (5 Grm. Apiin auf 200—300 CC Säure) unter Ersatz des abgehenden Wassers 10—12 Stunden behandelt, der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, perlmutterglänzenden, weiss-gelben Blättchen von Apigenin reduciren Kupferlösung nach dem Kochen mit Säure nicht mehr; sie sublimiren bei $292—295^\circ \text{C}$. unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen, zu hellgelben, rosettenförmig aneinandergereihten Nadelsternen. Die Analyse stimmte mit der Lindenborn'schen ziemlich überein:

C =	66.01	65.82	66.21
H =	3.84	3.91	3.75.

Apigenin ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; es besitzt nicht mehr die Fähigkeit Gallert zu bilden; gegen Alkalien und Metallsalze verhält es sich wie Apiin. — Die Angabe Lindenborn's gegen v. Planta und Wallace, dass die Bildung dieses Körpers unter Zuckerabspaltung aus Apiin erfolge, letzteres also ein echtes Glycosid sei, kann nach wiederholten Versuchen mit aller Sicherheit bestätigt werden (Gährungsversuch). In der nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Apiins mit verd. HCl von den ausfallenden Apigeninflocken abfiltrirten Lösung waren nach mehrmaligen Bestimmungen 41—45 pCt. Glycose, während jenes zuerst ausgeschiedene apiinhaltige Apigenin selber nach weiterem Kochen mit Säure, Kupferlösung noch reducirte. — Bei Behandlung des Api-

genine mit Acetylchlorid brauche kein analysirbares Produkt erhalten werden.

Die Bestimmung der Hydroxylgruppen war also auf diesem Wege unmöglich. Durch Chromsäuremischung wird Apiin schon bei gew. Temp. zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt. Essigsäure war nicht nachweisbar. Salpetersäure gab Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich zunächst Phloroglucin (Eisenchloridreaction, Wesselsky'sche Reaction, Schmp. 230°, Tribromderivat) und eine nicht näher untersuchte Säure, die durch weiteres Schmelzen übergeht in Protocatechusäure (Eisenchlorid, Silbersalpeter, Schmelzp. 198° beim Erhitzen Sublimation = Brenzcatechin (Schmelzp. 102° Eisenchlorid, Silbersalpeter, Krystallform)). Ausserdem bildet sich auch etwas Oxalsäure und Ameisensäure neben etwas Paraoxybenzoesäure, worauf beim Erhitzen der unreinen Protocatechusäure deutlich nachweisbares Phenol hindeutet. Im Apigenin sind demnach mindestens 13 C Atome. Nun stimmt aber keine Formel mit C_{13} mit den gefundenen Zahlen überein. Unter den nächstliegenden Formeln mit höherem Cgehalt stimmt zunächst gut damit $C_{15}H_{10}O_5$ und als nächste annähernd $C_{17}H_{12}O_6$. Für $C_{15}H_{10}O_5$ ist $C = 66,6$, $H = 5,2$; für $C_{17}H_{12}O_6$ ist $C = 65,3$, $H = 3,8$. Wählt man für Apigenin die wahrscheinlichere, besser stimmende Formel $C_{15}H_{10}O_5$, so erhält man für Apiin die Formel $C_{27}H_{22}O_{16}$ ($C = 52,9$, $H = 5,2$), denn keine Formel mit C_{21} vermag der Bildung von sicher mehr als 45 pCt. Glycose (cf. oben) bei Apinaspaltung und zugleich den Zahlen der Apinanalyse zu entsprechen. So hätten wir denn für die Spaltung des Apiins durch Säure die Gleichung: $C_{27}H_{22}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$ oder wahrscheinlicher $C_{27}H_{22}O_{16} = C_{12}H_{22}O_{11} + C_{15}H_{10}O_5$, was sich so denken lässt, dass zunächst durch Wasserzutritt zu dem Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$ sich $C_6H_{12}O_6$ abspaltet und dann durch weitere Wasseraufnahme die andere Hälfte des ursprünglichen Rohrzuckerrestes vom Apigenin sich ablöst. Für Apigenin selber ergäbe sich das Schema: $C_6N_3 \cdot (OH) \cdot (O \cdot C \cdot CH) \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$. Durch das nähere Studium der aus der Apigeninschmelze von der Protocatechusäure zu gewinnenden Säure hoffe ich bei mehr mir momentan zu Gebote stehendem Material, diese Auffassung demnächst bestätigen oder verbessern zu können.

Gelegentlich einer kurzen Mittheilung über das Terpin des Petersilienamens, ¹⁾ erwähnte ich das Fett dieses Samens. Letzteres stellt weisse, wavelitartige Massen dar oder aus concentrisch gelagerten

¹⁾ Diese Berichte. IX, S. 258.

Nadeln bestehende Kugeln, die in kaltem Alkohol nicht, in kochendem und in Aether leicht löslich sind. Schmp. 28—29° C. Bei der Verseifung konnte nur Glycerin, Oelsäure (für ölsaures Barium gefunden Ba = 19.69, verl. = 19.59) und Palmitin- und Stearinsäure (charakterisirt durch Schmp.) nachgewiesen worden. Freie Säure war nicht vorhanden.

Erlangen, im Juli 1876.

Correspondenzen.

300. H. Schiff, aus Florenz, den 1. Juli 1876.

In den Akten der Turiner Akademie (Ser. 2, Vol. 26) giebt A. Cossa eine ausführliche, chemische, physikalische und mikroökologische Analyse des Syenits von Biella und der ihn zusammensetzenden Mineralspecies. Die Dichte des Syenits wurde 2.71, nach dem Schmelzen 2.43 gefunden. Im gepulverten Zustand wird er von Wasser nur langsam angegriffen, rascher bei 100°, oder von Wasser, welches Gyps, Ammoniumnitrat oder Kohlensäure gelöst enthält. In Folge der Gegenwart von Titanitkrystallen enthält der Syenit 0.26% Titansäure; es wurde auch 0.58% Phosphorsäure gefunden. Lithium, Cäsium und Rubidium konnten nicht entdeckt werden.

G. Sodini hat geprüft, welchen Einfluss die Wassermenge auf die Einwirkung des Chlors auf das Jod äussert. Damit sämmtliches Jod nach der Gleichung



in der Form von Jodsäure erhalten werde, muss auf ein Theil Jod mindestens 20 Th. Wassers angewandt werden. In dem Maasse als man die Wassermenge vermindert, bildet sich weniger Jodsäure und dagegen eine entsprechende Menge von Chlorjod, so dass bei Anwendung der theoretisch nöthigen Wassermenge sich kaum Spuren von Jodsäure auffinden lassen.

Als ein sehr haltbares und auch bei längerem Kochen sich nicht veränderndes Reagens zur Nachweisung von Traubenzucker empfiehlt A. Soldani eine alkalische Lösung von Kaliumkupfercarbonat. Er bereitet sie, indem er 15 gr. gefällten Kupfercarbonats allmählig in der Wärme in einer Lösung von 416 Gramm Kaliumbicarbonat in 1400 cc. Wasser auflöst. Das besagte Reagens wird durch Fruchtzucker und Milchsucker, nicht aber durch Rohrzucker, Dextrin oder Stärkekleister reducirt, sofern diese letzteren Substanzen keine Glykose enthalten.

Auch Weinsäure, Harnsäure und normaler Urin sind ohne Wirkung, aber Gerbsäure und Ameisensäure bewirken in der Wärme eine Abscheidung von Kupferoxydul.

P. Chiappe und O. Malosci bestätigen die Erfahrungen, welche G. Pellagri (diese Berichte VIII, 1854) über die Reduction von Kaliumjodat zu Jodür mittelst Eisenfeile veröffentlicht hatte. Sie zeigen, dass dieses Verfahren auch zur Darstellung von Jodkalium im Grossen anwendbar sei. Auch Jodnatrium könne in dieser Weise vorthellhaft fabrikmässig erhalten werden. Würde ähnlich wie bei der Darstellung von Jodkalium, ein Gemenge von Jodnatrium und Natriumjodat für sich allein, oder auch mit Kohle, geglüht, so trete ein sehr bedeutender Jodverlust ein.

A. Naccari und M. Bellati, Docenten der Physik in Padua, haben in den Berichten des Istituto veneto (Ser. V, Vol. II) Untersuchungen über die thermoelektrischen Eigenschaften des Natriums veröffentlicht, auf welche ich hier nicht eingehen kann. Dieselben haben im vorigen Jahre ein recht gut bearbeitetes Hülfsbuch für praktisch-physikalische Untersuchungen (*Manuale di fisica pratica*) herausgegeben.

E. Villari (Istituto di Bologna Ser. III, Vol. VI) hat untersucht, welche Quecksilbermengen bei gleichbleibendem Druck aus längeren Capillarröhren von verschiedener Weite ausfliessen. Für eine Weite von weniger als 0.3^{mm} findet er die Ausflussmenge im Allgemeinen umgekehrt proportional der Röhrenlänge, aber im Verhältnis der Biquadrate der Radien. Diese Regelmässigkeiten erleiden jedoch gewisse Einschränkungen, bezüglich deren ich auf die Abhandlung selbst verweise.

Anlässlich des Nachweises von geringen Mengen Phosphor in Vergiftungsfällen und auch mit Bezug auf die Frage, ob das zuweilen beobachtete Leuchten faulender Substanzen auf einer Entwicklung eines phosphorsauren Körpers beruhe, hat F. Selmi (*Accad. dei Lincei* Ser. II, Vol. III) untersucht, ob faulende Thiersubstanzen, mit Alkohol oder Wasser im Kohlensäurestrom destillirt, ein phosphorhaltiges Destillat gäben. Das Destillat wurde in Silbernitrat oder in concentrirter Salpetersäure aufgefangen, durch Eindampfen und Glühen, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salpeter, die organische Substanz zerstört und dann durch eine salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure geprüft und in jedem Falle zugleich eine Gegenprobe angestellt. Die eingehaltenen Vorsichtsmaassregeln und die angewandten Reagentien sind genau beschrieben. Harn, Eingeweide und Fleisch, in verschiedenen Stadien der Fäulnis geprüft, gaben kein phosphorhaltiges Destillat. Ein solches wurde aber in allen Fällen aus faulendem Gehirn erhalten. Aus letzterem entwickeln sich zugleich reichliche Mengen von Trimethylamin und eine Substanz, welche beim Erwärmen mit Salpetersäure sich tief vio-

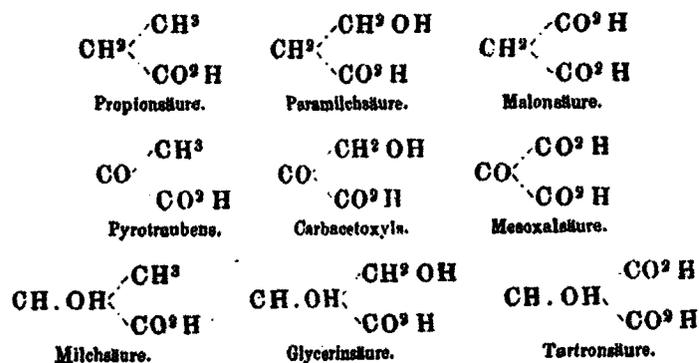
lett, roth, orange und zuletzt gelb färbt. Selmi bespricht noch die Herkunft der flüchtigen phosphorhaltigen Substanz. Es erscheint ihm unwahrscheinlich, dass sie während der Fäulnis durch Reduction von theilweise oxydirten Phosphor entstehe; für viel wahrscheinlicher hält er, dass sie der Zersetzung einer complicirteren phosphaminartigen Substanz ihre Entstehung verdanke.

In der Enciclopedia chimica (Vol. IX) wird berechnet, dass das Propan, welches E. Lefebvre (1868) aus den flüchtigsten Antheilen des rohen Petroleums bei 25° verdichtet und für welches er bei dieser Temperatur das spec. Gewicht 0.613 und die Dampfdichte 1.60 gefunden hatte, noch etwa 10% Butan enthalten haben müsse.

Bezüglich der Pyrotraubensäure ist es, trotz neuerer Untersuchungen, noch nicht endgültig entschieden, ob derselben die früher mehrfach angenommene Formel einer Aldehydsäure



oder vielmehr die neuerdings bevorzugte Formel einer Acetonsäure $CH^3 \cdot CO \dots CO^2 H$ zuschreiben sei. In der Enciclopedia chimica Vol. IX sind die einfachsten Säuren mit C³ in der Art systematisch zu einer Tabelle vereinigt, dass sich aus der Zusammenstellung selbst sogleich die Analogien und gegenseitigen Beziehungen zwischen diesen Säuren ergeben:



Die in dieser Tabelle sich aussprechenden Beziehungen können, als zu Gunsten der Acetonsäureformel der Pyrotraubensäure sprechend, betrachtet werden.

Das letzte Heft der Gazzetta chimica enthält nur rein physikalische Originalabhandlungen.

301. A. Henninger, aus Paris 12. Juli 1876.

Akademie, Sitzung vom 26. Juni.

Bei dem Verbrennen des Varec's gehen beträchtliche Mengen Alkali und Jod verloren, und Hr. L. Herland schlägt daher vor, die frische Pflanze in der Kälte mit 5procentiger Kalkmilch auszulaugen. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ist die Pflanze erschöpft. Wird die Operation in der Art geleitet, dass der Varec bei seinem Durchgange durch die Auslaugecisternen nach und nach verdünntere Lauge antrifft, so erhält man Flüssigkeiten von 4^o,5 Baumé, welche direkt eingedampft werden können. Der Rückstand wird schwach geglüht; er enthält 45—50 pCt. Kalisalz und 2.5—3 pCt., manchmal sogar 5—6 pCt. Jodide, während die gewöhnliche Varecasche nur 15 pCt. Kalisalz und 1 pCt. Jodide führt.

Hr. Reboul beschreibt einige weitere Derivate der normalen Pyroweinsäure.

Zinksalz $C_5H_8O_4 \cdot Zn$. Wasserfreie, feine Nadeln; wenig löslich.

Kupfersalz $C_5H_8O_4 \cdot Cu + \frac{1}{2}H_2O$. Aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen von sehr schön grüner Farbe.

Bleisalz $C_5H_8O_4 \cdot Pb + H_2O$. Weisses, krystallinisches Pulver.

Silbersalz $C_5H_8O_4 \cdot Ag$. Feine, verfilzte Nadeln, welche sich bald am Lichte schwärzen.

Neutrales Natriumsalz $C_5H_8O_4 \cdot Na_2$ (bei 150^o). Sehr lösliche, schlecht ausgebildete Tafeln, die über Schwefelsäure verwittern.

Saures Natriumsalz $C_5H_7O_4 \cdot Na + 2H_2O$ (bei 150^o). Lange, an der Luft verwitternde Prismen.

Aethyläther $C_5H_8O_4 (C_2H_5)_2$. Farblose, bei 236^o.5—237^o (corrigirt) siedende Flüssigkeit, Dichte bei 21^o = 1.025.

Chlorid $C_5H_8O_4 \cdot Cl_2$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung bei 216—218^o (corrigirt) siedet. Wasser zersetzt das Chlorid langsam in der Kälte.

Die HH. Portes und Ruysen beschreiben ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Ameisensäure; sie erhitzen im Wasserbade eine Mischung von 5 Grm. Natriumacetat, 25^{cc} einer Lösung, die 10 pCt. der zu untersuchenden Flüssigkeit enthält und 200^{cc} einer 4.5procentigen Lösung von Quecksilberchlorid. Nach 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden ist die Ameisensäure vollständig oxydirt; man verdünnt alsdann auf 500^{cc}, filtrirt vom Calomel ab und titrirt in der Flüssigkeit das noch vorhandene Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung. Die gefundenen Resultate sind constant um $\frac{1}{4}$ zu niedrig.

Hr. Hartzen hat in dem *Cyperus pyramidalis* zwei Stoffe, einen amorphen und einen krystallisirten, aufgefunden. Die amorphe Substanz existirt besonders in den Blättern; sie bildet ein gelbliches

Pulver, welches in Wasser, Essigsäure und Aether unlöslich ist, dagegen von Alkohol gelöst wird.

Die krystallisirte Substanz findet sich in grösster Menge in den fast reifen Früchten vor; sie stellt schwach smaragdgrüne Prismen dar, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether.

Akademie, Sitzung vom 8. Juli.

Die HH. Pasteur und Joubert haben die Versuche von Musculus über das Harnferment (siehe diese Berichte IX, 357) wiederholt und dieselben bestätigt. Sie fügen jedoch hinzu, dass das lösliche Ferment in gährendem Harn nie allein auftritt, sondern immer von dem früher von Hrn. Pasteur beschriebenen geformten Harnferment begleitet ist. Sie machen daher die Hypothese, dass die Funktion des geformten Fermentes darin besteht, das lösliche Ferment auszuscheiden, in ähnlicher Weise wie die Bierhefe das lösliche Inversionsferment secernirt.

Die HH. Christofle und H. Bouilhet legen der Akademie Muster des Nickelerzes von Neu-Caledonien und daraus bereiteten Nickels und Legirungen vor. Das Erz besteht aus einem Nickel-Magnesium-Hydrosilicat und enthält im Mittel:

Wasser	22
Kieselsäure . .	38
Eisenoxyd . . .	7
Nickeloxydul . .	18
Magnesia . . .	15

100

Das daraus abgeschiedene Nickel ist sehr rein.

Hr. A. Ditte beschreibt Verbindungen der selenigen Säure mit Wasserstoffsäuren. Trockenes Salzsäuregas wird von seleniger Säure unter Wärmeentwicklung absorbirt, und es bildet sich eine bernsteingelbe Flüssigkeit von der Formel $\text{SeO}_2, 2\text{HCl}$. Durch die Wärme wird diese Verbindung zersetzt; ihre Dissociationsspannung wächst rasch mit der Temperatur, und beträgt bei 106° ungefähr 760mm . Bei niedriger Temperatur vermag sie eine weitere Menge Chlorwasserstoff zu absorbiren, indem sie sich in einen festen, krystallisirten Körper $\text{SeO}_2, 4\text{HCl}$ verwandelt. Derselbe ist wenig beständig und besitzt bei niedriger Temperatur schon beträchtliche Dissociationsspannung. 60mm bei -20° , 219mm bei 0° , 418mm bei $+12^\circ$, 760mm bei ungefähr 25° etc. Es löst sich in einer kleinen Wassermenge ohne Gasentwicklung auf.

Bromwasserstoff wird mit grosser Heftigkeit von seleniger Säure absorbirt unter Bildung eines festen, in stahlgrauen Nadeln krystallisirenden Körpers. Derselbe enthält $\text{SeO}_2, 4\text{HBr}$; er ist bedeutend beständiger als das entsprechende Chlorhydrat, denn unter $+55^\circ$ be-

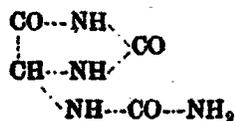
sitzt er keine merkliche Spannung; bei höherer Temperatur liefert er Brom, Selen und Wasser.

Die HH. L. Naudin und F. de Montholon haben die Zersetzung der unlöslichen Carbonate des Bariums, Strontiums, Calciums, Lithiums, Magnesiums und Zinks durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser studirt. Die Umwandlung dieser Carbonate in Sulfide ist vollständig, wenn eine genügende Menge Wasser zugegen ist und der Versuch hinreichend lange andauert. Bei dem Bariumcarbonat zum Beispiel genügen 100 Th. Wasser auf 1 Th. Salz, und 30 Stunden Stromdauer um alles Bariumcarbonat zu zersetzen. Wird eine geringere Menge Wasser angewandt, so tritt eine Zersetzungs-grenze ein, welche trotz weiteren Durchleitens von Schwefelwasserstoff nicht überschritten werden kann. Bei dem Bariumcarbonat liegt die Grenze bei 15.8 pCt., wenn das Verhältniss von Salz zu Wasser $= \frac{1}{17}$ ist, und bei 51.2 pCt., wenn das Verhältniss auf $\frac{1}{17}$ sinkt.

Hr. O. Damoiseau beschreibt eine Methode, um Chlor und Brom durch Substitution in gewisse organische Körper einzuführen, welche unter den gewöhnlichen Umständen von diesen Metalloiden nicht angegriffen werden. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass poröse Körper häufig die chemische Verbindung erleichtern; in dem speciellen Falle wirkt nun gewaschene Knochentohle viel energischer als andere poröse Körper, wie z. B. Bimstein, Holzkohle, platinirte Holzkohle, Platinschwamm. Bei einer Temperatur von 250 — 400° verläuft alsdann die Reaction wie sie im directen Sonnenlichte vor sich gehen würde.

Aus Chloräthyl und überschüssigem Chlor bildet sich sehr leicht Hexachlorkohlenstoff. Regelt man in passender Weise das Verhältniss zwischen Chloräthyl und Chlor, so kann man nach Belieben gechlortes, zweifach, dreifach etc. gechlortes Chloräthyl erhalten.

Hr. E. Grimaux ist zu der Synthese des Allantoin's $C_4H_6N_4O_3$ gelangt, indem er Glyoxylsäure mit Harnstoff auf 100° erhitzte. Das synthetische Produkt hat genau dieselben Reactionen, dieselbe Löslichkeit (1 Th. in 181.5 Th. Wasser von 21°.8) und dieselbe Krystallform; die Messungen stimmen mit denjenigen von Dauber überein. Die Constitutionsformel des Allantoin's ist hiernach:



ähnlich der Formel des Pyruvils, welches Hr. Grimaux früher beschrieben. Hr. Grimaux setzt sodann die Allantursäuren von Pelouze und Mulder dem Pyruvylharnstoff und dem Dipyruvyltriuretid an die Seite:

$C_4 H_6 N_4 O_3$ Allantoin	$C_3 H_3 N_4 O_3$ Fyruvil
$C_3 H_3 N_3 O_3, H_2 O$ Glyoxyliarnstoff (Allantursäure von Pelouse)	$C_4 H_4 N_3 O_3$ Fyruvylarnstoff
$C_7 H_9 N_6 O_6, H_2 O$ Diglyoxyliarnstoff (Allantursäure von Mulder)	$C_9 H_{11} N_6 O_6$ Dipyruvylarnstoff
$C_2 H_4 N_2 O_2$ Hydantoin	$C_3 H_5 N_2 O_2$ Lactylarnstoff

Hr. M. Nevole berichtet über das Glycol des Pseudobutylens; ich habe dieser Arbeit schon früher Erwähnung gethan.

Hr. E. Maumené bespricht die verschiedenen Umstände, welche bei der Alkoholprobe durch Destillation das Resultat beeinflussen. Als hauptsächlichste Fehlerquellen führt er an: 1) die Gegenwart von Kohlensäure, Essigsäure etc. in dem Destillate, welche das specifische Gewicht erhöhen. 2) Die aufgelösten Gase, die bei ihrem Entweichen Alkoholdämpfe mit fortführen. 3) Die durch die fremden Stoffe verursachte Viscosität des Destillats.

Hr. Maumené schlägt vor, um die Essigsäure zurückzubehalten, die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit vor der Destillation mit Natron schwach zu übersättigen. Im Falle das Destillat Ammoniak enthält, versetzt man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure, destillirt es von Neuem und bestimmt erst dann den Titre an Alkohol.

Hr. Maumené hat in der Berechnung der specifischen Gewichte der alkoholischen Flüssigkeiten, welche Ruau ausgeführt hat, ferner in den Tabellen von Collardeau Fehler aufgefunden. Auch die von Ruau aufgestellte Contractionstabelle ist fehlerhaft.

Hr. E. Jacquemin beschreibt mehrere Methoden zur Aufsaugung Fuchsin im Weine. Er schlägt vor, mit dem fraglichen Weine zu versuchen Schiessbaumwolle oder Wolle zu färben; Fuchsin schlägt sich bekanntlich direct auf die Fasern nieder, während der Farbstoff des Weines von denselben nicht aufgenommen wird. In dem Weine enthaltener Orseillefarbstoff würde unter diesen Bedingungen ebenfalls die Fasern färben, er kann jedoch durch sein Verhalten gegen Ammoniak leicht von Fuchsin unterschieden werden.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Rosanilinammoniaks in Aether; der Wein wird durch Kochen von Alkohol befreit, in der Kälte mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird bei Gegenwart von Wolle verdampft; letztere färbt sich alsdann fuchsinroth.

Hr. A. Rosenstiehl zeigt der Akademie an, dass schon früher Hr. Perkin ein Nitronalizin erhalten, das mit dem von ihm kürzlich beschriebenen wahrscheinlich identisch ist.

Hr. Lawrence Smith hat in Meteoreisen (in der mexicanischen Wüste gefunden) nierenförmige Massen von Troilit angetroffen; neben Troilit enthalten diese Massen ein schwarzes Mineral, welches der Analyse nach enthält

Schwefel	37,62 pCt.
Chrom	62,38 pCt.

Hr. Smith giebt dem neuen Minerale den Namen Daubreilit.

Hr. G. Tissandier hat in dem eisenhaltigen, atmosphärischen Staub die Gegenwart von Nickel nachgewiesen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. Juli.

Hr. Rosenstiehl schiekt eine Abhandlung über das Nitroalizarin ein (siehe meine letzte Correspondenz und oben); Hr. Jacquemin legt eine Notiz über den Nachweis des Fuchsins im Weine vor (siehe oben).

In Folge der Notiz von Hrn. Schiff über die Bereitung des Monophenylsulfoharnstoff theilt Hr. Ph. de Clermont der Gesellschaft mit, dass das Verfahren von Schiff in der That erlaube, auf einfache Weise diesen Sulfoharnstoff zu bereiten, dass es jedoch weniger gute Anebeute liefere und bei höheren Aminen z. B. beim Naphtylamin schwerlich Anwendung finden könne. Durch Erhitzen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumsulfocyanat, beide in wässriger Lösung, gelingt es dagegen sehr leicht, Mononaphtylsulfoharnstoff darzustellen. Derselbe krystallisirt in bei 198—200° schmelzenden Prismen.

Die HH. Naudin und Montholon berichten über die Zersetzung einiger unlöslichen Carbonate durch Schwefelwasserstoff und Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft mit, dass es ihm gelungen ist, Allantoin synthetisch zu bereiten (siehe oben).

Hr. Riban bespricht die Zersetzung einiger Acetate bei höherer Temperatur (170°) und Gegenwart von Wasser.

Kupferacetat liefert beim Erhitzen auf 170° in wässriger Lösung krystallisirtes Kupferoxydul, freie Essigsäure und Kohlensäure. Kohlenoxyd oder andere Oxydationsprodukte der Essigsäure konnten nicht aufgefunden werden.

Uranacetat giebt unter denselben Bedingungen krystallisirtes, gelbes Uranoxydhydrat. Zink-, Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Eisenacetat geben die entsprechenden Metalloxyde. Quecksilberacetat erzeugt metallisches Quecksilber und Kohlensäure.

Wird Kupferformiat mit Wasser auf 170° erhitzt, so zerfällt es in ein Gemenge von krystallisirtem Kupfer und Kupferoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff; Kohlenoxyd wird nicht gebildet.

Hr. A. Gantier giebt die ersten Resultate einer Arbeit über die Dissociation der Bicarbonate des Kaliums und Natriums, worauf ich später zurückkommen werde.

302. R. Gerstl, aus London den 15. Juli.

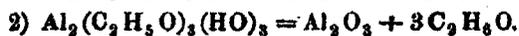
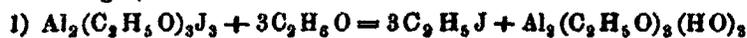
In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 15. v. M., der letzten der Saison, hatten wir folgende Mittheilungen:

HH. Armstrong und Acworth, „Reduction der Salpetersäure.“ Bisherige Experimente über Lösen von Metallen in Salpetersäure und hiermit verknüpfte Entbindung von Gasen waren ausschliesslich nur qualitativ geführt worden; Verfasser habe das Verhältniss der Menge des freigemachten Gases zur Menge des gelösten Metalles untersucht. Sie fanden, dass während einer Einheit Metall, „R“, theoretisch 14920 CC Stickstoffoxyd, 5595 Stickstoffoxydul, 4475 Stickstoff zukommen, in der Wirklichkeit diese Zahlen je nach der Natur des angewandten Metalles sehr stark variiren.

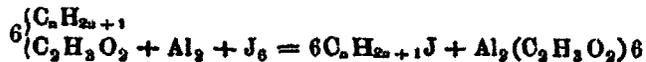
HH. Gladstone und Tribe, „Gleichzeitige Wirkung von Jod und Aluminium auf verschiedene Aether.“ Mit Bezugnahme auf frühere Experimente mit Wasser und Alkohol haben Verfasser das Verhalten von Aether gegen obgenanntes Metall in Gegenwart von Brom- oder Jodaluminium studirt. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch gab nur negatives Resultat, allein es fand sich, dass bei Anwendung von Aluminium und Jod soviel Jodäthyl erhalten wird als erforderlich um die Reaction mittelst der Formel



auszudrücken. Das Jodäthylat selbst zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart von Alkohol in Thonerde und Jodäthyl, wahrscheinlich in zwei Stufenfolgen,



Amyläther verhielt sich dem vorgehenden analog, und es erschien somit der Mühe werth zu untersuchen, ob alle jene Körper, die das Radical C_nH_{2n+1} besitzen, solches Resultat geben würden. Es wurden Experimente mit den Acetaten einiger Aetherradicale angestellt und die Ergebnisse lassen sich durch die Reaktionsgleichung:



darstellen.

Aus dem Verhalten von Aluminium gegen Wasser, Alkohol und Aether, und aus der wohlbekannten Thatsache, dass Aluminium grosse Verbindungssucht für Hydroxyl hat, schliessen Verfasser, dass die Molekulargruppe $C_nH_{2n+1}O$ eine dem Hydroxyle analoge sei, —

Wasser H. HO

Alkohol H. $C_nH_{2n+1}O$

Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n+1}O$

und sich leicht mit Aluminium verbinde, wenn ein Halogen zugegen ist, das den Wasserstoff oder das Radical $C_2H_5 + O$ wegnimmt.

W. C. Williams, „Einige Verbindungen von Pentachlorantimon mit Alkoholen und Aethern.“ Das Antimonsalz wird sorgfältig mit dem Alkohol und Aether gemengt, um Temperaturerhöhung zu verhindern, und die erhaltene Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Das Methylalkoholat, $SbCl_5 \cdot CH_4O$, bildet blassgelbe, bei $81^\circ C.$ schmelzende Tafeln; das Aethylalkoholat $SbCl_5 \cdot C_2H_6O$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei $66^\circ C.$ schmelzen, das Amylalkoholat ist gleichfalls ein krystallinischer Körper. Die Aetherverbindung $SbCl_5 \cdot C_4H_{10}O$, ist ein feines, grau weisses, krystallinisches Pulver, das bei $68^\circ C.$ schmilzt, und ein, zwei Grade höher, sich zu zersetzen anfängt.

J. W. Mallet, „Verflüchtbarkeit von Barium, Strontium, Calcium.“ Beim Erhitzen von Kalk, Baryt oder Strontian mit metallischem Aluminium im Graphittiegel ergab sich oft ein bedeutender Gewichtsverlust, der nur dadurch zu erklären sei, dass man annehme, die alkalische Erde wäre theilweise reducirt worden und hätte sich das Metall dann verflüchtigt. Diese Vermuthung findet Bestätigung durch die Thatsache, dass die Flammen des entweichenden Kohlenoxydes spectroscopisch untersucht, die charakteristischen Linien angeführter Metalle zeigt.

E. W. Prewost, „Einwirkung von Chlor auf Acetamid.“ Diese Reaction liefert zwei Verbindungen; die eine schmilzt bei $68^\circ C.$, die andere bei $129.5^\circ C.$ Beide krystallisiren, doch vermochte Verfasser aus den analytischen Zahlen keine zufriedenstellende Formel ableiten.

H. G. Blackley, „Neue Form eines Ureometers.“ Vereinfachter Apparat für die Methode den Harnstoff mit unterbromigsaurem Natron zu zersetzen und den sich ergebenden Stickstoff zu messen.

Hr. Dewar hat unter dem Collectivnamen „Chemische Studien“ einige kleine Experimente zu unserer Kenntniss gebracht. Um ein vorzügliches Vacuum zu erhalten, füllt er diese entleerende Röhre mit Bromdämpfen, bringt ein Stück Holzkohle in dieselbe, verbindet die Röhre mit einer Sprengelpumpe, und, wenn die Pumpe nichts weiter entzieht, schmilzt die Röhre zu, und lässt den höchst geringen Rückstand von Brom durch die Kohle absorbiren — Hr. Dewar bestimmte die latente Wärme, die bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff entsteht; er schätzt sie auf 5000—6000 Wärmeeinheiten.

M. M. P. Muir hat früher angegeben, dass er durch Wirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Perchlorsäure leicht Perbromsäure gewonnen habe; er erklärte nun, dass solches nicht der Fall wäre.

303. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften
veröffentlichten chemischen Aufsätze.

Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und
F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 21—24.)

- Laur. Untersuchung der Zinkerze auf den Werken der Vielle Montagne.
Greiner. Definition des Stahles.
Mittheilungen aus den Verhandlungen des bergmännischen Vereins zu Freiberg.
Andersen. Torfwerke in Russland.
Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat April 1876.
Landerer. Mittheilungen aus Griechenland (Meeressalzgewinnung, über das Glas
der Hellenen, neuere Funde von Erzen und erdigen Mineralien, eine neu auf-
gefundenen Höhle mit Stalactiten, Schwefelspathvorkommen auf der Insel Mykone
über Baumaterialien in Griechenland).
W. Kuhlou. Die Special-Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South-Ken-
sington-Museum in London in Bezug auf Geologie, Mineralogie und Krystallo-
graphie.
Savage. Die Gewinnung und Aufbereitung des Anthracites in Pensylvanien.
Thum. Bemerkungen über Zinkindustrie (Ermühen, Röstapparate für Blende).
Messapparat für Dampfkessel-Speisewasser.
Coll's Sicherheitsventil für Dampfkessel.
Schwedens Montanproduction im Jahre 1874.
Notizen. Krug, Conservirung der Grubenhölzer mit Kreosotnatron. Russland'.
Montanproduction. Aluminium und seine Zukunft in den Künsten. Braun-
kohlenstaub für Schmelzöfen. Ostberg's Feuertauscherapparat. Jährliche
Metallproduction Europa's. Explosion eines Dampfkolbens. Hart, volumetrische
Schwefelsäureprobe. Natürliches Gas in Pittsburg. La Plata Monatschrift
Das Metall Gallium. Chastelier, Schlacke in Puddelisen. Daalen, über
das Pressen des Gusstahls im flüssigen Zustande. Bor und Mangan in der
Eisenindustrie. Siliciumeisen. Scheurer-Kestner, Platinverlust in zur
Schwefelsäureconcentration benutzten Kesseln. Künzel, Composition für
Axenlager. Guyard, Silbergewinnung auf nassem Wege. Gruner, Gicht-
staub der Eisenhoböfen. Dynamit und Schlackenwolle unter dem Mikroskop.
Referate. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. 1876. No. 30—37.
Besprechungen. Die Eisenindustrie und die Handelsverträge. Arendt, Grund-
riss der anorganischen Chemie. Doelter, die Bestimmung der petrographisch
wichtigen Mineralien durch das Mikroskop.
Inhaltsangaben. Rossiter Raymond's Bergwerkstatistik in den Staaten und
westlichen Territorien der Rocky-Mountains im Jahre 1874. Mittheilungen
über Gegenstände des Oesterreichischen Artillerie- und Geniewesens. The Poly-
technical Review. Zeitschrift des berg- und hüttenmännischen Vereins für
Steiermark und Kärnten. Jern Kontoret's Annaler. Jahrbuch für das
Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen auf das Jahr 1876. Zeitschrift
der deutschen geologischen Gesellschaft. Annales des mines.

Berichtigungen.

- Heft 2, Seite 200, Zeile 14 v. u. lies: „Nangle“ statt „Nanzle“.
- - 202, - 6 v. u. lies: „Prentice“ statt „Prentiel“.
- - 203, - 6 v. u. lies: „Mineralölen“ statt „Mineralien“.
- - 204, - 21 v. o. lies: „Crumpsall“ statt „Crumsfall“.
- - 204, - 18 v. u. lies: „Modification“ statt „Modificationen“.
- - 207, - 21 v. u. lies: „Kalk“ statt „Wasser“.

Heft 8, Seite 281, Zeile 2	v. u. lies: „einem Dextrin“	statt „Levulose“.	
- 6, - 506, - 1	v. o. lies: „ward“	statt „wird“.	
- - 506, - 10	v. o. lies: „Kent.“	statt „Konto.“.	
- - 506, - 20	v. o. lies: „erwähnte“	statt „erwähnt“.	
- 8, - 649, - 14	v. u. lies: „Zingler“	statt „Ziegler“.	
- - 651, -	Die Notiz „1) Siehe oben u. s. w.“	gehört auf Seite 652.	
- 10, - 749, - 7	v. o. lies: „17.5 Mark, mit Vacuummeter für 30 Mark“	statt „10 Mark, mit Vacuummeter für 20 Mark“.	
- 11, - 903, - 22	v. o. lies: „dass als Lösungsmittel ein chemisch reiner flüssiger Körper angewandt wird“	statt „dass als Lösungsmittel ein Gemisch reiner flüssiger Körper angewandt wird“.	
- - 903, - 2	v. u. lies: „einer“	statt „eines“.	
- - 905, - 11	v. u. lies: „Drehungswinkel“	statt „Drehungspunkt“.	
- - 905, - 7	v. u. lies: „und ebenso viele an den zwei um 180° entfernten“	statt „und ebenso unten an den um 180° entfernten“.	
- - 905, - 8	v. u. lies: „Drehungswinkels“	statt „Drehungspunktes“.	
- - 910, - 17	v. u. lies: „ $[a] = 115.019 - 1.70607 q + \frac{\sqrt{2140.8 - 108.867 q + 2.5572 q^2}}{2140.8 - 108.867 q + 2.5572 q^2}$ “	statt „ $[a] = 115.019 - 1.70607 q + \frac{\sqrt{2140.8 - 108.867 q + 2.5572 q^2}}{2140.8 - 108.867 q + 2.5572 q^2}$ “.	
- 911, Tabelle, Col. $[a]_D$	berechnet, Zahlenreihe 8	lies: „9.869“	statt „9.858“.
- - 913, - -	Differenz, Zahlenreihe 2	lies: „2.82“	statt „7.82“.
- - 913, - -	$[a]_D$ der reinen Substanz, Zahlenreihe 9	v. o. lies: „161.29“	statt „161.24“.
- - 915, - -	Campher β , Zahlenreihe 1	lies: „65.2519“	statt „65.2516“.
- - 915, - -	Spec. Gew. d , Zahlenreihe 12	v. o. lies: „0.89911“	statt „0.89910“.
- - 916, - -	Diff. v. d. Beobacht., Zahlenreihe 1	lies: „0.08“	statt „0.09“.
- - 916, - -	Mittel, Zahlenreihe 1, Formel	lies: „-0.13723 q “	statt „0.13729 q “.
- - 916, - -	A, Zahlenreihe 9	v. o. lies: „55.69“	statt „55.59“.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juli.

Sitzung vom 24. Juli 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden die in derselben vorgeschlagenen in Gemässheit des § 4 der bisher gültigen Statuten zu Mitgliedern gewählt,

nämlich die Herren:

Baron N. v. Dellinghausen, Gut Kattintak, Station
Katharinen der Baltischen Eisenbahn.

Dr. F. Schmutziger, Assistent an der medicinischen
Klinik der Universität Zürich.

Carl Mann, Arnoldshöhe bei Cöln am Rhein.

W. F. A. Böhlen, }
Jacob Ziegler, } Zürich
Th. Reinhart, } Polytechnicum.

Die folgenden Herren, auf welche bereits die am 22. Juli 1876 in Kraft getretenen Statuten Anwendung finden, haben sich zur Aufnahme in die Gesellschaft gemeldet und sind als ausserordentliche Mitglieder vorgeschlagen, nämlich, die Herren:

Dr. Hermann Pfeiffer, } Freiburg i. Br., v. d. HH.
stud. phil. Richard Lindhorst, } Claus u. Wichelhaus,
Dr. Rudolf Köppen, Apotheker in } von den
Salzbrunn in Schlesien, } HH. Schmidt
Dr. Adalbert Roch, Chemiker des } und Wichel-
landwirthsch. Instituts Halle a. S. } haus
Rudolf Sachtleben, Halle a. S.

Der Vorsitzende sagt, er freue sich, im Anschluss an die Mittheilungen, welche er hinsichtlich des Liebig-Denkmal in der letzten Sitzung gemacht habe, der Gesellschaft heute über die erwünschte Entwicklung dieser Angelegenheit weiter berichten zu können.

Die Aufnahme, welche der Vorschlag des Vorstandes, die Liebig-Statue sowohl in Giessen wie in München aufzustellen, gefunden habe, sei eine über alle Erwartung günstige gewesen. Bisher hätten von den 139 Mitgliedern des General-Comités 96 eine directe Antwort an den Vorstand gelangen lassen. Alle diese Antworten, ohne Ausnahme, sprächen rückhaltlose Zustimmung zu dem Vorschlag des Vorstandes aus, viele in Ausdrücken der lebhaftesten Befriedigung. Von ganz besonderer Bedeutung aber für die gedeihliche Entfaltung der Sache sei ein Schreiben aus München, welches noch kurz vor der Sitzung eingelaufen sei. Er habe bereits in der letzten Sitzung er-

wähnt, dass das Münchener Comité dem Vorschlage des Vorstandes, so weit derselbe die Aufstellung derselben Statue in München und Giessen betreffe, bisher seine Zustimmung versagt habe, dass aber die Fortsetzung der noch schwebenden Verhandlungen eine Verständigung auch über diesen Punkt erhoffen lasse. Diese Hoffnung sei bereits in Erfüllung gegangen, wie die Versammlung aus dem folgenden Schreiben ersehen werde.

Das Münchener Local-Comité für die Errichtung eines Liebig-Denkmales in München

an den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Ihr Vorschlag, dass dem General-Comité das Recht der Reproduction des in München zu errichtenden Denkmals, behufs Aufstellung eines Denkmals in der Stadt Giessen gewahrt werde, wurde in unserer Sitzung am 13. d. M. einer erneuten Berathung unterzogen, und beehren wir uns Ihnen das Ergebnis dieser Berathung nachstehend mitzutheilen.

Das hiesige Comité hat beschlossen:

„Unter Bezugnahme auf seine schon früher ausgesprochene Zustimmung zur Verwendung von 25000 M. aus den für das Liebig-Denkmal gesammelten Beiträgen behufs Errichtung eines Liebig-Denkmales in Giessen, erklärt das Münchener Comité sich auch mit dem weiteren Vorschlage, die Benutzung der Modelle des Münchener Denkmals für das in Giessen zu errichtende Denkmal betreffend, wie er nach Beschluss des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin vom 25. Juni d. J. den Mitgliedern des General-Comités sub No. II. unterbreitet wurde, einverstanden.“

Wir bemerken hierzu ausdrücklich, dass mit diesem Beschluss das hiesige Comité als Ganzes seine Zustimmung zu den jenseitigen Vorschlägen erklärt hat, dass dieser Beschluss somit die Zustimmung aller Mitglieder des hiesigen Comités, auch derjenigen, welche in der betz. Sitzung nicht anwesend waren, einschliesst.

München, 22. Juli 1876.

Im Auftrage des Münchener Comités

der Vorsitzende:

Reichardt von Niethammer,

der Schriftführer:

J. Volhard.

Hiermit sei die vollständige Uebereinstimmung der Ansichten des Münchener und des Berliner Comités, auf welche der Vorstand so grosses Gewicht lege, zur Thatsache geworden.

Er wolle nur noch darauf hinweisen, dass, wie dies der letzte Paragraph des Münchener Schreibens auch besonders betone, der Beschluss des Münchener Comités für sämtliche Mitglieder desselben bindend sei. Da nun dieses aus 23 Mitgliedern bestehe, unter den bereits erwähnten 96 zustimmenden Antworten aber bis jetzt keine aus München eingelaufen, so dürfe er das erfreuliche Ergebnis verzeichnen, dass von 139 Mitgliedern des General-Comités, $96 - 23 = 119$, dem Vorschlage der Gesellschaft bereits ihre Genehmigung erteilt hätten. Wenn man bedenke, dass mehrere Mitglieder dieses Comités

in Amerika wohnten oder sich im Augenblicke dort aufhielten, wenn man sich ferner erinnere, dass dies die Zeit der Reisen und Badekuren sei, so würde man zugeben müssen, dass der Vorstand alle Ursache habe, mit der Aufnahme, die sein Vorschlag gefunden, zufrieden zu sein. Der Verwirklichung desselben dürfe wohl jetzt keine erhebliche Schwierigkeit mehr im Wege stehen.

Die Gesellschaft werde schliesslich mit Genugthuung erfahren, dass der Vorschlag des Vorstandes zumal auch in der Stadt Giessen mit lebhafter Freude begrüsst worden sei. Das folgende Schreiben des Bürgermeisters Hrn. A. Bramm lege hierfür ein beredtes Zeugniß ab:

Giessen, den 14. Juli 1876.

An
den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft
in Berlin.

Nachdem der Stadtvorstand in Giessen Kenntniss davon erhalten, mit welchem Eifer und Erfolge der hochgeehrte Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin dafür gewirkt hat, dass ein Theil der für die Errichtung eines Liebig-Denkmal's gesammelten Beiträge zur Aufstellung eines solchen auch in hiesiger Stadt verwendet werde, hat derselbe in seiner gestrigen Sitzung beschlossen, diesem hochverehrlichen Vorstande seinen innigsten Dank für dessen Bemühungen auszudrücken, und rechnet es sich der ganz ergebenst Unterzeichnete zur besonderen Ehre, dass ihm der Auftrag ertheilt worden ist, diesen Dank hiermit anzusprechen.

Mit ausgezeichnetester Hochachtung

zeichnet
A. B r a m m ,
Bürgermeister.

Die nächste gemeinsame Aufgabe, welche dem Münchener Comité und dem Vorstande der chemischen Gesellschaft obläge, müsse die Condensation des vielköpfigen General-Comités in ein werkfähiges Executiv-Comité sein. Er werde nicht ermangeln die Gesellschaft über die weitere Entwicklung der Sache *au courant* zu halten.

Der Vorsitzende erwähnt ferner, dass nach einer ihm von Hrn. Biedermann gemachten Mittheilung Hr. Dr. Hugo Müller in London die folgenden älteren Werke:

- 1) Erdmann's Journal für praktische Chemie. Jahrg. 1858—64.
- 2) Chemisches Centralblatt. Jahrg. 1858—64
- 3) Dumas Handbuch der Chemie, deutsche Ausgabe. Bd. 5, 6, 7, 8.
- 4) Berzelius Chemie, übersetzt von Wöhler, 1. Auflage.
- 5) Dana, Mineralogy.
- 6) Reichenbach, das Kreosot.

der Bibliothek der Gesellschaft zum Geschenk gemacht habe. Er spricht Hrn. Hugo Müller den Dank der Gesellschaft aus. Er hebt bei dieser Gelegenheit hervor, wie sehr die Bibliothek der Gesellschaft

sich dazu eignet, eine Sammelstelle für seltene chemisch wissenschaftliche Werke und solche von historischem Interesse zu werden und fordert die Mitglieder auf, nach Kräften zu der Bereicherung der Bibliothek in diesem Sinne beizutragen.

Hr. Scheibler begrüsst das von Hrn. Dr. Müller gegebene Beispiel als ein sehr nachahmungswerthes und nimmt Veranlassung, ein in seinem Besitz befindliches werthvolles Werk, Stahl's *Nova elementa chemiae*, der Bibliothek zu überweisen.

Für die Bibliothek sind ausserdem eingegangen bis zum 24. Juli:

Als Geschenk:

Sur le developpement de l'électricité statique; par M. Walther Spring. Bruxelles 1876.

Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure. Inauguraldiss. von Gerhardt Schreiber. Leipzig 1876.

Im Austausch:

American Chemist Vol. VI, No. 10 und 11.

Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 41, No. 5.

Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXVI, No. 3.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen No. 3. Mai.

Chemisches Centralblatt. No. 28, 29,

Deutsche Industriezeitung. No. 28 u. 29.

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 6.

Muandblad voor Natuurwetenschappen. No. 3.

Proceedings of the philosophical Society of Glasgow, Vol. X, No. 1.

Revue scientifique. No. 3 u. 4.

Durch Kauf:

Comptes rendus. T. LXXXIII, No. 1 u. 2.

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 221, Heft 1.

Mittheilungen.

304. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Dritte Mittheilung.)

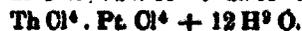
(Eingegangen am 12. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zur Ergänzung meiner letzten Mittheilung will ich, betreffend die Chloroplatinate der vierwerthigen Elemente, zuerst erwähnen, dass es mir nachher gelungen ist, zwei Verbindungen von Zinn und Zirkonium darzustellen. Sie krystallisirten aus einer Mischung von 1 Mol. der freien Chlorosäure und 1 Mol. Zinntetrachlorid oder Zirkoniumoxychlorid, nachdem die Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen im Wasserbade ausgetrieben war. Die neuen Verbindungen sind:

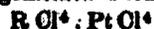
Stannichloroplatinat: $\text{Sn Cl}^4 \cdot \text{Pt Cl}^4 + 12 \text{H}^2 \text{O}$, in kleinen, glänzenden, hellgelben, dünnen, vierseitigen, vielleicht etwas schiefen Tafeln krystallisirend [gef. 13.94 — 14.98 Sn, 24.75 — 24.79 Pt. statt resp. 14.46 und 24.27].

Zirkonoxychloroplatinat: $ZrOCl^2 \cdot PtCl^4 + 12H^2O$, in kleinen, honiggelben, schief viereckigen Tafeln anschliessend [gef. 12.04 — 12.44 Zr, 27.33 — 27.75 Pt, 29.06 — 29.80 H^2O statt resp. 12.26, 27.01 und 29.47].

Stellen wir diese Chloroplatinat mit Cleve's Thoriumsals zusammen, so erhalten wir folgende Salzreihe:



Die verschiedenen Glieder derselben, bis auf den Wasserhalt vollkommen analog zusammengesetzt, zeigen untereinander eine Uebereinstimmung, welche theils als eine gute Stütze für die Quadrivalenz des Thoriums dienen kann, theils meine vorher ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass die vierwerthigen Elemente nur basische Chloroplatinat von der allgemeinen Formel



geben.

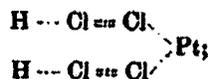
Ferner werde ich über eine soeben beendigte Untersuchung der Chloroplatinite berichten, welche auch in Hinsicht auf die Valenz der seltenen Erdmetalle von einigem Interesse ist. Da diese Verbindungen bisher beinahe unbekannt waren, musste ich, eben um nöthiges Vergleichsmaterial zu erhalten, die ganze Salzreihe untersuchen; ich erlaube mir daher hier über die Darstellung derselben etwas anzuführen.

Das erforderliche Platindichlorid stellte ich in grösseren Mengen durch anhaltendes Erhitzen der freien Chlorosäure $2HCl \cdot PtCl^4 + 6H^2O$ bis auf 300° in einer flachen Porzellanschale auf dem Sandbad dar, befreite das Produkt durch Waschen mit kochendem Wasser von noch unzerlegtem Platintetrachlorid, und bereitete dann die freie Chlorosäure $2HCl \cdot PtCl^2$ durch Lösung des Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure, wobei das ungeachtet der angewandten hohen Temperatur in sehr geringer Menge vorhandene, reducirte Platin zurückblieb. In der so gewonnenen Lösung waren noch immer einige Procent $2HCl \cdot PtCl^4$ nachweisbar, wahrscheinlich durch den oxydierenden Einfluss der Luft gebildet. Für die Darstellung der Chloroplatinite ist dies jedoch von keiner Bedeutung, falls die entsprechenden Chloroplatinat entweder schwerer oder leichter löslich als die darzustellenden Chloroplatinite sind, in welchem Falle man die freie unreine Chlorosäure nur mit Oxyden, Hydraten, Carbonaten oder Chloriden gerade zu sättigen und dann die überschüssige Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen auszutreiben hat. Andernfalls kann man aus der Mischung von Chloroplatinat und Chloroplatinat das erstere durch Chlorammonium gerade ausfällen, oder man stellt noch besser das

gut krystallisirende und leicht zu erhaltende Bariumchloroplatinat dar, und erhält daraus entweder die freie reine Chlorosäure durch Zerlegung mit einer hinlänglichen Quantität Schwefelsäure oder die Chloroplatinite durch doppelten Austausch mit den betreffenden Metallsulfaten.

Auf diese Weise sind die unten zu erwähnenden Chloroplatinite dargestellt. Sie sind meistens sehr leicht in Wasser löslich, zerfließen — einige nur ausgenommen — an der Luft, krystallisiren daher erst bei grosser Concentration der Lösung, in den meisten Fällen aber in schönen, dunkelrothen, wohl ausgebildeten, oft recht grossen messbaren Krystallen. Nur wenige sind wasserfrei; die meisten enthalten Krystallwasser, oft in bedeutenden Quantitäten, und verlieren gewöhnlich nur einen Theil davon bei 100°, wobei mehrere Salze in freies Platin und Chloroplatinate übergehen; nur Berylliumchloroplatinat gab bei dieser Temperatur auch Chlorwasserstoffsäure ab. Dampft man deren Lösungen bei Gegenwart freier Salzsäure ab, so geht das Platin oft durch den oxydirenden Einfluss der Luft zum Theil in vierwerthiges Element über; ich habe auch eine Bildung von Chloroplatinat durch Reduction von Platin beobachtet, nicht nur beim Abdampfen im Wasserbade, sondern auch unter den Recipienten der Luftpumpe. Aus diesen Gründen ist es am besten, bei der Darstellung der fraglichen Verbindungen immer von dem Bariumsalz auszugehen.

Wie die Chloroplatinate, lassen sich auch die Chloroplatinite als Salze einer freien Chlorosäure betrachten:



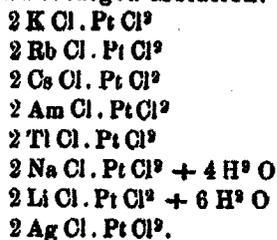
ersetzt man darin den Wasserstoff durch Metalle, so entstehen folgende normale Salze der verschiedenwerthigen Elemente:

- a. $2 \overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Cl} \cdot \text{Pt Cl}^2.$
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Cl}^2 \cdot \text{Pt Cl}^2.$
- c. $2 \overset{\text{III}}{\text{R}} \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{Pt Cl}^2.$
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{Cl}^4 \cdot 2 \text{Pt Cl}^2.$
- e. $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^3 \text{Cl}^6 \cdot 3 \text{Pt Cl}^2.$

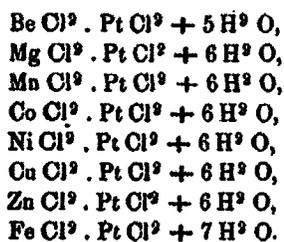
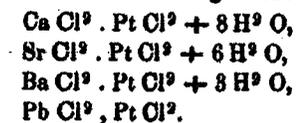
Um auf die Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle auf Grund der Zusammensetzung der Chloroplatinite, im Vergleich mit analogen Salzen anderer Metalle von genau gekannter Valenz, unten näher eingehen zu können, führe ich jetzt die bisher untersuchten Chloroplatinite an. der Kürze wegen nur die Formeln derselben au-

gebend. Ausser Kalium-, Silber-, Ammonium-, Barium- und Bleisalz, welche von Magnus, Peyrone und Lang dargestellt sind, sind alle neu:

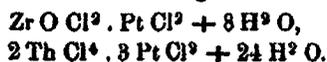
I. von einwerthigen Metallen:



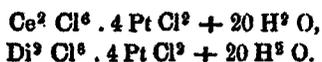
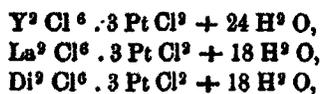
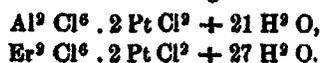
II. von zweiwerthigen Metallen:



III. von vierwerthigen Metallen:



IV. von sechswerthigen Metallen:



Wie man aus dieser Uebersicht ersieht, geben die Chloride der ein- und zweiwerthigen Metalle mit der in Rede stehenden Chloro-

säure nur normale Salze; sie sind augenscheinlich mit stark positiven Eigenschaften begabt. Quecksilberchlorid scheint sich nicht mit derselben vereinigen zu können; es löst sich zwar in reichlicher Menge darin, krystallisirt aber beim Abdampfen der Lösung, auch bei gewöhnlicher Temperatur, wieder frei aus. Ebenso verhält sich Cadmiumchlorid gegen die Säure; trotz vieler Versuche ist es mir bisher nicht gelungen, ein Chlorosalz von diesem Metalle darzustellen. Hydrargyronitrat fällt aus einer Lösung von Kaliumchloroplatinat ein amorphes, schwarsbraunes Präcipitat, das nicht näher untersucht wurde.

Unter den ein- zweiwertigen Metallen ist es nur Beryllium, über dessen Atomwerth die Chemiker nicht vollkommen einverstanden sind. Indessen dürfte man als Stütze für die Zweiwertigkeit desselben zu den anderen Gründen, die immer mehr sich anhäufen, auch die vollkommen normale Zusammensetzung des Chloroplatinates

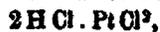


legen können.

Unter den Metallen von höherer Valenz als die schon erwähnten haben mir nur wenige normale Salze gegeben; sie scheinen vorzugsweise basische, einige auch saure Chloroplatinite zu bilden. Um zuerst die vierwertigen zu besprechen, so krystallisirte ein $\frac{1}{2}$ -normales Thoriumsals in äusserst zerfliesslichen, rhomboedrischen Krystallen aus einer Lösung, die gleiche Moleküle beider Bestandtheile enthielt. In der Vermuthung, dass auch Zirkonium eine analoge Verbindung geben würde, versetzte ich 3 Mol. freier Chlorosäure mit 2 Mol. Zirkonoxychlorid, erhielt aber aus dieser Lösung ein $\frac{1}{2}$ -normales Salz in kleinen, wahrscheinlich quadratischen Prismen.

Die Chloroplatinite der vierwertigen Metalle — das Zinnsalz ist nicht untersucht — zeigen also bei weitem nicht die Uebereinstimmung, welche man, zufolge der oben erwähnten analogen Zusammensetzungsart der Chloroplatinate derselben, hätte erwarten können.

Dasselbe gilt auch, wenigstens zum Theil, für die sechswertigen Elemente R^6 , welche wir nun näher in's Auge fassen wollen. Leider habe ich von solchen Metallen, über deren Sexivalenz keine Ungleichheit der Meinungen herrscht, nur ein einziges Salz anzuführen, nämlich das Aluminiumsals, wie das entsprechende Chloroplatinat $\frac{1}{2}$ -normal, aus einer Mischung von 1 Mol. $\text{Al}^3 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. der Säure in sehr schönen Prismen krystallisirend. Die Versuche, Chlorosalze von Fe^3 , Cr^3 und In^3 zu erhalten, sind bisher vergeblich gewesen. Ferrichloroplatinat scheint überhaupt gar nicht zu existiren; mischt man nämlich $\text{Fe}^3 \text{Cl}^6$ mit der Säure



so wird das Platin vierwertig; es entsteht Fe Cl^2 , welches in grü-

nen, wasserhaltigen Krystallen nebst Ferro- und Ferrichloroplatinaten anschiesst. Die grüne Chromchloroplatinatlösung giebt beim Abdampfen über Schwefelsäure einen Syrup, aus welchem, wenigstens bisher und nach Verlauf längerer Zeit, kein Salz krystallisirt ist. Indiumchloroplatinatlösung endlich schied immer Platin ab, nicht nur wenn man dieselbe bei 100°, sondern auch unter den Recipienten der Luftpumpe abdampfte.

Es bietet sich also nur ein einziges Salz, das obige Aluminiumchloroplatinat, dar, womit man die gewonnenen Chloroplatinite der Gadolinit- und Ceritmetalle, über deren Valenz noch verschiedene Ansichten herrschen, vergleichen kann. Unter denen hat nur Erbium eine damit analoge Verbindung, $\frac{1}{3}$ -normal, geliefert, welche auch in analoger Weise dargestellt wurde, und in langen, rothen Prismen anschoss.

Aus Lösungen, welche 2 Mol. Chlorosäure und 1 Mol. der Chloride $Y^3 Cl^6$, $La^3 Cl^6$ oder $Di^3 Cl^6$ enthielten, schieden sich diese Chloride in farblosen oder didymfarbigen Krystallen nebst rothen, in reinem Zustande daher schwer zu erhaltenden Chloroplatinaten ab. — Nur von Lanthan wurde es möglich, durch Umkrystallisiren ein reines Produkt zu gewinnen, aber dasselbe war das normale Salz

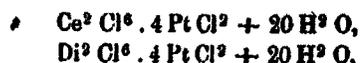


welches schiefe, vierseitige, dünne Prismen bildet.

Da die übrigen Metalle also durch die Abscheidung freier Chloride in den erwähnten Mischungen sicher Neigung, noch mehr Chlorosäure zu binden, deutlich zu erkennen geben, so stellte ich die Salze von Yttrium, Cerium und Didym aus 3 Mol. Bariumchloroplatinat und 1 Mol. die resp. Sulfate dar, erhielt aber aus den gewonnenen normalen Lösungen nur von Yttrium normales Salz



in langen, prismatischen Krystallen, von Cerium und Didym dagegen saure Salze:



in schiefen, vierseitigen, ziemlich grossen Prismen. Aus der Mutterlauge dieses Didymsalzes schied sich nachher ein normales, mit dem oben erwähnten Lanthansalz analog zusammengesetztes Chloroplatinat ab, nämlich



Das hier erörterte Verhalten der Cerit- und Gadolinitmetalle aus Lösungen von basischer Zusammensetzungsart normale Chloroplatinite und aus normalen Salzlösungen sogar saure Salze abzuscheiden, ist sehr bemerkenswerth. Besonders verdienen die genannten sauren Chloroplatinite Aufmerksamkeit; sie sind nämlich wahre Gegenstücke

der $\frac{1}{2}$ -Selenite, welche, wie ich schon längst¹⁾ gezeigt habe, für die ganze Klasse der achswerthigen Metalle zu bezeichnen sind. Sie sind auch Gegenstücke des in meiner letzten²⁾ Mittheilung erwähnten sauren Indiumchloroplatinats.



Wie oben erwähnt, hat Indium kein Chloroplatinat gegeben; der Zusammensetzung des letztgenannten Salzes zufolge könnte man vielleicht die Annahme wagen, dass Indium nur mit überschüssiger Chlorsäure sehr saure Chloroplatinite zu bilden vermag.

Ueberhaupt spricht sich in den Chloroplatiniten die Valenz der mehrwerthigen Elemente nicht so evident aus, wie man per analogiam, auf Grund der genau übereinstimmenden Zusammensetzung innerhalb der verschiedenen Gruppen von entsprechenden Chloroplatinaten, hätte erwarten können. Nur ein Erbiumsalz zeigt sich nämlich mit dem Aluminiumchloroplatinat vollkommen analog. Dies hat doch zweifelsohne darin seinen Grund, dass Chloroplatinite von Fe^2 , Cr^2 und In^2 bisher unbekannt sind; vielleicht geben sowohl diese wie die seltenen Erdmetalle saure Salze, worin man die gesuchte Analogie finden könnte. In wie fern diese Muthmaassung richtig sei, darüber werden Versuche entscheiden, die ich binnen Kurzem unternehmen werde.

Jedenfalls glaube ich, dass das hier Angeführte für die Frage über die wahre Valenz der fraglichen Elemente immer von Interesse ist.

Eben im Begriff dies abzusenden, empfangen ich mit dem 3. Hefte dieses Jahrgangs von Poggendorff's Annalen die Nachricht, dass Hr. Hillebrand in Bunsen's Laboratorium die spec. Wärme der Ceritmetalle bestimmt und solche Werthe dabei erhalten habe, welche die Folgerungen vollständig bestätigen, die man aus ausführlichen, hier in Schweden während der letzten Jahre ausgeführten Salzuntersuchungen dieser und der übrigen seltenen Erdmetalle gezogen hat.

Upsala, Universitätslaboratorium, 7. Juli 1876.

305. J. Annaheim: Ueber Krystallgestalt, specifisches Gewicht und Molekularvolumen des Oxysulfobenzids.

(Eingegangen am 15. Juli, verlesen in der Sitzung von Herrn Sell.)

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in wahrscheinlich nicht allzuferner Zeit die Kenntniss der krystallographischen Verhältnisse einen wichtigen Factor bilden wird zur genauen Beurtheilung einer chemischen Verbindung. Krystallgestalt und spec. Gewicht sind zwei

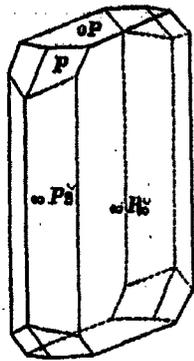
¹⁾ Diese Ber. VIII. 658. 8.

²⁾ Diese Ber. IX. 1059.

Momente, welche neben der chemischen Zusammensetzung in erster Linie berücksichtigt werden müssen, wenn es sich darum handelt, die gegenseitige Lagerung der Atome und Moleküle im Raum festzustellen, mit andern Worten, wenn unsere chemischen Formeln wirkliche und nicht bloß eingeblendete räumliche Deutung erhalten sollen.

Von diesen Gesichtspunkten geleitet, bemühte ich mich schon längst, grosse, messbare Krystalle von Oxysulfobenzid zu gewinnen, was bei gewöhnlicher Darstellung und Reinigungsmethode nicht möglich ist. Es ist mir das in vollkommenster Weise endlich auf folgende Art gelungen.

Man löst in einem Kolben oder Becherglas reines Oxysulfobenzid bis fast zur Sättigung in siedendem Eisessig auf, bringt die Lösung sofort ohne zu Filtriren in ein grosses bis auf 100° erhitztes Wasserbad, stülpt, damit die Flüssigkeit auf der Oberfläche nicht zu rasch erkaltet, und so ein zu schnelles Ausscheiden von vielen kleinen Krystallen veranlasst, ein zweites Becherglas darüber und lässt das Ganze, das man zum Schluss noch mit einem Tuch umwickelt, 24 Stunden ruhig stehen. Während die Flüssigkeit so langsam erkaltet, scheidet sich das Oxysulfobenzid in grossen prismatischen Krystallen aus, (Fig.), oft bis 2cm. Länge und 5—6mm. Dicke. Dieselben gehören dem orthorhombischen Systeme an und sind eine Combination von ∞P_{∞} , $\infty P_{\frac{1}{2}}$, $0P$, P . Die Pyramidenflächen sind in der Regel nur klein, hier und da fehlen sie ganz, und nur in seltenen Fällen ist die Pyramide vollständig ausgebildet.



Die Krystalle wurden von mir gemessen und habe ich dabei folgende Zahlen erhalten.

$$\begin{aligned} P/P &= 189^{\circ} 40' \text{ (an der Längsaxe } o) \\ P/P &= 127^{\circ} 30' \text{ (an der Queraxe } b) \\ \infty P_{\frac{1}{2}}/\infty P_{\infty} &= 65^{\circ} 20' \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich das Axenverhältniss:

a	:	b	:	c
0,58419	:	1,9829	:	1
Vertikalaxe		Queraxe		Längsaxe

Die grossen Krystalle sind in der Regel nur einseitig ausgebildet.

Das spec. Gewicht wurde bei 15° gefunden 1,3663 (Mittel aus 6 Bestimmungen) und hieraus ergibt sich das Molekularvolumen zu 182,9. Versucht man das Molekularvolumen der Verbindung auf das der einzelnen Elemente im festen Zustand zurückzuführen, so ergibt

sich aus der Formel $\begin{matrix} C_6 & H_4 & OH \\ C_6 & H_4 & OH \end{matrix} SO_2$.

$$\begin{array}{r} C_{12} = 12 \cdot 7,5 = 90 \\ H_{10} = 10 \cdot 6,5 = 65 \\ O_4 = 4 \cdot 5 = 20 \\ S = 1 \cdot 15,6 = 7,8 \\ \hline 2 \end{array}$$

182,8, indem

das Atomvolumen des Kohlenstoffs im amorphen Zustand ist	12 : 1,6 = 7,5
das Atomvolumen des Schwefels (orthorhombisch)	32 : 2,045 = 15,6
„ „ „ Wasserstoff	2 : 0,31 = 6,5
„ „ „ Sauerstoff	16 : 3,2 = 5

) aus Wasser

Die berechneten und die durch den Versuch gefundenen Zahlen zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung und ich habe mich deshalb veranlasst gesehen, die Untersuchung auch auf einige Derivate des Oxysulfobenzid auszudehnen.

Bis jetzt wurde das spec. Gewicht folgender Verbindungen ermittelt:

1. Tetrachloroxysulfobenzid sp. Gewicht = 1,7774 bei 16°
und hieraus das Molekularvolumen = 218,2.
2. Tetrabromoxysulfobenzid sp. Gewicht = 2,3775 bei 17°
und hieraus das Molekularvolumen = 238,0.
3. Tetrajodoxysulfobenzid sp. Gewicht = 2,7966 bei 19°
und hieraus das Molekularvolumen = 269,5

Bekanntlich besitzen die Elemente Chlor, Brom und Jod im freien Zustande dasselbe Atomvolumen, nämlich im Durchschnitt 25,5 (Normalvolumen, siehe R. Hermann, Journal für pr. Chemie 1876, S. 28). Nimmt man an, es treten die Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff mit demselben Volumen wie in Oxysulfobenzid in den genannten Verbindungen ein, so ergibt sich, dass das Chlor nur 0,6, das Brom 0,8 und das Jod 1,2 des Normalvolumens einnimmt, oder, was ich hier besonders hervorheben möchte, das Chlor erfüllt den kleinsten, das Jod den grössten Raum. Der gleiche Schluss lässt sich auch aus den von R. Hermann (s. o.) mitgetheilten Zahlen ziehen.

Ob das bei allen entsprechenden Chlor-Brom- und Jodverbindungen zutrifft, bleibt einstweilen eine offene Frage.

305. J. Annaheim: Ueber das absolute Gewicht der Atome,
ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 15. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In Nachfolgendem erlaube ich mir, auf einen Versuch aufmerksam zu machen, der, wie ich glaube, mehr wie manches andere geeignet ist, einem Zuhörer schnell und überzeugend eine Vorstellung zu geben von der ausserordentlichen Theilbarkeit der Materie, ausgedrückt in Maasse und Gewicht. Man benutzt hierzu das starke Färbvermögen von Fuchsin und Cyanin.

Um einen Begriff zu bekommen, welche Mengen Farbstoff mit blossem Auge noch wahrzunehmen sind, stellte ich folgendem Versuch an. 0,0007 Gramm Fuchsin ($C_{20}H_{19}N_3HCl$), also ein Körnchen von ungefähr 0,5 mm. Durchmesser, wurden in Weingeist gelöst, und die Lösung auf 1000 Cub.-Centimeter verdünnt. In jedem Centimeter waren also noch 0,0000007 Gramm Farbstoff enthalten. Füllt man diese Flüssigkeit in eine Bürette von ungefähr 1 cm. Durchmesser, so zeigt sie sich auf weissem Grund stark gefärbt, dass die Färbung von Ferne noch deutlich wahrgenommen werden kann. Lässt man nun aus einer solchen Bürette, einen Tropfen Lösung (wovon 35 auf einen Cub.-Centimeter gehen) senkrecht in ein kleines trockenes Reagirröhrchen von ungefähr 0,8 cm. Durchmesser fallen, so erkennt man noch mit Sicherheit die Rothfärbung des Tropfens, wenn man das Reagirrohr schief auf weisses Papier stellt, parallel der Papierfläche beobachtet und zum Vergleich ein zweites Röhrchen mit reinem Weingeist daneben hält. Hieraus ergibt sich, dass man mit blossem Auge noch 0,0000002 Gramm Fuchsin wahrnehmen kann. Nimmt man an, es sei in einem Tropfen der Lösung nur 1 Molekül Farbstoff enthalten (und so viel muss unter allen Umständen vorhanden sein), so berechnet sich das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu der erstaunlich kleinen Grösse von 0,00000000059 Gramm (nämlich $0,00000002 : 337,5$; Molekulargewicht = 337,5).

Derselbe Versuch wurde auch mit Cyanin ($C_{28}H_{23}N_3J$; M-G. = 526) ausgeführt. Es wurden gelöst 0,001 Gramm Farbstoff in 1 Liter Weingeist und in jedem Tropfen der Lösung war noch die Menge von 0,000000285 Gramm wahrnehmbar. Hieraus berechnet sich das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu 0,00000000054 Gramm, eine Zahl, die zufällig mit der obigen überraschend nahe übereinstimmt.

Aus den so eben mitgetheilten Versuchen ergibt sich auf Grundlage unserer heutigen Anschauungen mit mathematischer Bestimmtheit, dass im Maximum das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff nicht grösser sein kann, als

0,0000000005 Gramm.

In Anbetracht dieser kleinen Zahl wird man wohl für alle Zeiten darauf verzichten müssen, je ein einzelnes Atom zu sehen oder gar zu wägen.

Winterthur, den 13. Juli 1876.

Laboratorium der Industrieschule.

307. L. Pfaundler: Ueber A. Horstmann's Dissociationstheorie und über die Dissociation fester Körper.

(Eingegangen am 15. Juli.)

A. Horstmann hat schon zuerst in Liebigs Annalen¹⁾ dann kürzlich neuerdings in diesen Berichten²⁾ darauf hingewiesen, dass die bei der Dissociation fester Körper auftretenden Erscheinungen mit meiner Theorie der Dissociation, wie ich sie 1867 zuerst publicirt habe³⁾ nicht im Einklange stehen; er hat deshalb seinerseits eine Theorie vorgeschlagen, welche diese Schwierigkeit beseitigen soll und welche er von der meinigen für wesentlich verschieden hält. Zweck dieser Zeilen soll sein:

- I. zu zeigen, dass Horstmanns Theorie keine von der meinigen wesentlich abweichende Theorie der Dissociation, sondern vielmehr eine sehr scharfsinnige und schätzenswerthe Ergänzung derselben sei.
- II. einige Gesichtspunkte zu entwickeln, welche zwar noch keine genügende Erklärung des Verlaufs der Dissociation fester Körper enthalten, aber doch einsehen lassen, dass der für die Dissociation der Gase nachgewiesene Einfluss der Mengenverhältnisse bei den festen Körpern wesentlich anders sich gestalten könne.

I.

Was den ersten Punkt betrifft, so wird er am deutlichsten hervorgehen, wenn wir ihn in zwei Fragen trennen:

A) Wie geht die Dissociation vor sich?

B) Warum findet sie eine Grenze und zwar gerade dort, wo man sie beobachtet?

Bezüglich des Wie erklärt Horstmann selbst, meiner ursprünglichen Erklärung zu folgen, d. h. auch er adoptirt die Annahme gleichzeitiger entgegengesetzter Reaction, welche den eigentlichen Kern meiner 1867 veröffentlichten Theorie bildet.

Bezüglich des Warum der Grenze hingegen äussert sich Horstmann: „Die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung

¹⁾ Theorie der Dissociation. Liebigs Ann. Bd. 170, p. 192.

²⁾ Zur Dissociationslehre. Diese Ber. IX, Heft 10, p. 749.

³⁾ Beiträge zur chem. Statik. Poggend. Ann. Bd. CXXXI, p. 55.

ist aber nicht mehr, wie Pfaundler annahm, die Ursache des stationären Zustandes“, diese Ursache ist vielmehr in der Erreichung des Maximums der Entropie zu suchen. Horstmann weist dann in scharfsinniger Weise nach, dass beim Gleichgewichte dieses Maximum erreicht wird. Damit ist eine wesentlich neue Idee ausgesprochen welche in meiner Abhandlung von 1867 noch nicht enthalten war; dennoch muss ich die unabhängige Gleichzeitigkeit dieser Idee für mich in Anspruch nehmen, da ich dieselbe, wenn auch nur im Vorbeigehen und deshalb weniger ausführlich und ohne mathematische Begründung, aber doch ganz deutlich und bestimmt in meiner Abhandlung „über den Kampf ums Dasein unter den Molekülen ¹⁾“ ausgesprochen habe.

Diese Abhandlung wurde im September 1873 dem Redactionscomité des Poggend. Jubelbandes, Horstmann's Abhandlung im Oktober desselben Jahres an Liebigs Annalen eingeschickt. Letztere erschien aber früher, da sich die Publikation des Jubelbandes verzögert hatte. Beide Abhandlungen können also sicher als gleichzeitig und unabhängig anerkannt werden; beide bezeichnen als Bedingung des Eintritts des Gleichgewichtszustandes die durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie geforderte Erreichung des Maximums der Entropie.

Ich sprach dies (pag. 188) mit den Worten aus: „Da unter den Molekülen unter den angenommenen Verhältnissen ein vollkommener Kreisprozess herrscht, so müssen die positiven und negativen Verwandlungen in gleicher Grösse stattfinden.“

Horstmann sagt dasselbe (pag. 197) mit den Worten: „Es muss $dS = 0$ sein, wenn S die Entropie des Systems bedeutet.“

Diese beiden Sätze sind identisch.

Beide Abhandlungen stimmen auch darin überein, dass in beiden die einzelnen Vorgänge, welche zur Vermehrung oder Verminderung der Entropie führen resp. führen würden (Horstmann), oder welche als positive oder negative Verwandlungen zu betrachten sind (Pfaundler) aufgezählt werden. Ich habe dabei absichtlich das Wort *Diagregation* vermieden und umschrieben, weil es erfahrungsgemäss von den Chemikern oft missverstanden wird.

Horstmann sagt ferner: „Die Gleichung $dS = 0$ enthält die ganze Theorie der Dissociation.“ Wäre dies richtig, so hätte auch ich diese ganze Theorie mit den Worten ausgesprochen: „Beim Gleichgewichtszustand müssen die positiven und negativen Verwandlungen gleich gross sein.“

¹⁾ Poggend. Ann. Jubelband p. 182—198.

Ich möchte aber doch gegen die Behauptung, dass die Gleichung $dS = 0$ die ganze Theorie der Dissociation enthalte, folgenden Einwand erheben:

Würden sich einfach immer mehr Moleküle zersetzen, bis $dS = 0$ und dann ein Stillstand der Zersetzungen eintreten, dann wäre der Ausspruch zuzugeben. So aber gehört die Erklärung, wie das Gleichgewicht zu Stande kommt, nicht weniger zur Theorie, als die andere, warum es zu Stande kommt.

Die Bedingung $dS = 0$ enthält noch Nichts über die Art und Weise, wie die Moleküle sich dabei verhalten, ob sie nämlich nur zersetzt (oder nur verbunden) werden, oder ob beide Reactionen gleichzeitig stattfinden, sie enthält noch weniger eine Erklärung für die Möglichkeit gleichzeitiger entgegengesetzter Reactionen, wie ich sie durch die Annahme ungleicher Molekülzustände gegeben habe. Wenn ferner Horstmann sagt: „Die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung ist aber nicht, wie Pfaundler annahm, die Ursache des stationären Zustandes“ so erwidere ich: Diese Gleichheit ist auch jetzt noch als die unmittelbare Ursache des stationären Zustandes zu betrachten, wenn auch für den Umstand, dass diese Gleichheit eben bei diesem Grade der Dissociation eingetreten ist, die weitere Ursache in dem Eintritte des Maximums der Entropie zu suchen ist.

Ist demnach Horstmann's Theorie keine neue Dissociationstheorie, da sie den Vorgang der Dissociation nicht auf eine wesentlich andere Weise erklärt, so gebührt ihr doch das unbestrittene, bedeutsame Verdienst, die Beziehung zwischen der Dissociationsgrenze und dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welche ich nur andeutungsweise gegeben, in präciser mathematischer Form, sowohl allgemein als auch für die speciellen Fälle entwickelt, darzustellen. Ich stehe nicht an, dies als einen sehr wichtigen Fortschritt anzuerkennen.

II.

Ich komme nun zum zweiten Punkte. Horstmann hat mehrmals darauf aufmerksam gemacht, dass die bei der Dissociation fester Körper in Gas und festen Rückstand von mehreren Physikern (H. Debray, A. Lamy, F. Isambert, J. Wiedemann) erhaltenen Versuchsergebnisse mit den Folgerungen meiner Theorie nicht übereinstimmen. Ich habe dies selbst längst erkannt und mir auch eine Ansicht über den Grund dieses Widerspruches gebildet, wolte aber, so lange die Versuche anderer Experimentatoren (A. Naumann, K. Kraut, A. Weinholt) denen der früher genannten widersprechen, mit meinen diesbezüglichen Ansichten um so mehr zurückhalten, als diese heute noch nicht ganz geklärt sind. Nachdem nun aber A. Horstmann

durch die in diesen Berichten Heft 10, pag. 750 mitgetheilten sorgfältigen Versuche mit Chlorsilberammoniak die Isambert'schen Resultate bestätigt hat, will ich einige freilich noch lückenhafte Andeutungen hierüber veröffentlichen.

Dissociirt sich die feste Verbindung A B in das Gas A und den festen Körper B, so das als Rückstand der unvollendeten Zersetzung ein Gemisch von A B mit B zurückbleibt; so zeigen oben erwähnte Versuche, dass die Tension des Gases A nicht oder doch nicht merklich abhängt von den Mengenverhältnissen zwischen B und A B sondern nur von der Temperatur. Nimmt man von den frei gewordenen Molekülen A einen Theil weg, so ersetzt sich derselbe alsbald und der Druck auf die Flächeneinheit des Gefäßes kommt auf den ursprünglichen Werth zurück. Ebenso wenn man Moleküle A zuführt, deren Ueberfluss wenn auch langsam, absorbiert wird, so lange dies noch möglich ist.

Dass der Druck constant bleibt, heisset in die Sprache der dynamischen Gastheorie übersetzt, dass die Anzahl der Molekülstöße auf die Einheit der Oberfläche der Gefäßwände constant bleibt, was seinerseits mitbedingt, dass auch die Einheit der Oberfläche des festen Rückstandes dieselbe Anzahl Stöße erhält, und dieselbe Anzahl Moleküle zurücksendet. Diesen Fingerzeig auf die Oberfläche müssen wir beachten. Bei der Dissociation eines Gases sind stets alle Moleküle dem Verkehre d. h. dem Zusammenstosse mit allen anderen zugänglich, sie liegen gewissermassen alle an der Oberfläche. Nur unter dieser Bedingung ist ihre Menge massgebend für die Reaction. Beim festen Körper ist dies nicht der Fall, nur die an seiner Oberfläche liegenden Moleküle nehmen an den Stößen der gasförmigen Moleküle direkten Antheil und nur sie haben daher einen unmittelbaren Einfluss auf die Druckverhältnisse. Es kann daher bei den festen Körpern nicht die Menge, sondern nur die Oberfläche in Betracht kommen.

Unter Oberfläche verstehe ich hierbei die Gesamtheit der Moleküle des festen Körpers, welche durch den Stoss der geradlinig bewegten Gasmoleküle direkt betroffen werden können. Ihre Zahl ist immer sehr klein gegenüber der Gesamtzahl aller Moleküle des Körpers.

Nehmen wir also vorderhand an, die im Innern des festen Körpers vorhandenen Moleküle seien ohne allen Einfluss. Ist die Oberfläche durch theilweise Zersetzung mit den dadurch gasförmig gewordenen Molekülen in der Weise ins Gleichgewicht gekommen, dass von denselben gleichzeitig eben so viele Moleküle absorbiert als wieder abgegeben werden, so verhält sich diese Oberfläche dem Erfolge nach ebenso wie die Gefäßwände. Eine Vergrößerung dieser Oberfläche, würde, vorausgesetzt, dass auf derselben das Verhältnis

von A B zu B dasselbe bleibe, an der Gasepannung gar Nichts ändern können; selbst eine vollständige Auskleidung des Gefässes mit dieser Oberfläche würde die Tension eben so wenig ändern, wie eine vollständige Wegnahme des ganzen festen Rückstandes.

Anders natürlich, wenn durch Blosslegung einer noch unersetzten Bruchfläche, oder durch Einbringen einer bereits ganz zersetzten Oberfläche das Verhältnis zwischen B und A B geändert würde. Nimmt man aber in diesem Falle an (und man wird dies in den meisten Fällen thun können), dass die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle sehr klein sei gegenüber der Anzahl der geradlinig bewegten, so genügt eine kleine Verminderung oder Vermehrung der letztern, um die neue Oberfläche in den nämlichen Zersetzungszustand zu versetzen, wie die frühere hatte und das Gleichgewicht bei nur wenig verändertem Drucke wieder herzustellen. Bringt man z. B. in den Raum, wo dissociirter kohlensaurer Kalk mit Kohlensäure im Gleichgewicht steht, etwas Aetzkalk, so überzieht sich derselbe sogleich mit einem Häutchen von dissociirtem kohlensaurem Kalk von demselben Zersetzungsgrade, wie der andere. Die Anzahl Kohlensäuremoleküle ist allerdings um ein Gewisses kleiner geworden, aber vielleicht nicht um so viel, dass die Druckabnahme bemerkt würde. Je grösser der Gasraum in Verhältnis zur neuen Oberfläche, desto weniger wird sie bemerkt werden können.

Nun aber haben wir die Einwendung zu erledigen, die jedenfalls berechtigt ist, dass eben auch die im Innern des festen Körpers befindlichen Moleküle, wenn auch nur allmählig und in unverhältnismässig längerer Zeit, aber doch endlich an dem Verkehre theilnehmen. Es ist nämlich in vielen Fällen möglich, durch längeres Darüberleiten von Gas einen festen Körper durch und durch damit zu sättigen, so dass er die berechnete Menge davon aufgenommen hat; ebenso sicher gibt er in vielen Fällen beim Erhitzen auch aus dem Innern alle Gas-moleküle ab, wenn wir dieselben fortführen. Es schien demnach, dass doch allmählig durch Eingreifen dieser im Innern befindlichen Moleküle in die Reaktion die ganze Menge derselben ihren Einfluss auf die Tension geltend machen müsse, und wir ständen damit der alten Schwierigkeit neuerdings gegenüber.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich aber folgender Ausweg. Nach der obigen Definition der Oberfläche sind die nicht an der Oberfläche liegenden Moleküle solche, welche nicht direct von den Gas-molekülen getroffen werden können. Treten dieselben dennoch in den Verkehr ein, so ist dies also nur auf anderem Wege möglich. Man könnte sich etwa denken, dass die Wärmeschwingungen der festen Moleküle hierbei die Vermittlung übernehmen. Es könnte z. B. ein Molekül der Oberfläche an günstiger Stelle ein Gas-molekül aufnehmen und an einer andern Stelle seiner Bahn an Nachbarmoleküle

abgeben, die es in derselben Weisú weiterspediren. Doch mag man hierüber welche Vorstellung immer haben, das steht sicher, dass die Zeit, die vergeht, bis ein Gasmolekül den Weg aus dem Innern des Körpers in den freien Raum sowie von dort zurück ins Innere zurücklegt, durchschnittlich viel grösser sein muss, als die mittlere Zeit zwischen zwei Stössen eines geradlinig bewegten Moleküls, das nur von der Oberfläche reflektirt wird.

Nun gilt aber bekanntlich die Grundgleichung der dynamischen Gastheorie: $p = \frac{n m c^2}{3 v}$ nur unter der Annahme, dass die Zeit, die zum Stosse verwendet wird, verschwindend klein sei gegenüber der Zeit für die mittleren Wegstrecken zwischen 2 Stössen. Die Wirkung eines Moleküls, dessen Stosse der Zeit nach sehr weit auseinander liegen, weil es beim Stosse längere Zeit aufgehalten wird, ist verschwindend klein gegenüber der Wirkung derjenigen, welche keinen solchen Aufenthalt erleiden. In Bezug auf den Druck p ist daher die Stosswirkung der Moleküle, die aus dem Innern des Körpers sich losmachen oder dorthin zurückkehren, verschwindend klein; sie sind bei der Berechnung des Druckes nicht mitzurechnen und der Druck hängt daher nur von der Beschaffenheit der Oberfläche ab, welche selbst von der Temperatur abhängig ist.

Auf diese Weise wäre, so scheint mir, erklärt, dass einerseits die Zersetzung oder Verbindung allmählig ins Innere vordringen kann und dass andererseits doch dieser Theil des Processes auf die Dissociationstension ohne Einfluss bleibt.

Durch die vorstehende Skizze meiner Ansichten über diesen schwierigen Gegenstand beanspruche ich nicht eine genügende Erklärung der Dissociation fester Körper geliefert zu haben; ich wollte nur zeigen, dass ich die Hoffnung nicht aufgebe, meine Theorie auch in diesem Punkte mit der Erfahrung in Einklang zu bringen; ich zweifle auch nicht, dass sie dann mit den Folgerungen in Uebereinstimmung stehen werde, welche Horstmann in so geistreicher Weise aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie für diesen Fall entwickelt hat.

Innsbruck, 12. Juli 1876.

308. Friedrich Bente: Zur Darstellung der Levulinsäure und über Caragheenzucker.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Jahrgang VIII. dies. Berichte p. 416 ff. habe ich eine kurze Mittheilung über die Darstellung der Levulinsäure veröffentlicht, in welcher ich erwähnte, dass sich dieselbe ausser aus den von ihren

Entdeckern Tollens und Freiherrn Grote¹⁾ zu ihrer Darstellung gewählten Materialien (Rohrzucker und Inulin) auch aus Filtrirpapier, Holz und Caragheenmoos darstellen lässt. Ich habe durch weitere Versuche gefunden, dass sich dieselbe auch durch achttägiges Kochen von linksdrehendem Gummi arabicum mit 5proc. Schwefelsäure und weiterer Behandlung der Lösung in der von Tollens und Freiherrn Grote angegebenen Weise neben dem von Scheibler (Zeitschrift für Rübensucker-Industrie Bd. XIX. p. 822) dargestellten Arabinzucker²⁾ in sehr geringer Menge bildet.

Weitere Versuche über die Natur der in meiner früheren Mittheilung erwähnten, körnigen und dem levulinsäuren Silber scheinbar isomeren Verbindung ergaben, dass sich die gelbliche Färbung ihrer Lösung mit Thierkohle völlig entfernen lässt, und die farblose Flüssigkeit beim Verdampfen seidenglänzende Krystalle von der Form und Winkelgrösse des levulinsäuren Silbers ausscheidet.

Ueber den bei der Darstellung der Levulinsäure aus Caragheenmoos erhaltenen Zucker habe ich noch mitzutheilen, dass derselbe Silberlösung und Kupferlösung reducirt; in ammoniakalischer Silberlösung scheidet er beim Erwärmen im Wasserbade einen Silber Spiegel ab. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Er krystallisirt bis jetzt nicht. Ferner ergab sich, dass er das polarisirte Licht nicht dreht. Frühere Versuche schienen eine schwache Ablenkung nach links (-1° bei nicht sehr concentrirter Lösung) zu ergeben.

Ueber die weiteren Eigenschaften des Caragheenzuckers hoffe ich demnächst weiter berichten zu können.

Charlottenburg im Juli 1876.

309. P. Weselsky und R. Benedikt: Zur Kenntniss des Glycyrretins.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wie Gorup-Besanez³⁾ gezeigt hat, spaltet sich Glycyrrhizin beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in ein braungelbes Harz: Glycyrretin. Es lag nahe, dieses Harz nach der von Hlasiwetz angegebenen Methode mit schmelzendem Aetzkali zu behandeln, um vielleicht zu krystallisirbaren Zersetzungsprodukten zu gelangen.

¹⁾ Annal. der Chemie Bd. 175. p. 181 ff.

²⁾ Derselbe krystallisirt in der von Scheibler angegebenen Form. Leider hatte ich bis jetzt nicht Zeit die völlige Identität zu constatiren, hoffe die Arbeit aber bald beendigen zu können.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118. 286.

Glycyrrhizin wurde genau nach Gorup-Besanez' Vorschrift zerlegt, wobei mit ziemlicher Genauigkeit die von ihm angegebene Ausbeute von 65 Procenten Glycyrretin erhalten wurde. Zum Verschmelzen des letzteren muss man die 4—5fache Menge Aetkali anwenden, da die ganze Masse sonst leicht verflüchtigt. Man erhitzt so lange, bis aromatische Dämpfe in reichlicher Menge auftreten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure, wobei sich nicht unbeträchtliche Mengen einer nur sehr schwer weiter verschmelzbaren Harzmasse anscheiden.

Die filtrirte, klare Flüssigkeit gab nun an Aether einen krystallinischen Körper ab, der nach dem Putzen mit Bleisuckerlösung durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle in schönen, farblosen Körnern erhalten werden konnte.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen, die mit den für $C_7H_8O_3$ berechneten nahe übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	60.60	60.86
H	4.40	4.84

Der Wassergehalt der Krystalle betrug 11.72 pCt., die Formel $C_7H_8O_3 + H_2O$ verlangt 11.53 pCt. Der Schmelzpunkt lag bei 209° C., beim Erhitzen entwickelten sich Phenoldämpfe. Die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass dieser Körper Paraoxybenzoesäure sei. — Weitere Spaltungsprodukte des Glycyrretins konnten nicht nachgewiesen werden.

Wien, den 12. Juli 1876.

310. P. Weselsky und J. Schuler: Zur Darstellung des Hydrochinons.

(Eingegangen am 17. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Leitet man, wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, die Dämpfe der salpetrigen Säure in eine mit Eis gekühlte ätherische Lösung des Phenols, so erfüllt sich nach kurzer Zeit die kalt gehaltene, bräunlichgelbe, trübe gewordene Flüssigkeit mit Krystallnadeln. Sie sind salpetersaures Diazophenol.

Wird dieses Salz in einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst (1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser) mit Alkohol versetzt, hierauf filtrirt und Aether bis zum Trübwerden hinzugemischt, so krystallisirt, wenn man stark kühlt, nach einiger Zeit die schwefelsaure Verbindung, welche durch Chlorbarium mit Leichtigkeit in die salzsaure umgewandelt werden kann.

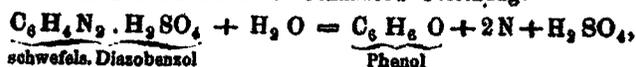
¹⁾ Diese Berichte VIII. S. 98

Es hat R. Schmitt ¹⁾ bereits zwei Diazophenole beschrieben und dieselben durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf die Amidprodukte des nicht flüchtigen Mononitrophenols vom Schmelzpunkte 110° C., und des flüchtigen vom Schmelzpunkte 45° C. erhalten. Er übergießt die chlorwasserstoffsäuren Amidphenole mit absolutem Alkohol, der mit salpêtriger Säure gesättigt ist; die anfangs blaue Lösung wird hinterher braun, und muss zur Vermeidung von zu starker Erwärmung mit Eiswasser gekühlt werden. Wird hierauf zu der auf diese Weise behandelten Lösung so viel Aether zugegossen, bis eine milchige Trübung erfolgt, so erstarrt die ganze Masse nach kurzer Zeit von den ausgeschiedenen chlorwasserstoffsäuren Diazophenolen.

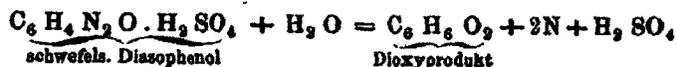
Zur Beantwortung der Frage, welches dieser zwei Diazophenole mit dem durch directe Bildung aus Phenol und salpêtriger Säure erhaltenen, identisch sei, wurden die beiden Nitrophenole, welche in so reichlicher Menge in der Mutterlauge des salpêtersäuren Diazophenols enthalten sind, nach dem benannten Verfahren von einander getrennt, mit Zinn und Salzsäure amidirt, und in die salzsauren Diazoprodukte umgewandelt. Es zeigte sich, dass die aus dem Nitrophenol vom Schmelzpunkte 110° C. erhaltenen chlorwasserstoffsäuren und schwefelsäuren Salze dieselbe Krystallform besitzen, wie die unseren; auch die salzsauren Platindoppelsalze hatten dieselbe Krystallgestalt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse im Wasser. ²⁾

Eine wässrige Lösung der schwefelsäuren Diazophenole gekocht, färbte sich dunkelroth und es schied sich aus derselben eine reichliche Menge eines rothbraunen Harzes ab, welche Ausscheidung trotz der Behandlung in einer Kohlensäureatmosphäre nicht verhindert werden konnte; nebenbei entwickelte sich Stickstoff.

Es sollte nämlich nach der bekannten Gleichung:



in diesem Falle also:



gebildet werden; es waren aber nach Beseitigung des Harzes nur sehr kleine Mengen eines durch Aether ausschüttelbaren Körpers vorhanden.

Kocht man dagegen eine wässrige Lösung derselben Produkte nach einem vorherigen Zusatz von 10—15 pCt. conc. Schwefelsäure und zwar so lange, bis sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt, so scheidet sich kein Harz ab; man hat nur nöthig dieselbe abzukühlen.

¹⁾ Diese Berichte I. S. 87.

²⁾ In 100 Theilen Wasser von 18° C. lösten sich vom Schmitt'schen Salz 2.54 Theile, von unserem Salz 2.85 auf.

mit Aether aussuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Rückstand, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Er ist destillirbar, sublimirt in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 170° C., seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid platte Nadeln von prachtvoll grüner Farbe und schönem Metallglanz. Die sublimirten Krystalle gaben bei der Verbrennung 65.60 pCt. Kohlenstoff und 5.58 pCt. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_6H_6O_2$, denn diese verlangt C 65.45 und H 5.45 pCt. Der Körper ist demnach Hydrochinon.

Mehrere in der obigen Weise mit einem schwefelsauren Diazophenol durchgeführten Versuche lieferten im Mittel 46.2 Procente Rohhydrochinon. Theoretisch sind 50 pCt. darstellbar. Diese Ausbente konnte jedoch nur dann erzielt werden, wenn das Kochen und Extrahiren mit Aether mindestens fünfmal wiederholt wurde.

Verarbeitet man ein unreineres Produkt, so erhält man eine Maximalmenge von 36 pCt. Rohhydrochinon. Zur Reinigung des letzteren löst man im Wasser, fällt die vorhandene kleine Menge Harz mit essigsauerm Blei, entbleibt mit Schwefelwasserstoff, schüttelt mit Aether und erhält das Hydrochinon nach dem Abdestilliren des Aethers ziemlich rein.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass der Zusatz der Schwefelsäure eine wesentliche Bedingung für die Ausbente an Hydrochinon ist, da bei Nichtanwendung der Säure eine tiefer greifendere Zersetzung zwischen dem entstandenen Hydrochinon und dem noch unzersetzten Diazophenol stattfindet.

Schmitt ¹⁾ führt an, dass bei dem Kochen der salzsauren Diazophenole mit concentrirter Salzsäure eine Verharzung eintritt.

Wir haben diese Versuche wiederholt, und können diese Beobachtung bestätigen, die Verharzung tritt aber ein, wenn das Kochen eine längere Zeit stattfindet. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Harzes und Ausschütteln mit Aether erhielten wir aber stets 30—36 Procente Hydrochinon.

Ueber die weiteren Zersetzungsprodukte der beiden Diazophenole, von denen einige prächtige Farbenercheinungen zeigen, werden wir in der nächsten Zeit Mittheilung machen.

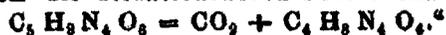
Wien, den 12. Juli 1876.

¹⁾ Diese Ber. I. S. 68.

311. L. Medicus: Spaltung der Uroxansäure.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Herrn Sell.)

Zur Ermittlung der Constitution der Uroxansäure schien mir besonders das Studium der beim Kochen der freien Säure mit Wasser eintretenden Zersetzung geeignet. Strecker¹⁾ bemerkt hierüber: „Während die Harnsäure der Einwirkung von Säuren und Alkalien energisch Widerstand leistet, ist die Uroxansäure ausserordentlich leicht zersetzbar. Schon das blosse Kochen mit Wasser genügt, um sie unter lebhaftem Aufbrausen (Entwicklung von Kohlensäure) zu zersetzen.“ E. Mulder²⁾ giebt an: „Es sei schliesslich erwähnt, dass die Uroxansäure mit Wasser bei ungefähr 60° zersetzt wird. Die Zersetzung wurde in einem Retörtchen mit Vorlage vorgenommen, worin kein Ammoniak condensirt wurde. Die Auflösung in der Retorte trockenets nach der Zersetzung zu einer klebrigen, im Wasser mit saurer Reaction löslichen Masse ein und bildete ein Bleisalz, dessen Bleigehalt dem des allantoinsäuren Bleies sehr nahe kommt:



Analysen sind nicht mitgetheilt.

Die von mir nach Strecker dargestellte Uroxansäure war aus Kaliumsalz gewonnen, dessen Reinheit durch eine Kaliumbestimmung geprüft wurde. Es ergaben 0,4851 gr. Kaliumsalz 0,2474 schwefelsaures Kalium, entsprechend 0,11106 gr. oder 22,47 pCt. Kalium. Nach der Formel $C_5H_3K_2N_4O_6 + 3H_2O$ berechnet 22,29 pCt. Kalium; $C_5H_3K_2N_4O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$ dagegen 21,72 pCt.

Die Uroxansäure wurde in Wasser gelöst und die Lösung gekocht; es entwich nur Kohlensäure, aber kein Ammoniak. Das Kochen wurde fortgesetzt, so lange Kohlensäure entwich und nun concentrirt; es wurde ein saurer Syrup erhalten, aus dem sich aber nichts Krystallinisches ausscheiden wollte. Zur Trennung der darin enthaltenen Substanzen wurde mit kohlensaurem Barium neutralisirt und die wässerige Lösung mit Alkohol ausgefällt. Es wurde so ein flockiger, voluminöser Niederschlag, ein Bariumsalz, erhalten. Die davon abfiltrirte alkoholische Lösung wurde durch Abdampfen von Alkohol befreit und schliesslich die concentrirte wässerige Lösung mit concentrirter Salpetersäure versetzt.

Durch die Salpetersäure wurde salpetersaurer Harnstoff ausgeschieden, der an seinen physikalischen Eigenschaften erkannt, zur vollen Sicherheit aber auch durch Bestimmung des daraus zu erhaltenden Ammoniaks nachgewiesen wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Ph. 155, 182.

²⁾ Diese Ber. VIII, 1293.

Es wurden 0,6436 gr. lufttrockenes Salz mit Kalilauge gekocht und das entwickelte Ammoniak in 20^{cc} Normalsalzsäure aufgefangen. Zum Zurücktitriren waren erforderlich 19,2^{cc} halbnormales Ammoniak. Daraus berechnen sich 0,1768 NH₃ oder 27,5 Theile auf 100 Th. Nitrat. Berechnet: 27,7 Theile.

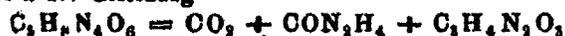
Das oben erwähnte Bariumsalz wurde mit Alk.öl gewaschen, im Exsiccator und schliesslich bei 100° getrocknet. — Die Bariumbestimmung ergab 0,3493 BaSO₄, entsprechend 0,2054 oder 37,23 pCt. Barium. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und das zurückbleibende Gemenge von Bariumcarbonat und Bariumoxyd gewogen. 0,2866 gr. der Salzes gaben 0,1642 gr. CO₂ und 0,0401 gr. H₂O. Der Rückstand (BaCO₃ und BaO) betrug 0,1390 gr., worin (nach Abzug des berechneten Bariumoxyds) 0,0279 CO₂ enthalten sein mussten. Im Ganzen waren also gefunden 0,1921 gr. CO₂, gleich 0,0524 gr. oder 19,66 pCt. Kohlenstoff und 0,0401 gr. H₂O, gleich 0,00446 gr. oder 1,67 pCt. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung ist leider verunglückt; doch beweisen die erhaltenen Resultate zur Genüge, dass hier Bariumglyoxalylharnstoff, (C₂N₂H₂O₂)₂Ba, vorliegt.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₂ = 72	19,62	19,66
N ₂ = 56	15,26	—
H ₂ = 2	1,61	1,67
O ₂ = 96	26,16	—
Ba = 137	37,35	37,23
C ₂ N ₂ H ₂ O ₂ Ba = 367	100,00	

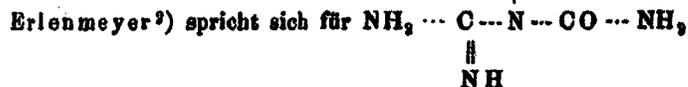
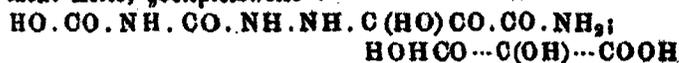
Der Bariumglyoxalylharnstoff ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung liefert beim Verdunsten einen zähen, dicken Syrup ohne Krystallisation. Durch Alkohol wird er aus der wässrigen Lösung in weissen, voluminösen Flocken gefällt, die unter dem Exsiccator zur weissen, leicht zerreiblichen Masse werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Spaltung der Uroxsäure nach der Gleichung

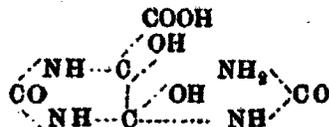


erfolgt und dass, anscheinend glatt, Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalylharnstoff entsteht. Allantoinensäure, wie E. Mulder angiebt, entsteht nicht. Der Glyoxalylharnstoff ist ohne Zweifel identisch mit dem als Spaltungsprodukt der Oxonsäure entstehenden Produkte. Doch werde ich dieses in einer späteren Abhandlung — es fehlt mir augenblicklich an Material zur Wiederholung des Versuchs, noch näher zu erweisen suchen, wie ich auch die Spaltung des Glyoxalylharnstoffs zu studiren im Begriffe bin.

Ueber die Constitution der Uroxansäure sind bis jetzt, soviel mir bekannt, 3 Ansichten geäußert worden. Strecker¹⁾ gibt ihr eine offene Kette; „beispielsweise“:

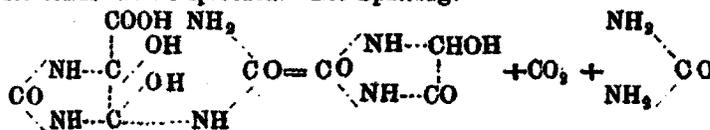


aus. Ich selbst hatte in meiner früheren Abhandlung³⁾ die Formel



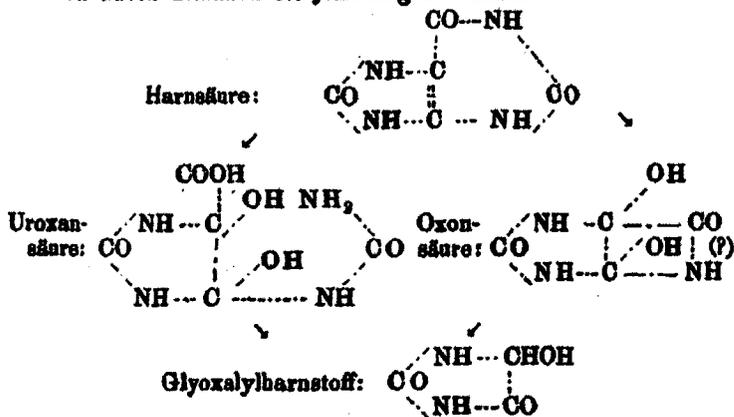
aufgestellt.

Die Resultate des Spaltungsversuches scheinen mir nun ganz entschieden für meine Formel der Uroxansäure und mitbin auch der Harnsäure zu sprechen. Die Spaltung:



verläuft ganz normal.

Wir haben demnach bis jetzt folgende Reihe:



Mein nächstes Bestreben muss jedenfalls sein, die Constitution der Oxonsäure und des Glyoxalyharnstoffes festzustellen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Münch. Ber. 2, 276.

³⁾ Ann. Chem. Ph. 175, 244.

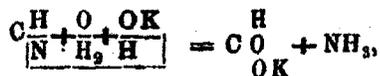
312. A. d. Claus: Ueber die Structur der Cyansäure
und Cyanursäure.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

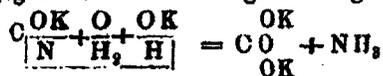
Als ich unter dem obigen Titel vor einiger Zeit in diesen Berichten (IX, 722) davor warnte, in den, von Herrn Nencki für die Guanaminderivata entwickelten Formeln einen Beweis für die Imidstructur der Cyansäure und Cyanursäure zu erblicken, da verwahrte ich mich ausdrücklich davor, damit eine Discussion über die Auffassung der genannten Säuren im Allgemeinen zu provociren. Leider hat sich aber — wie es mir scheint, in Folge eines totalen Missverständens meiner Absicht — doch eine Diskussion an meine Notiz, die durchaus nicht die Hydroxylstructur der Cyansäure etc. als bewiesen hingestellt, angeknüpft, und ich kann es um so weniger vermeiden, den Bemerkungen der Herren Nencki und Fleischer mit einigen Worten zu entgegenen. Um aber damit die ganze Controverse zu erledigen und jedem weitem Missverständnis vorzubeugen, scheint es mir gerathen, zunächst zu betonen, dass es sich allein um die nur in einer Form bekannten Cyansäure- und Cyanursäure-Verbindungen — also besonders die Hydrate und Metallsalze — hier handeln kann, und für diese eine Entscheidung zu Gunsten der einen $(\text{C}_{\text{OH}}^{\text{N}})$ oder andern $(\text{C}_{\text{NH}}^{\text{O}})$ Formel zu treffen nach meiner Ansicht weder beweisende noch zwingende Gründe vorliegen; denn die meisten Reactionen lassen sich gleich leicht nach beiden Ansichten ableiten, und wenn einzelne mehr für die eine Auffassung zu sprechen scheinen, so lassen sich auch wieder andere Thatsachen anführen, die die andere wahrscheinlicher zu machen scheinen.

Herr Nencki, der am Schluss seiner Notiz allerdings das Zugeständnis macht, dass an und für sich betrachtet die Constitution der Guanamine und der Cyanursäure ebenso gut nach der einen, wie nach der andern Formel erklärt werden kann (also in dieser Hinsicht ganz meiner Meinung ist), glaubt doch solche beweisende Gründe zu Gunsten der Imidformel auführen zu können. Er sagt: „dass die Cyansäure ein Carbimid ist, dafür sprechen hinreichende Beobachtungen, die nur unter dieser Annahme verständlich sein können. So der leichte Zerfall in CO^2 und NH^3 !“ Nun, ich muss gestehen, dieses erste Argument lässt sich an Mangel an Beweiskraft nicht übertreffen: denn Herr Nencki schreibt doch die Blausäure $\text{C}_{\text{H}}^{\text{N}}$ und erklärt demnach ihren Zerfall in Ameisensäure und Ammoniak nach der Gleichung:

IX/II/9



Und dem gegenüber sollte er die ganz analoge Gleichung:



für unverständlich erklären müssen? —

Die zweite Beobachtung, die Herr Nencki anführt, die Bildung von Formamid mit nasirendem Wasserstoffe kann doch wohl nicht als Thatsache hingestellt und als Beweismittel angezogen werden; denn ausser der kurzen Notiz Basaro's aus dem Jahre 1871, ist, soweit mir, und wie es scheint auch Herrn Nencki bekannt, keine Bestätigung dieser Reaction in unserer Literatur zu finden: durch die Analyse ist die Bildung des Formamids also jedenfalls nicht bestätigt,

und eine Verbindung von der Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \text{H}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, die sich durch Wasser-

stoffaddition aus der Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ arbeiten liesse, würde jedenfalls in ihren Reactionen (Bildung von Ameisensäure und Ammoniak, reducirender Wirkung etc.) dem Formamid¹⁾ sehr nahe stehen.

Sein drittes Argument: „die Bildung der Carbimid- (Isocyan- säure-) Aether aus cyansaurem Kali“ hat Herr Nencki durch seine folgende Auseinandersetzung eigentlich selbst entwaffnet, wenn er sagt: „Andererseits weist die Literatur der Cyankörper Fälle genug auf, die deutlich zeigen, wie unbeständig die wahren Cyansäureverbindungen sind und wie leicht sie in die entsprechenden Carbimidverbindungen übergehen. Schon das durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorcyan entstehende Cyanamid . . . scheint Carbodiimid zu sein.“ Also in dem Chlorcyan wird noch die wahre Cyangruppe der Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ entsprechend, angenommen; aber in dem Moment, wo statt des Cl die NH_2 gruppe eingeführt werden soll, da tritt Umlagerung zu Carbimid ein! Ganz schön! Aber wo bleibt nun der Beweis, dass es bei der Ueberführung des cyansauren Salzes in den Aether nicht gerade so ist, oder sein kann? Warum kann in dem cyansauren Kali keine wahre Cyanverbindung sein, die erst in dem Augenblick, in welchem für das K eine Alkylgruppe eingeführt werden soll, ganz analog wie bei der Cyanamidbildung in die Carbimidbindung übergeht?

¹⁾ Herr Gauss hat auf meine Veranlassung das genauere Studium der Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf Cyansäure in Angriff genommen.

Darin also, dass aus den cyansauren Salzen direct die Isocyan-säureäther erhalten werden, liegt absolut kein endgiltiger Beweis dafür, dass auch schon in den ersteren die Carbimidbindung anzunehmen ist. Und ganz das Gleiche gilt in Betreff der sogen. substituirten Melamine Hofman's, die Herr Nencki ebenfalls citirt. In Beziehung auf die Structurformeln dieser interessanten Verbindungen stimme ich vollkommen mit Herrn Nencki überein, aber wie ich schon vor einiger Zeit hervorhob, (vgl. Lieb. Ann. 179, 120.) halte ich sie nicht für wirkliche Substitute des Melamin's von welchem sie in allen ihren Eigenschaften ja bekanntlich auch sehr abweichen. —

Aus der Notiz des Herrn Fleischer (diese Ber. IX, 988) möchte ich nur einen Punkt berühren: Herr Fleischer bemerkt nämlich, dass er das von mir gewählte Beispiel von der Entschwefelung des Sulfoharnstoffes für nicht sehr glücklich gewählt betrachte, da er nicht behauptet habe, dass Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel doppelt an dasselbe Kohlenstoffatom gelagert sei, nicht entschwefelt werden könnten. — Nun Herr Fleischer hatte gesagt (Seite 473): „Aus diesem Resultat (der leichten Entschwefelung und der Ausbeute von 80 p. Ct. der theoretischen Menge Harnstoff) glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, die Formel, in welcher die COgruppe enthalten ist, also



anzunehmen, das heisst, in gewöhnliches Deutsch gebracht, doch wohl nichts anderes als: aus dieser leichten Entschwefelung ziehe ich den Schluss, dass der Schwefel nicht doppelt gebunden ist, und das scheint mir doch genau auf das hinauszukommen, wovon Herr Fleischer behauptet, es nicht gesagt zu haben. Die hierauf folgende, lehrreiche Insinuation über die Berechtigung zu Schlüssen über die Struktur wird noch übertroffen durch den daran angeknüpften indirekten Vorwurf, Gründe, die Herr Fleischer absichtlich verschwiegen, bei Beurtheilung seiner Schlussfolgerungen unberücksichtigt gelassen zu haben. Ich muss gestehen, diese Gründe hätte uns Herr Fleischer getrost in seiner ersten Mittheilung verrathen können, ohne Gefahr zu laufen, ein Plagiat zu erleiden: Auch auf sie passt die Bemerkung des Herrn Nencki (S. 1012) von dem Suchen nach experimentellen Beweisen, denen man es von vorne herein ansieht, dass sie Nichts beweisen können.

Freiburg i/Br. d. 22. Juli 1876.

313. E. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte IX, 616) erwähnte ich eines blauen Farbstoffes, welchen ich durch Einwirkung von Anilin auf das Anilinschwarz in höherer Temperatur erhalten hatte.

Da von anderer Seite wissenschaftliche Untersuchungen über diesen Gegenstand im Gange sind, sehe ich mich veranlasst, die bei Untersuchung des erwähnten Körpers gefundenen Thatsachen noch vor Schluss der Sitzungen mitzutheilen, während fernere Versuche noch im Gange sind.

Theoretische Spekulationen über diese Thatsachen behalte ich mir vor, bis diese Versuche, welche stets neue Gesichtspunkte bringen, einen Abschluss erlangt haben werden.

Zur Darstellung des betreffenden blauen Körpers wurde das rohe Anilinschwarz wiederholt mit Alkohol ausgekocht, darauf durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge die freie Base, und aus dieser durch Befeuchten mit Essigsäure das Acetat dargestellt. Letzteres wurde getrocknet, und darauf mit dem 8 bis 10fachen Gewicht Anilin in einer Retorte auf 150–160° C. erhitzt.

Die Einwirkung ging äusserst langsam von Statten, so dass zur völligen Umwandlung je nach der Quantität ein 6 bis 8 Tage langes Erhitzen nothwendig war. Eine Erhöhung beschleunigte zwar den Process, veranlasste jedoch die Bildung von Nebenprodukten, welche die Reinigung des Farbstoffes erschwerten.

Der Process wurde unterbrochen, sobald sich eine Probe ziemlich vollständig in Alkohol löste. Die Masse wurde jetzt in eine grössere Menge verdünnter Salzsäure gegossen, wobei ausser dem Anilin viele Unreinigkeiten in Lösung gingen, während der blaue Farbstoff in Form des Chlorhydrats gefällt wurde.

Letzteres wurde in Alkohol gelöst, nach theilweisem Abdestilliren derselben, mit Wasser und Natronlauge die Base abgeschieden, und diese durch wiederholtes Auflösen in Aether, und Fällen aus dieser Lösung mit Salzsäure gereinigt.

Die ätherische Lösung der reinen Base besass eine schön rothe, fast einer Fuchsinlösung gleichende Färbung. Durch Zusatz einer Säure wurde daraus das betreffende Salz vollkommen ausgefällt.

Das auf diese Weise gereinigte Chlorhydrat krystallisirt beim Erkalten seiner heissen alkoholischen Lösung in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

Es wurde oftmals aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt, welchem man, um einem Säureverlust vorzubeugen, jedesmal etwas

Salzsäure beifügte. Es blieb dabei ein rothvioletter Körper in den Mutterlauge, während das krystallisirte Salz selbst immer reiner blau wurde.

Es löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser. Die blaue Farbe der alkoholischen Lösung verwandelt sich durch feste Alkalien sowohl, als durch Ammoniak, in ein schönes Carmoisinroth.

Sowohl die alkalische Lösung der Base, als die neutrale der Salze wurde beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt, jedoch kehrt die Farbe augenblicklich an der Luft wieder zurück. Ebenso fand in sauren Lösungen durch Zink eine Entfärbung statt.

Von concentrirter Schwefelsäure wurde der Körper mit blauer Farbe gelöst. Beim Erhitzen trat die Bildung einer Sulfosäure ein. Concentrirte Salpetersäure, und selbst rauchende, löst ihn scheinbar unverändert mit blauer Farbe, und erst beim Erwärmen erfolgte Zersetzung. Ich habe von diesem Körper das Chlorhydrat, das Jodhydrat, das Pikrat, und das Chlorplatinat dargestellt, und analysirt. Alle Analysen, welche von den verschiedensten Darstellungen gemacht sind, führen zu der Thatsache dass hier eine Base vorliegt, welche 5 Stickstoffatome im Molekül enthält.

Die Analyse der nachstehenden Salze, welche alle ein Säuremolekül enthalten, lässt kaum eine Entscheidung über die beiden Formeln

$C_{36}H_{33}N_5$ und $C_{36}H_{31}N_5$, für die Base, zu.

Chlorhydrat. Dasselbe auf obige Weise dargestellt, bildet getrocknet ein lockres, krystallinisches Pulver, von veilchenblauer Farbe, und geringem Kupferglanz. Bei etwa 140° verlor es allmählich Salzsäure. Für nachstehende Analysen wurde es bei 100° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.						
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	$C_{36}H_{33}N_5.HCl.$	$C_{36}H_{31}N_5.HCl.$							
C	75.59	75.85	75.49	75.31	75.50	"	"	"	"
H	5.94	5.61	6.07	5.90	5.83	"	"	"	"
N	12.23	12.28	"	"	"	12.68	"	"	"
Cl	6.21	6.23	"	"	"	"	6.23	6.25	6.31

Analysen I, II, V, und VI wurden von Substanzen verschiedener Darstellungen gemacht, Analysen III, IV, und VII von derselben Darstellung.

Jodhydrat. Dieses wurde durch Fällen der in Aether gelösten Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, und war etwas schwieriger in Alkohol löslich, als das Chlorhydrat, im Uebrigen diesem sehr ähnlich. Es wurde bei 100° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
	$C_{26}H_{22}N_4HJ$	$C_{26}H_{22}N_4HJ$				
C	65.15	65.35	64.84	65.84	"	"
H	5.12	4.84	5.47	5.06	"	"
N	10.55	10.58	"	"	"	"
J	19.15	19.21	"	"	18.80	19.70

Analyse I und IV und ebenso II und III repräsentiren zwei verschiedene Darstellungen.

Pikrat. Dasselbe wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Pikrinsäurelösung dargestellt. Es war in Alkohol sehr schwierig löslich. Die erste Analyse bezieht sich auf das direkt gefällte Produkt, zur Analyse II wurde dasselbe aus Alkohol unter Zusatz von wässriger Pikrinsäurelösung umkrystallisirt. Es schied sich dabei als undeutlich krystallinisches Pulver aus und wurde bei 100° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
	$C_{43}H_{26}N_2O_7$	$C_{43}H_{26}N_2O_7$		
C	65.96	66.14	65.90	65.67
H	4.71	4.45	4.78	4.84
N	14.65	14.69	"	"
O	14.65	14.69	"	"

Platinsalz. Wurde eine schwach angesäuerte alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so schied sich das Chlorplatinat in Form eines violetten, krystallinischen Niederschlages aus. Dasselbe war sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ein in dem bei 120° getrockneten Salz vorgenommene Platinbestimmung liess es als ein Monoplatinat erkennen.

	Theorie.		Versuch.
	I.	II.	I.
	$(C_{26}H_{22}N_4HCl)_2PtCl_6$	$(C_{26}H_{22}N_4HCl)_2PtCl_6$	
	13.31 Pt	13.35 Pt	13.04 Pt.

Betrachtet man die sämtlichen analytischen Zahlen, so findet man, dass dieselben der Formel I am nächsten kommen. Die fast sämtlich etwas niedrigen Wasserstoffzahlen lassen jedoch die Möglichkeit der Formel II im Auge behalten.

Bei der Schwierigkeit, diese Frage auf analytischem Wege zu entscheiden habe ich Versuche begonnen, durch welche ich aus der Bildungsweise des Körpers, über dessen Constitution Aufschluss zu erhalten hoffe.

Leiden, Universitätslaboratorium.

314. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit den Verbrennungserscheinungen und den Produkten, die durch dieselben entstehen. Bei diesen Prozessen spielt eine hervorragende Rolle der Verbrennungspunkt; über diesen habe ich zunächst der chemischen Section der 47. Naturforscherversammlung¹⁾ einige Gesamtergebnisse meiner damaligen Untersuchungen in kurzen Umrissen vorgebracht. In einigen Berichten werde ich jetzt die Untersuchungen über denselben, welche zum Abschluss gebracht sind, vorführen.

Unter Verbrennungspunkt eines Körpers verstehe ich die Temperatur, bei der derselbe zuerst freien reinen Sauerstoff aufnimmt, mag diese Aufnahme nun in einer Oxydation des unzersetzten Körpers beruhen, oder mag sie unter Zerlegung desselben vor sich gehen; mag diese langsam unter schwer beobachtbarer Wärmeerzeugung oder schnell unter heftiger Wärme- und Lichtentwicklung entstehen. Die Lichtentwicklung wird häufig in den Begriff der Verbrennung hineingezogen. Da dieselbe aber, wie ich später zeigen werde, von nebensächlichen Umständen abhängt, so darf sie nicht als Erforderniss für die Verbrennung oder den Verbrennungspunkt gelten.

Obgleich seit langer Zeit die Verbrennungserscheinungen mit der grössten Aufmerksamkeit studirt werden, so finden wir doch nur bald hier bald dort sehr vereinzelte Angaben über die Temperatur, bei der ein Körper sich oxydiren oder verbrennen soll; genauere Untersuchungen fehlen uns hierüber gänzlich. Und selbst diese Angaben haben sich durch die später beschriebenen Beobachtungen fast alle als ungenau ergeben. Wenn bereits eine Temperaturbestimmung der Oxydation eines Körpers u. s. w. vorliegt, so werde ich darüber im Verlauf der Berichte Rechenschaft geben.

Der Grund dafür, dass man diesen Erscheinungen bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, liegt wohl wesentlich in der Beobachtung, dass die Temperatur, die zur Einleitung des Verbrennungsprozesses nothwendig ist, je nach Umständen eine verschiedene sein kann. So wird bekanntlich die Entzündung des Wasserstoffs leicht durch fein vertheiltes Platin bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, welche sonst nur bei sehr hohen Temperaturen entsteht. Ausserdem nahm man in der Regel an, dass die Verbrennung unter einfachen Verhältnissen meist nur bei nicht mehr bestimmbarer Temperatur vor sich geht.

¹⁾ Siehe Tageblatt Nr. 8 der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

In den später folgenden Besprechungen werde ich zeigen, dass der Verbrennungspunkt von der grössten Bedeutung zu werden verspricht, und dass er uns wichtigere Beiträge zur Kenntniss der einfachen Körper, der Entstehung ihrer Verbindungen und der Zusammensetzung der letzteren zu geben vermag, als Schmelzpunkt und Kochpunkt uns bis jetzt gegeben haben.

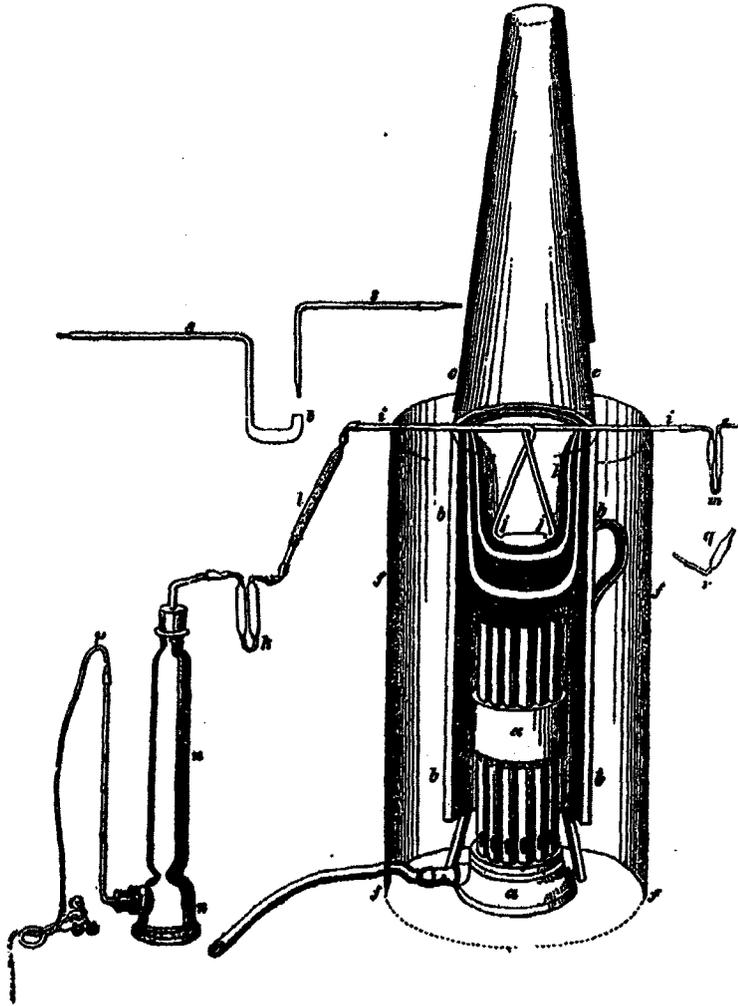
Erster Bericht.

Verfahren zur Bestimmung des Verbrennungspunktes.

Ehe ich die bei den Untersuchungen erhaltenen Resultate vorführe, will ich das Verfahren kurz angeben, durch welches sie gewonnen sind, und zunächst die Apparate beschreiben, welche zur Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten bei hohen Temperaturen erforderlich sind, und dann die Abänderungen angeben, welche dieselben bei andern Bestimmungen erleiden. Sie können bei diesen meist unverändert oder in einfacherer Zusammenstellung wieder angewendet werden.

Zur Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten bei hohen Temperaturen benutze ich einen grösseren Gasofen bestehend in einem Brenner *a* mit einem doppelten Mantel von Eisenblech *b*, über welchen letzteren ein Schornstein von Eisenblech *c* gestülpt werden kann. Die beigegebene Zeichnung besagt das Nähere. Die Gegenstände sind in dieser zum Theil im Durchschnitte und zum Theil in der Ansicht aufgenommen. Der Schornstein *c* hat auf der einen Seite einen Ausschnitt von unten mit der Weite von 15 mm. bis zur Höhe von 115 mm. und ferner noch andere ganz kleine Ausschnitte für später beschriebene Röhren *i* an den für diese erforderlichen Stellen. Um den ganzen Gasofen ist ein kreisförmig gebogener Schirm *f* von der Höhe des Ofens mit einem Ausschnitt für den Gas zuführenden Schlauch gestellt, welcher die starke Wärmeausstrahlung des Ofens mildert und die Luft, die zwischen Ofen und Schirm hindurch zu den Brennern gelangt, schon stark erwärmt. Auf Metallstäben *d* steht ein 123 mm. hoher und 80 mm. weiter Tigel *e* von Eisen, in welchem ein zweiter Tigel *h* von gezeichneter Form aus gebranntem und glasiertem Thone hängt. Theetassen sind von der Form und dem Material des letzteren sehr leicht zu beschaffen und erfüllen den Zweck vollkommen. Dieser Tigel *h* wird verdeckt mit einem kreisförmig ausgeschnittenen Eisenblech, welches auf der oberen Erweiterung des Tigels *h* ruht, und einen Durchmesser von 78 mm. hat. In diesem Blech ist ein Ausschnitt bis über die Mitte in der Weite von 14 mm. angebracht um dasselbe bei dem Rohr eines Thermometers vorbeizuschieben. Das Blech ist wegen seiner einfachen Form nicht besonders in der Zeichnung aufgeführt; ebenso ein dritter Tigel von derselben Form wie *h*, dessen Boden zum grössten Theil entfernt ist,

um der Kugel des Thermometers den Durchgang zu gestatten, und dessen Rand für eine oder zwei Röhren von der Form *t* bis zur nöthigen Tiefe an den betreffenden Stellen eingefellt ist. Derselbe wird umgekehrt auf den Tigel *h* gestellt und nach der Zusammenstellung der übrigen Apparate mit Ausnahme des Schornsteins *e* durch die Oeffnung im Boden mit lockerem Asbest gefüllt.



Ausser dieser Heizvorrichtung wird benutzt ein Druckthermometer mit einer Porzellankugel, dessen Construction ich in den wesentlichsten

Momenten bereits angegeben habe,¹⁾ und dessen ausführlichere Beschreibung demnächst erfolgen wird.

Die Kugel des Thermometers befindet sich im Thontiegel *h*, das Rohr an derselben geht durch die angegebene Oeffnung des Bedeckungsbleches, durch die Oeffnung des oberen Tiegels und nach rechtwinkliger Biegung durch den erwähnten grösseren Ausschnitt des Schornsteines.

Vermittelt des beschriebenen Gasofens wird nun eine sehr hohe Temperatur bewirkt. Zur Ausgleichung der durch diesen entstehenden einseitigen Erwärmung und zur Beseitigung einer einseitigen Abkühlung des Tiegels *h* sind die oben beschriebenen Einrichtungen nothwendig geworden.

Um die auf den Verbrennungspunkt zu untersuchende Gasart den hohen Temperaturen auszusetzen wird ein Glasrohr *i* von sehr schwer schmelzbarem Glase mit enger Oeffnung und einer Erweiterung bei *j*, wie die Zeichnung angiebt, gebogen. Das Rohr *i* wird gegen die direkte Erwärmung durch die Flamme da, wo letztere Zutritt hat, durch einen um dasselbe gebogenen Streifen Eisenblech geschützt. Mit diesem Rohre steht vermittelt eines Kautschukschlauchs, in dem sich etwas Asbest befindet, ein kleines Röhrchen mit wasserfreier Phosphorsäure *l* auf der einen Seite in Verbindung; an der andern Seite desselben und an dem Rohr *l* befinden sich, wie Zeichnung angiebt, zwei Uförmig gebogene mit etwas Schwefelsäure gefüllte Röhrchen *k* und *m*. In das Röhrchen *k* tritt die mit Sauerstoff gemengte Gasart durch den fast vollständig mit Wasser gefüllten Cylinder *n* vermittelt eines Tubulus und des Kautschukschlauches *p* aus einem kleinen Gasbehälter hinein. Durch einen Quetschhahn findet die Regulirung des Gasstromes statt. In dem Uförmigen Rohre *m* lässt sich durch Veränderung des Standes der Flüssigkeit leicht erkennen, ob in dem Glasrohr *ij* eine Verdichtung der Gasart stattfindet, oder ob eine Explosion in demselben vor sich geht. Zur besseren Wahrnehmung des Schalles bei diesen wird das Rohr *m* zweckmässig entfernt. Davor, dass eine solche Explosion nicht gefährlich werden kann, schützen die kleinen Mengen Asbest in dem Kautschukschlauche zwischen Rohr *l* und *i*, welche das Weitergehen der Explosion fast immer verhindern, ferner das Phosphorsäurerohr *l*, das Uförmige Rohr *k* und bis zur vollkommenen Sicherheit der Cylinder *n*. Die Röhrchen *k* und *l* haben den Zweck die Gasart zu trocknen. Die Erweiterung des Rohres *ij* gestattet eine grössere Aufnahme der Gasarten, während Temperaturveränderungen ausserhalb des Tiegels *h* der geringen Menge des Gases im Rohre *i* wegen keine bemerkbare Veränderung des ganzen Gasvolumens bewirken. Scheidet sich durch den Ver-

¹⁾ Siehe Tageblatt Nr. 4 der 48. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

brennungsprozess ein fester oder flüssiger Körper im Rohre *ij* ab, so muss dasselbe wiederholt nach den entstandenen Verbrennungen gereinigt oder erneuert werden. Es gilt dies auch für alle nachfolgenden Bestimmungen.

Sollen Verbrennungspunkte bestimmt werden, so werden die Apparate nach Anbringen von ein, zwei oder mehr Röhren von der Form *ij* wie beschrieben zusammengestellt. Nachdem durch die Gasflammen die Erwärmung bewirkt und die Bestimmung gemacht ist, lässt man in der gleichen Zusammenstellung die erhitzten Apparate erkalten, damit nicht durch schnellere Abkühlung die Kugel des Thermometers springen kann.

Sobald der Verbrennungspunkt erreicht ist, verbrennt sehr schnell, meist plötzlich das Gasgemenge, da die Moleküle des Sauerstoffs und der Gasart sich dicht neben einander befinden. Ist das Gemenge des Sauerstoffs und der Gasart nicht zu verschieden von dem, welches der Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes entspricht, so tritt Entzündung unter Explosion ein.

Auf drei verschiedene Methoden kann jetzt der Verbrennungspunkt gefunden werden, entweder durch die vermittelst Auge und Ohr wahrnehmbaren Entzündungen oder durch das Zurücktreten der Flüssigkeit im Rohre *m* oder durch Erkennung eines Verbrennungsproduktes.

Die erste Methode ist, wenn sie möglich, in den meisten Fällen als die bequemste vorzuziehen. Man lässt bei dieser durch Rohre *ij* einen nicht zu langsamen Gasstrom (ungefähr in jeder Secunde eine Blase im Rohre *k*) treten und beobachtet bei der Erwärmung die Temperatur der ersten und bei der Abkühlung die der letzten Explosion. Dieselbe Operation wird dann zur genauen Bestimmung unter ganz langsamer Erwärmung und Abkühlung in der Nähe der zuerst gefundenen Temperaturen wiederholt. Diese letzteren beiden Bestimmungen dürfen nicht um einen Grad von einander abweichen.

Ist der Verbrennungspunkt erreicht oder überschritten, so folgen die Explosionen regelmässig aufeinander.

Lässt sich der Verbrennungspunkt durch Explosionen nicht feststellen, so wird derselbe bei Gasarten, die bei der Verbrennung des Gasgemenges eine Verdichtung erleiden, durch Zurücktreten der Flüssigkeit im Rohre *m* erkannt, welche vorher in Folge der Ausdehnung der Gasarten durch die Wärme emporgedrängt wurde. Auch diese Beobachtungen werden zur genaueren Feststellung des Verbrennungspunktes unter ganz langsamer Steigerung der Temperatur wiederholt. Das Gasgemenge wird bei diesen Bestimmungen unter zeitweiligem Öffnen des Quetschhahnes häufiger erneuert.

Werden Gasgemenge untersucht, bei denen keine Explosion und keine Verdichtung bei der Verbrennung stattfindet, oder will man Erscheinungen beobachten, die eine sehr schwache Verbrennung geben,

so wird der Verbrennungspunkt durch Nachweisung eines Verbrennungsproduktes erkannt.

Für Körper, in denen durch gebildetes Wasser der Verbrennungspunkt nachgewiesen werden soll, wird nach dem sorgfältigen Trocknen von Rohr *tj* zwischen Rohr *l* und *i* ein innerhalb mit wasserfreier Phosphorsäure durch Schütteln wenig bestäubtes dünnes Glasrohr eingeschaltet und ein eben solches zwischen Rohr *i* und *m*. Die hierbei in Anwendung kommenden Kautschuckverbindungen werden mit Provençeröl durch Bepinseln stets gut bedeckt gehalten um die Diffusion des Wasserdampfes aus der atmosphärischen Luft in den Schlauch zu verhindern. Durch das erste Röhrchen wird zunächst erkannt, ob vollkommen trockene Gasarten in Rohr *tj* hineintreten, und durch das zweite, ob ein vollkommenes Trocknen des Rohres *tj* bewerkstelligt ist. Ist dies letztere bewirkt, so wird unter langsamem Hindurchleiten des Gasgemenges mittelst des Quetschhahns mit Hilfe des Durchsichtigwerdens der wasserfreien Phosphorsäure im zweiten Röhrchen das entstandene Wasser nachgewiesen.

Für Körper, in denen durch gebildete Kohlensäure der Verbrennungspunkt erkannt werden soll, wird bei der früheren Zusammenstellung der Apparate statt des Röhrchens *k* ein mit Kalilösung gefüllter Kaliapparat eingeschaltet, an dessen Ausgang ein Rohr angebracht ist, welches um jede Spur Kohlensäure aufzunehmen zusammengerolltes mit Kalilösung getränktes Filtrirpapier enthält. Statt des Röhrchens *m* wird weiter ein Röhrchen *qr* in der angegebenen Form befestigt, welches Barytwasser enthält und häufig erneuert werden muss. Durch einen weissen ringartigen Beschlag bei *r* und später durch eine Trübung der Lösung, herrührend von der entstandenen kohlen-sauren Verbindung wird jede Spur von gewonnener Kohlensäure nachgewiesen und eine starke Entstehung derselben durch eine weisse um jede Blase sich bildende Haut erkannt.

Sind Gasarten auf den Verbrennungspunkt zu untersuchen, welche hierzu keiner hohen Temperatur bedürfen, so sind die beschriebenen Apparate angemessen zu vereinfachen. Liegt der Verbrennungspunkt unter 300° , so wird die bekannte aus $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Kadmium, 2 Theilen Zinn, $7\frac{1}{2}$ Theilen Wismuth und 4 Theilen Blei bestehende Metallegirung, welche bei 70° ungefähr schmilzt in den Tigel *h* gethan und die Erwärmung statt durch den Ofen vermittelt eines stärkeren Brenners bewirkt, wobei ein Umrühren der Legirung zweckmässig ist, um überall die gleiche Temperatur zu erzielen. Hierbei muss die Porzellankugel des Thermometers sorgfältig vorgewärmt und abgekühlt werden, damit dieselbe nicht springen kann. — Nach dem Gebrauche muss die Legirung ausgeschüttet werden, weil dieselbe beim Festwerden das Gefäss zersprengt. Für sehr hohe Temperaturen eignen sich Legirungen nicht, weil sie zu stark verbrennen und die Oxyde

die Porzellankugel des Thermometers angreifen. Für Temperaturen zwischen 180 bis 450° kann man eine Legirung von einem Theil Zinn und einem Theil Blei zweckmässig verwenden, weil sie bei einem geringen Preise in dem Tigel stets bleiben kann. Liegt der zu bestimmende Verbrennungspunkt unter 70°, so wird zur Erwärmung von Rohr *tj* nur ein einfaches Wasserbad benutzt; auch hierbei muss für fleissiges Umrühren Sorge getragen werden.

Soll der Verbrennungspunkt flüssiger oder fester Körper bestimmt werden, so wird die beschriebene Vorrichtung in folgender Weise abgeändert.

Bei der Untersuchung von leicht flüchtigen Körpern bringt man dieselben statt Schwefelsäure in das Röhrchen *k* hinein, welches, wenn erforderlich, durch ein Wasserbad erwärmt werden kann. Sauerstoff lässt man nach Entfernung von Cylindern *n* durch dasselbe im langsamen Strome treten und bestimmt wie beschrieben aus einem auf tretenden Verbrennungsprodukt den Verbrennungspunkt.

Bei schwer flüchtigen Körpern fällt auch Röhrchen *k* fort. Dafür ist Rohr *jt* nach *l* hin etwas weiter. Die sorgfältig getrocknete Substanz wird in den weiten Theil desselben gebracht, und dann wie oben angegeben der Verbrennungspunkt bestimmt, indem die Substanz nach Bedürfniss erwärmt wird.

Nicht flüchtige Körper, deren Verbrennungspunkt durch ein gasförmiges Verbrennungsprodukt bestimmt werden soll, werden fein zerrieben und gut getrocknet in die Erweiterung *j* des zuletzt beschriebenen Röhrchens gebracht, dann weiter getrocknet und der Verbrennungspunkt derselben bei einem langsamen Sauerstoffstrom durch die Verbrennungsprodukte erkannt. Findet Verbrennung solcher Körper ohne Entstehung gasförmiger Produkte statt, wie bei der Verbrennung von Metallen u. s. w., so erleidet das Rohr *tj*, bei dem *i* jetzt wieder überall einen kleinen inneren Durchmesser hat, folgende Abänderung. Anstatt dass die Erweiterung *j* an beiden Seiten an *i* angeschmolzen ist, ist das dünne Rohr, wie Zeichnung *sts* zeigt, in die Erweiterung bei *t* gut eingeschliffen. Bei solchen Körpern, deren Verbrennungspunkt nicht sehr hoch liegt, kann die Biegung, welche Rohr *i* zu Bestimmungen bei hohen Temperaturen hat, fortfallen und die einfachere Biegung, wie Zeichnung *sts* anzeigt, bekommen. Nachdem die zu untersuchenden vollständig oxydfreien Körper in möglichst fein vertheiltem und trockenem Zustande in die Erweiterung bei *t* eingeschüttet sind, wird der Schliff eingepasst und das Rohr vorsichtig in die Legirung gebracht. Dieselbe tritt nicht durch den Schliff in das Rohr, verhindert aber jedes Austreten von Gasarten zwischen beiden Schliffen. Nach dem abermaligen Trocknen im Kohlen-säure- oder Stickstoffstrom, wenn ein Luftstrom nicht gebraucht werden kann, wird Sauerstoff hineingelassen und nach Abstellung des Stromes

die Sauerstoff-Aufnahme durch Zurücktreten der Flüssigkeit im Röhren *m* erkannt. Eine zweite Bestimmung wird zweckmässig mit neuer Substanz gemacht, da das entstandene Verbrennungsprodukt leicht den Verbrennungspunkt verändert.

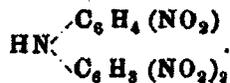
Nach dem beschriebenen Verfahren sind, wenn es nicht besonders angegeben ist, unwichtige Abänderungen abgerechnet, alle später folgenden Bestimmungen gemacht. Ist das Verfahren für den einen oder den anderen Körper wesentlich geändert, so wird eine solche Abänderung bei Angabe des Verbrennungspunktes beschrieben werden.

315. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

V.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Metanitranilin (Schmelzp. 108°), sowie auf das Dinitranilin (Schmelzp. $180-81^\circ$). Darstellung des α -Dinitrophenylmetanitranilins



Die Nitraniline, die ich in den nachfolgenden Versuchen mit α -Dinitrochlorbenzol zur Wechselwirkung brachte, boten ganz neue Gesichtspunkte dar; durch die an den Benzolkern getretenen, electronegativen Nitroylgruppen ist ihre Basicität geschwächt oder, wie bei dem Dinitranilin, vollständig verloren gegangen. Es war deshalb höchst interessant, den Effect festzustellen, der von diesen Verbindungen auf nitrirte, halogenisirte Kohlenwasserstoffe ausgeübt wird.

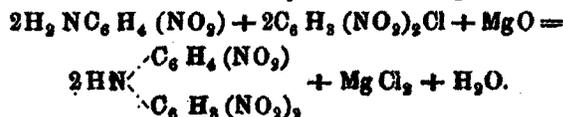
Um zunächst zu erfahren ob auch diese Körper in der Kälte aufeinander einwirken, wurden 1 Grm. Nitranilin und 1,5 Grm. α -Dinitrochlorbenzol mit kaltem Alkohol behandelt; es trat hierbei jedoch nicht die geringste Reaction ein. Hierauf wurden die in Alkohol gelösten Substanzen lange Zeit gekocht; nach dem Erkalten schieden sich indessen beide in den ihnen eigenen Krystallen wieder aus, und es war hieraus schon zu ersehen, dass sich die Körper nicht gegenseitig umgesetzt hatten. Es war somit nicht mehr daran zu denken unter diesen gewöhnlichen Bedingungen eine Umsetzung der Körper zu erzielen; ihre alkoholische Lösung wurde deshalb in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Explosionsofen bis auf 150° erhitzt. Nach 10stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet; es war kein Druck in derselben, und aus der alkoholischen Auflösung wurden auch jetzt noch beide Körper in Substanz wieder erhalten.

Der Unterschied, der sich durch die angeführten Versuche zwischen Metaantranilin und Anilin hinsichtlich ihrer Umsetzung mit dem α -Dinitrochlorbenzol herausstellte, war auffallend; die ausserordentliche Verschiedenheit beider Verbindungen musste einzig und allein dem Nitroylradicale und den damit geschwächten basischen Eigenschaften des Nitranilins zugeschrieben werden. Es lag deshalb der Gedanke nahe, ein dem beabsichtigten chemischen Process unschädliches, basisches Element hinzuzufügen, um durch dieses die Reaction einzuleiten. Aus diesem Grunde wurde schliesslich die Lösung der Körper mit Magnesia usta in eine Röhre eingeschlossen und 4 bis 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit war eine vollständige Veränderung im Rohr vor sich gegangen. Als Hauptprodukt hatte sich ein in kurzen, breiten, braungelben Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden. Durch Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure wurde die Magnesia gelöst und die Krystalle vollständig rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen $194-95^{\circ}$.

Bei der Stickstoffanalyse lieferten 0,4459 Gr. Substanz.

0,07863812 Gr. N., also 17,6 pCt. N.

Für das α -Dinitrophenylmetantranilin wurden 18,4 pCt., für das Nitranilin aber 20,3 pCt. N. berechnet. — Es unterliegt somit kaum einem Zweifel, dass sich die beabsichtigte Umsetzung vollzogen hat; denn in der salpetersauren Auflösung der Magnesia etc. liess sich das ausgeschiedene Chlor der organischen Verbindung nachweisen. Hiernach ist der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Das α -Dinitrophenylmetantranilin löst sich schwierig in kochendem Alkohol; Wasser, Aether, verdünnte Salzsäure, verdünnte Kalilauge und selbst conc. Schwefelsäure nehmen es spärlich auf; Eisessig dagegen löst diese Verbindung beim Kochen auf und aus der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten kurze, gelbe Nadeln aus.

Dass die Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Dinitranilin¹⁾ äusserst schwierig zu bewerkstelligen sei, dürfte aus den vorhergehenden Versuchen, sowie aus den Arbeiten Clemm's gefolgert werden, aus denen hervorgeht, dass die Basicität des Dinitranilins vollständig zu Null geworden ist. Ich begann deshalb meine Versuche sofort damit, die im molekularen Verhältnisse stehenden abgewogenen Mengen dieser Körper unter Alkoholzusatz in eine Röhre einzuschmelzen. Da diese Operation ohne Erfolg war, so beschickte ich eine neue Röhre

¹⁾ W. Rudnew hat nachgewiesen (Zeitschr. f. Chem. 1871, 202), dass das Clemm'sche dem Gottlieb'schen Dinitranilin identisch ist.

mit derselben alkoholischen Lösung und fügte Magnesia usta hinzu. Nachdem die zugeschmolzene Röhre mehrere Stunden auf 200° erhitzt worden war, war es nicht zu verkennen, dass eine Veränderung mit dem Dinitranilin und dem α -Dinitrochlorbenzol vor sich gegangen war. Das Wesen der Umsetzung ist indessen von mir bis jetzt nicht aufgeklärt worden.

Am Schlusse meiner Untersuchungen über die Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf Amine angelangt, unterlasse ich es nicht, die erhaltenen Resultate zusammenzufassen:

1. Die Umsetzung des α -Dinitrochlorbenzols mit den basischen Aminen geht, wie früher Clemm, sowie Engelhardt und Latschinoff¹⁾ gezeigt haben, schon in der Kälte vor sich; es erfordert dabei 1 Molekül α -Dinitrochlorbenzol stets 2 Moleküle einer einsäurigen Base.

2. Mit dem Verschwinden der basischen Eigenschaften der Amine, durch den Eintritt von Nitroylradicalen, vermindert sich ihre Umsetzungsfähigkeit mit dem α -Dinitrochlorbenzol. Die Umsetzung kann aber durch eine dem Process sonst unschädliche Base, wie Magnesia usta, durch Wärme und Druck begünstigt und eingeleitet werden.

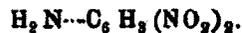
3. In allen Fällen ist der Umsetzungsprocess ein wechselseitiger Substitutionsprocess. Das Amin wird dinitrophenylirt und der aus demselben sich abscheidende Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor des Dinitrochlorbenzols zu Salzsäure, die sich mit der überschüssigen Base zu entsprechenden salzsauren Salzen vereinigt.

4. Die basischen Eigenschaften der Amine begünstigen und verursachen die leichte Beweglichkeit des Chloratoms ebenso, wie die elektronegativen Nitroylgruppen des α -Dinitrochlorbenzols.

5. Alle bis jetzt von mir untersuchten Amine haben durch Aufnahme des dinitrirten Radicals ihren basischen Charakter vollständig verloren.

VI.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Oxamid. Darstellung des Orthoparanitranilins

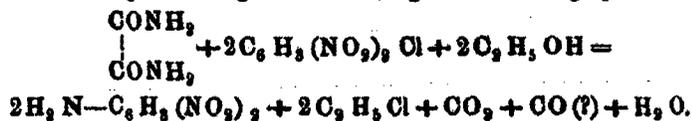


Im Folgenden werde ich Versuchsreihen mittheilen, die ich mit dem α -Dinitrochlorbenzol und einigen Säureamiden ausgeführt habe. Ich lasse zuerst die Beschreibung derjenigen Versuche folgen, die mit dem Oxamid unternommen sind.

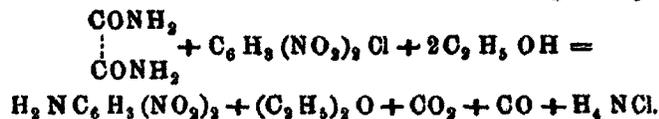
Nimmt man eine alkoholische Lösung von α -Dinitrochlorbenzol und bringt dieselbe mit Oxamid zusammen, so wirken beide Körper ebensowenig in der Kälte als beim Kochen in einem Kolben aufeinander.

¹⁾ Jahresber. 1870, 520.

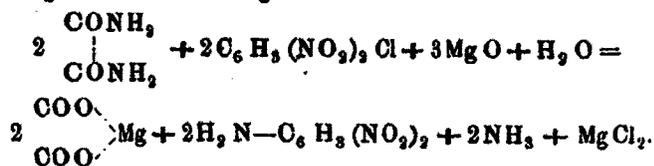
ander ein. Wurden die alkoholischen Lösungen beider Körper aber in Röhren eingeschmolzen und 5 Stunden auf 150° erhitzt, so wurde ein kleiner Theil zur Umsetzung gebracht, der grösste Theil blieb aber während dieser langen Zeit unverändert. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck in derselben, wurde ihr Inhalt aber nur wenig erwärmt, so entwich Chloräthyl und Kohlensäure. Die breiten, kurzen Krystallnadeln, die sich aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden hatten, erwiesen sich als ein Gemisch von Dinitranilin und α -Dinitrochlorbenzol. Salmiak wurde äusserst wenig aufgefunden. Die nachgewiesenen Körper deuten darauf hin, dass unter diesen Verhältnissen, unter denen 4,5 Gr. α -Dinitrochlorbenzol auf 1 Gr. Oxamid einwirkten die Umsetzung nach folgender Gleichung von Statten ging:



Wurden dagegen 0,5 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 0,22 Gr. Oxamid mit 90 gräd. Alkohol eingeschlossen und 6 Stunden auf 200 bis 230° erhitzt, so war die Umsetzung nach genaunter Zeit vollständig und es konnten alsdann in der Röhre Dinitranilin, Aethyläther, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorammonium nachgewiesen werden. Diese Produkte sind ein Beweis für die nachstehende Umsatzgleichung:



Um den chemischen Process zu unterstützen, wurden schliesslich nochmals 0,44 Gr. Oxamid, 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Magnesia usta mit 90 gräd. Alkohol eingeschmolzen und nur 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die Umsetzung war vollständig beendet und es waren Ammoniak, Dinitranilin, Oxalsäure und Magnesiumchlorid in nicht geringen Mengen nachweisbar. Es ist in diesem Falle die Wechselwirkung nach der Gleichung:



von statten gegangen.

Freiburg, den 22. Juli 1876.

316. Fr. L. Sonnenschein: Ueber einige Bestandtheile von *Gelsemium sempervirens*.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Seit einigen Jahren wurden verschiedene aus der Wurzel des wilden Jasmin, *Gelsemium sempervirens* Gray, *Gelsemium nitidum* Michaux, *Begonia sempervirens* Willdenow, *Scrophularineae* dargestellte Präparate in Nordamerika als Arzneimitteln verwendet. Es sind dieses vorzüglich das *Extractum fluidum* und das *Gelsemin*. Ersteres ist ein concentrirter spirituöser Auszug der Wurzeln, letzteres ein eingetrockneter alkoholisch-ätherischer Auszug, welcher viel Harz enthält.

Obgleich schon verschiedene Chemiker und neuerdings Wormsley sich mit der Untersuchung der Bestandtheile dieser Droge beschäftigt, so fehlen dennoch bis dahin genauere Angaben über die Zusammensetzung und die Natur der beiden hervorragendsten Bestandtheile, nämlich einer stickstofffreien den Säuren sich nähernden und einer stickstoffhaltenden basischen Verbindung.

Hr. Charles Robbins aus Newyork, der sich für diesen Gegenstand besonders interessirte und dem eine beliebige Menge des Materials zu Gebote stand, führte in meinem Laboratorium eine Reihe von Untersuchungen zur nähern Kenntniss dieser Körper aus, worüber ich hier Folgendes mittheile.

Die zerkleinerten Wurzeln werden mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen, die Auszüge concentrirt und nach Trennung des hierbei ausgeschiedenen Harzes so lange basisches Bleiacetat zugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag dient vorzüglich zur Darstellung der indifferenten Verbindung, während die Flüssigkeit zur Abscheidung des stickstoffhaltenden Körpers verwendet wird. Vortheilhafter für die Ausbeute ist es, wenn statt des wässerigen Alkohols ein Gemisch von 1 Aether und 3 Alkohol zur Extraction dient.

Der Bleiniederschlag wird nun in üblicher Weise in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das von dem Schwefelblei getrennte Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die so erlangte Flüssigkeit wird nun mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem freiwilligen Verdunsten leichte, nadelförmige Krystalle, welche von der ihnen anhängenden, röthlichen, harzigen Masse durch absoluten Alkohol noch zu trennen ist. Man kann auch aus dem käuflichen *Extractum fluidum* durch direktes Ausschütteln mit Aether die Verbindung erhalten, ein Verfahren, dessen sich Wormsley bedient hat.

Die so gereinigte Substanz stellt einen weissen, leicht zu büschlichen Gruppen krystallisirenden, geruch- und fast geschmacklosen

Körper dar, der schwach-saure Eigenschaften besitzt. Nur beim langsamen Krystallisiren aus einer Aether-Weingeist-Lösung erhält man dieselbe in den nadelförmigen Krystallen. Wird die Substanz bis ca. 160° erhitzt, so schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt unter Bräunung eine Zersetzung und schliesslich, bei Steigerung der Temperatur eine vollständige Verflüchtigung ein.

Geschieht das Erhitzen sehr vorsichtig, so kann ein Theil der Masse sublimirt werden. Die Verbindung ist schwer in kaltem, bedeutend leichter in siedendem Wasser. in ca. 100 Th. kaltem Alkohol, fast gar nicht in reinem, und leicht in Alkohol haltendem Aether löslich.

Die wässrige Lösung zeichnet sich durch ihre bedeutende Fluorescenz aus, welche noch bei sehr starker Verdünnung zu erkennen ist. In einer alkalischen Lösung tritt diese Erscheinung noch deutlicher hervor, es erscheint alsdann die Flüssigkeit bei durchfallendem Licht gelb, bei reflectirtem blau.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie mit gelbrother Farbe gelöst, die Lösung wird durch vorsichtiges Erwärmen chocoladebraun.

Salzsäure bringt damit keine auffallenden Erscheinungen hervor.

Wird die Substanz mit einer geringen Menge Salpetersäure geschüttelt, so resultirt eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak eine tiefblutrothe Färbung annimmt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass noch 0.00002 gr. der Verbindung dadurch erkannt werden kann.

Wormsley ist bei seinen Untersuchungen zu denselben Resultaten gekommen und hat die Verbindung „Gelseminsäure“ genannt und zwar zunächst gestützt auf die saure Reaction, dann aber noch darauf, dass die Verbindung mit einem Alkali in den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge hervorbringt. Diese Niederschläge hält Wormsley für unlösliche Gelseminate, jedoch haben genaue Untersuchungen, bei welcher die Niederschläge auch mikroskopisch beobachtet wurden, dargethan, dass dieselben mit Ausnahme der Bleiverbindung aus dem Hydroxyd des Metalls, zum Theil mit der vermeintlichen Gelseminsäure vermischt, bestanden.

Obwohl nun kein Zweifel obwalten konnte, dass die von Robbins aus der Gelsemin-Wurzel dargestellte Verbindung mit der von Wormsley beschriebenen identisch sei, so erschien es dennoch zweifelhaft, dass diese Substanz, wie jener annimmt, eine neue, bis dahin unbekannte Säure sei, hingegen machen viele Gründe es wahrscheinlicher, dass sie mit dem aus der Rinde des *Aesculus Hippocastanum* L. dargestellten Aesculin (früher Polybrom genannt) übereinstimmt.

Diese Uebereinstimmung wird beobachtet in Bezug auf die äussern Eigenschaften sowohl als das chemische Verhalten, von welchem be-

sonders hervorzuheben ist: die blaue Fluorescenz der wässrigen, der gelb und blaue Dichroismus der alkalischen Lösung, dann die Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, das Verhalten bei erhöhter Temperatur u. s. w. Diese Congruenz des Verhaltens wurde durch Parallelversuche mit käuflichem Aesculin festgestellt, wobei dann auch das charakteristische Verhalten des Aesculin's gegen Salpetersäure und Ammoniak sich herausstellte. Auch wurde aus dem aus Gelsemium gewonnenen Aesculin durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure Zucker abgespalten und durch die Fehling'sche Probe nachgewiesen.

Um die Identität der beiden Verbindungen noch näher zu constatiren, wurde die bei 115° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz mit Kupferoxyd verbrannt. Hierbei wurden gefunden:

	I	II
C	52.04	51.82
H	5.18	4.98

Nach Rochleder hat das Aesculin die Formel: $C_{30} H_{34} O_{19}$. Hieraus die procentische Zusammensetzung berechnet ergibt: C 51.57, H 4.87.

Eine weitere Bestätigung wurde im Wassergehalt gefunden. Die lufttrockne aus Gelsemium gewonnene Substanz verlor bei 110° getrocknet 4.73 pCt. Wasser. Das Aesculin = $C_{30} H_{34} O_{19} + 2 Aq.$ verliert beim Trocknen 4.90 pCt.

Hiernach erscheint es zweifellos, dass der aus der Gelsemium-Wurzel dargestellte sauer-reagirende Körper mit dem Aesculin vollständig übereinstimmt.¹⁾

Die Eingangs erwähnte, von dem Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde von dem aufgelösten Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, dann aus der noch sauren Lösung durch Ausschütteln mit Aether möglichst das darin noch befindliche Aesculin entfernt, der Aether durch Erwärmen verjagt und darauf mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt. Hierbei schied sich ein heller, flockiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen, welches wegen der wenn auch geringen Löslichkeit nicht lange fortgesetzt werden darf, zur Reindarstellung in Salzsäure gelöst wurde. Die filtrirte Lösung wurde nach Zusatz von Kali mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, wobei auf den Wandungen des Gefässes ein farbloser, durchsichtiger, lack-ähnlicher Ueberzug zurückblieb.

Bei den verschiedenen Versuchen stellte sich heraus, dass die durch wässrigen Alkohol erlangten Auszüge die grösste Ausbeute von diesem Körper gaben. Beim gelinden Erwärmen der Schale

¹⁾ Die Arbeiten über Aesculin werden noch fortgesetzt.

blähte sich die darin befindliche Substanz unter Verlust des darin noch eingeschlossenen Aethers stark auf und stellte eine amorphe, durchsichtige, spröde Masse dar, die sich zu einem fast farblos mit einem Stich in Rosa erscheinenden Pulver zerreiben liess. Dieses war vollständig amorph, beim gelinden Erhitzen, noch unter 100° schmolz dasselbe zu einer farblosen Flüssigkeit, bei erhöhterer Temperatur wurde es zum Theil zersetzt. In Wasser war dasselbe schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Die Reaction ist sehr stark alkalisch, der Geschmack sehr bitter.

Das Verhalten dieses mit allen Eigenschaften eines Alkaloids ausgestatteteten Körpers „Gelsemin“ genannt ist kurz Folgendes:

Säuren werden dadurch vollständig neutralisirt, jedoch gelang es bis dahin nicht, krystallisirbare Salze darzustellen. Die Verbindung mit Salzsäure hinterliess beim Verdunsten unter der Schwefelsäure-Glocke eine amorphe Salzmasse, welche in der Mitte weiss, nach der Peripherie zu roth und am äussersten Rande schwach graublau gefärbt war.

Diese Masse bildete mit Wasser leicht eine Lösung, in welcher hervorbrachten: Taunin nur in concentrirter Lösung eine weisse Fällung, in verdünnter erst auf Zusatz von Ammoniak.

Goldchlorid einen flockigen, durch Erwärmen sich nicht verändernden gelben Niederschlag.

Jod-Jodkallium eine flockige, rothbraune Trübung, die sich beim Erwärmen etwas zusammenballt.

Kaliumquecksilberoxyd einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder ausscheidet.

Phosphormolybdänsäure einen flockigen, gelben Niederschlag.

Platinchlorid einen amorphen, citronengelben, in Wasser, namentlich beim Erwärmen, löslichen Niederschlag. In Alkohol ist derselbe leicht löslich.

Eine wässrige Lösung des Platinsalzes hinterliess beim freiwilligen Verdunsten durchscheinende, gelbe Quadratoctaeder, welche beim Zutritt von Wasser sofort die amorphe Form unter Ausscheidung von Platinchlorid wieder annahmen. Das reine Alkaloid löst sich in conc. Salpetersäure mit grünlicher Farbe. In conc. Schwefelsäure anfangs mit derselben Farbe, die bald ins röthlichbraune übergeht und durch Erwärmen dunkelschmutzgrün wird.

Wird Gelsemin mit conc. Schwefelsäure gelöst und darauf Kaliumbichromat zugefügt, so tritt, namentlich an den Berührungsflecken, eine kirschrothe, wenig ins Violette schillernde Färbung ein, die bald einer blaulich grünen Platz macht. Diese Reaction kann mit der auf Strychnin nicht verwechselt werden, obgleich sie einige Aehnlichkeit mit derselben zeigt.

Wird statt des Kaliumbichromats Ceroyduloxyd (Ce_2O_3) in die schwefelsaure Lösung eingetragen, so tritt eine lebhaft, hell-

kirschrothe Färbung, namentlich an den Berührungsfächen ein, welche sich beim Umrühren über die ganze Masse verbreitet. Diese Reaction tritt noch bei der geringsten Spar mit einer solchen Schärfe auf, dass sie als das genaueste Erkennungsmittel für Gelsemin betrachtet werden darf. Der amorphe Platinniederschlag hinterliess beim Glühen 16.25 pCt. und 16.85 pCt. metallisches Platin.

Die salzsaure Verbindung enthielt 8.73 pCt. Chlor.

Durch Glühen mit Natronkalk wurde der Stickstoff in 2 Versuchen gefunden: I. = 7.26 pCt., II. 7.28 pCt. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff stellte sich bei 2 Versuchen in Procenten heraus zu:

	I	II
C	66.10	66.41
H	9.44	10.05

Aus den gefundenen Werthen lässt sich für Gelsemin folgende Formel berechnen:

	$C_{11} H_{19} NO_2$.		Gefunden.	
	Berechnet.	I	II	
C 11 = 132	67.00	66.41	66.10	
H 19 = 19	9.64	10.05	9.44	
N = 14	7.10	7.26	7.28	
O 2 = 32	16.24	16.28	17.28	
	192			

Diese Formel ist jedoch zu verdoppeln, wenn es sich um die Verbindung mit Salzsäure handelt, denn diese enthielt 8.73 pCt. Chlor. $(C_{11} H_{19} NO_2)_2 + HCl$ verlangt 8.24 pCt. Chlor.

Die amorphe Platinverbindung hinterliess bei 2 Versuchen in einem 16.25 pCt. im andern 16.85 pCt. Platin. Diesem entsprechend müsste die Platinverbindung die Zusammensetzung: $[(C_{11} H_{19} NO_2)_2 HCl]_2 PtCl$ haben, was sich im Hinblick auf das Verhalten des krystallinischen Platinsalzes mit Wasser in der Weise erklären liesse, dass dabei die Abscheidung eines basischen Salzes stattfindet.

Es wurden auch einige physiologische Versuche an Thieren mit dem Gelsemin angestellt, aus welchen hervorging, dass 0.012 gr. der salzsauren Verbindung, in Wasser gelöst, im Stande waren unter Krampferscheinungen in 36 Minuten eine starke Taube zu tödten. Bei Injectionsversuchen mit Fröschen wurden die Krampferscheinungen ebenfalls beobachtet. —

Zum Nachweis des Gelsemins in forensischen Fällen würde dasselbe nach dem Stass-Otto'schen Verfahren neben dem Strychnin zu suchen sein.

Hierbei ist die eigenthümliche lackähnliche Form des Aetherrückstandes, das Verhalten desselben beim gelinden Erwärmen, vorzüglich jedoch die Reaction mit Schwefelsäure und Ceroxyduloxyd ($Ce_2 O_4$) zu beachten.

317. Albert Atterberg: Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitroverbindungen des Naphtalins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ueber das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen Nitroverbindungen ist bisher nur wenig bekannt geworden. Oppenheim hat im Jahre 1869 einige Versuche in dieser Hinsicht gemacht, doch ohne guten Erfolg. Koninck und Marquardt (diese Ber. V, 11) fanden später, dass Nitronaphtalin sich mit Phosphorpentachlorid ein wenig über 100° umsetzt unter Bildung von Monochlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Nitroxychlorid. Weitere Versuche dieser Art sind meines Wissens bisher nicht gemacht. Die von Koninck und Marquardt gefundene Reaction scheint aber demnach eine viel allgemeinere zu sein, denn bei den folgenden Nitroverbindungen habe ich ganz dieselbe Einwirkung konstatiren können.

Nitrochlornaphtalin mit PCl_5 . Bei 85° schmelzendes Nitrochlornaphtalin wurde in einer Retorte mit der äquivalenten Menge von Phosphorpentachlorid erhitzt. Nachdem die Reaction ruhig vollendet war, wurde das Phosphoroxychlorid abdestillirt und das Produkt mit Wasser gewaschen. Es konnte aber nicht durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, sondern wurde erst umdestillirt und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden dadurch lange, spröde, beinahe ungefärbte Krystallnadeln erhalten, die bei 66° schmolzen und bei der Analyse sich als ein Dichlornaphtalin erwiesen (gef. 35.70 pCt. Chlor, ber. 36.04). Nach allen Eigenschaften ist die Verbindung mit Faust und Saame's β -Dichlornaphtalin (Schmelzp. 68°), das ich zur Vergleichung dargestellt habe, ganz identisch. Da ich neulich (diese Ber. IX, 927) gezeigt habe, dass das Nitrochlornaphtalin nicht nur das Chloratom, sondern auch die Nitrogruppe in α -Stellungen enthält, so muss auch das β -Dichlornaphtalin eine α -Verbindung sein.

Nitro- γ -Dichlornaphtalin mit PCl_5 . Diese Nitroverbindung wurde ebenso leicht wie die frühere durch Phosphorpentachlorid angegriffen. Das Produkt konnte aber weder durch Destilliren noch durch Kochen mit Zinn und Salzsäure rein erhalten werden. Durch Destillation mit hochgespannten Wasserdämpfen und nach einigen Umkrystallisationen wurde jedoch ein farbloses Produkt dargestellt, das in langen, weichen Nadeln krystallisirte und bei 129° schmolz. Nach der Analyse (gef. 45.43 pCt. Cl, ber. 46.00) war die Verbindung ein Trichlornaphtalin. Sie ist aber mit keinem der früher gekannten Trichlornaphtaline identisch, weil diese alle schon bei niedriger Temperatur schmelzen.

α -Dinitrochlornaphtalin mit PCl_5 . Bei 106° schmelzendes Dinitrochlornaphtalin wurde von Phosphorpentachlorid nur theil-

weis angegriffen. Bei einem Versuch das Produkt zu destilliren, wurde aber durch die Zersetzung der unangegriffenen Dinitroverbindung beinahe alles verkohlt. Durch Erhitzen bis 180° in einem Strom von Wasserdämpfen konnte doch aus dem kohligen Rückstaub ein Chlornaphtalin isolirt werden, das durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entfärbt wurde und dann einige Male umkrystallisirt bei 124° schmolz. Auf eine vollständigere Reinigung musste bei der kleinen Quantität der erhaltenen Substanz verzichtet werden. Nach der Analyse (gef. 44.77 pCt. Cl, ber. 46.00) und den üsseren Eigenschaften ist sie ohne Zweifel mit dem vorigen, aus Nitro- γ -Dichlornaphtalin dargestellten Trichlornaphtalin ganz identisch.

Das Phosphorpentachlorid hatte auf das Dinitrochlornaphtalin nur wenig reagirt. Bei Versuchen das Pentachlorid auch auf α - und β -Dinitronaphtalin einwirken zu lassen, wurde eine noch schlechtere Ausbeute erzielt. Durch eine kleine Veränderung der Methode wurden aber viel bessere Resultate gewonnen. Die Dinitronaphtaline wurden nämlich in einem Bad von Glycerin bis zum Schmelzen (217° oder 170°) erhitzt und dann Phosphorpentachlorid allmählich zugefügt. Es wurde dann unter stetigem Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxochlorids eine vollständige Einwirkung erreicht und das Produkt konnte später ziemlich leicht gereinigt werden.

α -Dinitronaphtalin mit PCl_5 . α -Dinitronaphtalin so behandelt lieferte ein Chlornaphtalin, das dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen Krystallschuppen anschoss und bei 107° schmolz. Nach der Analyse (gef. 36.09 pCt. Cl, ber. 36.04) und seinen Eigenschaften stimmt es mit dem von mir (diese Ber. IX, 317) dargestellten γ -Dichlornaphtalin vollends überein. Für die Darstellung grösserer Mengen dieses Dichlornaphtalins ist demnach die hier aufgefundene Methode als besonders ergiebig zu empfehlen. Laurent hat früher aus Dinitronaphtalin durch Einwirkung von Chlor ein Dichlornaphtalin bekommen, das ziemlich sicher mit dem meinigen identisch ist, obschon der Schmelzpunkt zu 95° angegeben worden ist.

β -Dinitronaphtalin mit PCl_5 . β -Dinitronaphtalin nach der gleichen Methode behandelt, lieferte ein Produkt, das destillirt ein farbiges Destillat gab. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde es entfärbt, wonach durch wiederholte Umkrystallisationen dieselben langen, weichen Krystallnadeln erhalten wurden, die das aus Nitro- γ -Dichlor- und Dinitrochlornaphtalin erhaltene Trichlornaphtalin charakterisiren. Der Schmelzpunkt 129° und die Chlorbestimmung (gef. 46.34 pCt, ber. 46.00) ergaben auch, dass hier dieselbe Verbindung erhalten worden war. Im Gegentheil zu den obigen Synthesen war also hier ein Trichlornaphtalin entstanden, wo man erwarten konnte ein Dichlornaphtalin zu bekommen. In den Mutterlaugen nach

den Krystallisationen scheint noch ein zweites Chlorid sich zu befinden; ich habe dieses aber noch nicht rein darstellen können.

α -Nitronaphtol mit POCl_5 . Aus Nitroacetnaphthalid dargestelltes α -Nitronaphtol wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, aber wie es scheint unter Bildung eines Phosphats. Bei Erhitzung mit einem Ueberschuss des Pentachlorids trat heftige Einwirkung ein unter Verkohlungs des Retorteninhaltes. Nach Extrahiren der Kohlen mit Alkohol und Destillation des Auszuges, konnte aus dem Destillat mit Wasser eine kleine Menge eines Körpers gefällt werden, der aus Alkohol in den hübschen Nadeln des β -Dichlornaphtalins anschoss und den Schmelzpunkt 67° besass. Das β -Dichlornaphtalin und das α -Nitronaphtol wie auch das Nitrochlornaphtalin von 85° sind daher ganz entsprechende und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Weil Liebermann aus α -Nitronaphtol Naphtochinon dargestellt hat, so gehört auch das Naphtochinon zu der Serie des β -Dichlornaphtalins.

Aus oben beschriebenen Synthesen scheint hervorzugehen, dass wahrscheinlich alle Nitroverbindungen des Naphtalins durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt werden können. Weil es nach anderen Untersuchungen möglich ist nicht nur die Hydroxylderivate, sondern auch die Sulfonsäuren durch dasselbe Reagens in Chlorverbindungen umzuwandeln, so scheint das Phosphorpentachlorid für Ortbestimmungen bei den Naphtalinderivaten ein sehr anwendbares Reagens zu sein. Wahrscheinlich lässt es sich auch bei den Nitroverbindungen verschiedener anderer Kohlenwasserstoffe anwenden. Bei einem mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol angestellten Versuche konnte ich jedoch kein stickstoffreies Produkt isoliren.

Upsala, im Juli 1876.

318. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.

(Eingegangen am 26. Juli.)

I. Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

1. Ueber die Umwandlung des Citraconsäure-Anhydrids in Xeronsäure-Anhydrid. In einer früheren Mittheilung (diese Ber. IX. 116) habe ich unter dem Namen Xeronsäure-Anhydrid ein bei der Darstellung von Citraconsäure-Anhydrid auftretendes Nebenprodukt beschrieben, welches mit Basen Salze einer zweibasischen Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ liefert, aus denen durch stärkere Säuren aber nicht die Säure selbst, sondern ihr Anhydrid abgeschieden wird. Meine

Vermuthung, dass das Xeronsäure-Anhydrid ein Zersetzungsprodukt des Citraconsäure-Anhydride sei, ist seitdem durch fortgesetzte Versuche vollständig bestätigt worden. Das Citraconsäure-Anhydrid lässt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destilliren. Bei der Destillation steigt das Thermometer (Quecksilber ganz im Dampf) rasch auf 213° und bleibt ziemlich lange bei 213 — 214° constant, aber dabei findet fortwährende Entwicklung von Kohlensäure statt, der Inhalt des Destillationsgefässes färbt sich dunkler und dunkler, dann steigt das Thermometer, es destillirt ein braunes Oel über und bei 300° bleibt eine reichliche Menge einer kohligen Masse zurück. Diese Erscheinungen rühren nicht von einer Verunreinigung des Citraconsäure-Anhydride her, denn das ganz reine, zwischen 213 und 214° aufgefangene Anhydrid zeigt bei abermaliger Destillation durchaus das nämliche Verhalten. Wird bei dieser Operation der zwischen 220 und 270° übergehende Theil gesondert aufgefangen und mit Wasser längere Zeit geschüttelt, um das noch vorhandene Citraconsäure-Anhydrid aufzulösen, so bleibt ziemlich viel Oel ungelöst, und unterwirft man dieses der Destillation mit Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen Xeronsäure-Anhydrid über.

Wird reines, bei 213 — 214° aufgefangenes Citraconsäure-Anhydrid am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, so treten schon nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Kohlensäure aus dem Kühler aus, das Anhydrid färbt sich dunkler und dunkler, und lässt man es nach etwa zweistündigem Erwärmen erkalten, so ist es in eine braune, äusserst dickflüssige, kaum noch bewegliche Masse verwandelt. Diese liefert bei der Destillation zuerst (zwischen 213 und 220°) eine kleine Menge (etwa $\frac{1}{2}$ des angewandten Anhydride) von Citraconsäure-Anhydrid, dann (zwischen 220 — 270°) ein braunes, in Wasser grösstentheils unlösliches Oel und hinterlässt bei 280° eine reichliche Menge eines schwarzen, theerartigen Rückstandes. Aus dem zwischen 220 und 270° aufgefangenen Oel liess sich durch Destillation mit Wasser, Auflösen des Destillats in Ammoniak und Kochen mit Chlorcalcium eine ziemliche Menge von xeronsaurem Calcium darstellen.

Um die Temperatur festzustellen, bei welcher die Zersetzung des Citraconsäure-Anhydride beginnt, wurde reines Anhydrid am Rückflusskühler in einem Paraffinbade successive höher erhitzt. Während einstündigen Erwärmens auf 150° fand noch keine Gasentwicklung statt, aber schon bei 160° begann eine regelmässige, wenngleich langsame Entwicklung von Kohlensäure, die stundenlang fort dauerte und nach 7stündigem Erwärmen, wobei ganz zuletzt die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, war das ganze Anhydrid wie bei den frühern Versuchen in eine dunkelbraune, nach dem Erkalten nicht mehr bewegliche Masse verwandelt.

Die Quantität von Xeronsäure-Anhydrid, welche auf diese Weise erhalten wird, ist im Verhältnisse zu der des angewandten Citraconsäure-Anhydrids immer eine geringe, denn die grösste Menge des letzteren geht in die erwähnten theerartigen Massen über. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, eine gute Darstellungsmethode für grössere Mengen von Xeronsäure-Anhydrid aufzufinden; Versuche, die Citraconsäure durch Kochen ihrer conc. wässrigen Lösung oder durch Kochen mit überschüssiger conc. Kallauge zu zersetzen, waren erfolglos. Aus diesem Grunde ist das Studium des interessanten neuen Anhydrids noch nicht wesentlich vorgeschritten.

2. Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure auf ungesättigte Säuren. (Fortsetzung der Mittheilung S. 119 dieser Berichte).

Fumarsäure und Maleinsäure (nach Versuchen von Herrn Ludwig Dorn¹⁾). In der früheren Mittheilung ist angegeben worden, dass die Maleinsäure und das Maleinsäure-Anhydrid sich in rauchender Bromwasserstoffsäure auflösen, und dass sich aus dieser Lösung nach wenigen Augenblicken Fumarsäure abscheidet. Das abgechiedene Produkt war durch Asbest abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt worden, und hatte sich als vollständig reine Fumarsäure erwiesen. Als bei späteren Versuchen aber das abgechiedene Produkt nach dem Abfiltriren, ohne vorheriges Waschen mit Wasser, direct neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet wurde, enthielt es reichliche Mengen von Brom, und durch Behandeln mit kaltem Wasser liess sich ziemlich viel Monobrombernsteinsäure daraus ausscheiden, während reine Fumarsäure zurückblieb.²⁾ Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung schied sich anfänglich noch etwas Fumarsäure ab, dann gut ausgebildete, farblose, compacte Krystalle (dem Aussehen nach stumpfe Quadratoctaëder) von reiner, bei 159° schmelzender Brombernsteinsäure. Auf das qualitative Verhältniss, in welchem bei dieser Reaction die Fumarsäure und Brombernsteinsäure auftreten, ist die Menge der Bromwasserstoffsäure merkwürdiger Weise ohne Einfluss. Bei drei Versuchen, wo auf je ein Gramm Maleinsäure-Anhydrid 8, 9 und 18^{cc} rauchender Bromwasserstoffsäure angewandt wurden, enthielten die abfiltrirten, neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten und dann noch auf 60—70° bis zum constanten Gewicht erwärmten Produkte 26.95, 27.10 und 26.67 pCt. Brom. Bei einem andern Versuche, bei dem Maleinsäure anstatt ihres Anhydrids benutzt und auf 1 Gramm 4^{cc} Bromwasserstoffsäure angewandt wurden, enthielt

¹⁾ Diese Versuche wurden noch im Tübinger Laboratorium unter meiner Leitung ausgeführt.

²⁾ Die in Wasser sehr leicht lösliche Monobrombernsteinsäure ist in rauchender Bromwasserstoffsäure fast vollständig unlöslich.

das Produkt 27.01 pCt. Brom. Danach treten Fumarsäure und Monobrombernsteinsäure immer in nahezu gleichem Molekularverhältnisse auf, die Hälfte der Maleinsäure wird in Fumarsäure, die andere Hälfte in Brombernsteinsäure verwandelt. Für ein solches Gemenge berechnet sich der Bromgehalt zu 25.6 pCt. Die constante Zusammensetzung des Produkts lässt fast vermuthen, dass dasselbe ein chemisches Individuum und kein Gemenge sei, allein dagegen spricht die bei jedem einzelnen Versuche von Neuem festgestellte Thatsache, dass beim Behandeln mit kaltem Wasser die Brombernsteinsäure sofort und vollständig gelöst wird und reine Fumarsäure zurückbleibt.

Auf die Fumarsäure wirkt rauchende Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Die nach mehreren Tagen abfiltrirte und neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknete Masse ist brünnfrei. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° in Röhren dagegen geht die Fumarsäure rasch in Brombernsteinsäure, und wenn ein genügender Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure vorhanden ist (auf 1 Grm. Fumarsäure etwa 4° Bromwasserstoffsäure) vollständig darin über. Die so entstehende Brombernsteinsäure ist identisch mit der aus Maleinsäure. Es ist dies unzweifelhaft die beste Darstellungsmethode der Monobrombernsteinsäure. Die Angabe von Kekulé (Ann. 180, 21), dass die Aepfelsäure beim Erhitzen mit einer grösseren Menge rauchender Bromwasserstoffsäure schon bei 100° vollständig in Fumarsäure übergeht, ist hiernach nicht recht verständig, sie wird es nur, wenn entweder keine rauchende Säure angewandt oder das Erhitzen in offenen Gefässen vorgenommen wurde, denn wie uns directe Versuche gezeigt haben, spaltet sich die Brombernsteinsäure leicht wieder in Fumarsäure und Bromwasserstoff. Diese Spaltung erfolgt nahezu vollständig, wenn reine Brombernsteinsäure mit schwächerer, nicht mehr rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren mehrere Tage im Wasserbade erwärmt wird. Noch leichter erfolgt sie mit Wasser allein. Wird eine kaltbereitete, mässig concentrirte Lösung von reiner Brombernsteinsäure am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten, so beginnt sie nach etwa einer Stunde eintreten zu trüben, bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der, wenn man ihn nach ungefähr zweistündigem Erhitzen erkalten lässt, noch beträchtlich an Quantität zunimmt. Der Niederschlag ist reine Fumarsäure und die Lösung enthält nur noch sehr geringe Mengen von unzersetzter Brombernsteinsäure.

Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (nach Versuchen von HH. Al. Landolt und Fittig). Von diesen Säuren verbinden sich nur die Itaconsäure und die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure, während die Mesaconsäure sich fast genau so, wie die Fumarsäure verhält, bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unangegriffen bleibt (nach sechstägigem

Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure war die abfiltrirte und neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknete Säure vollständig bromfrei) und bei längerem Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100 oder 140° dieselbe Säure wie die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur liefert. Eine Mesabrombrenzweinsäure existirt nicht.

Am leichtesten ist die Citrabrombrenzweinsäure zu erhalten. Citraconsäure oder Citraconsäure-Anhydrid lösen sich in rauchender Bromwasserstoffsäure leicht zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Stehen in gut verschlossenen Gefässen nach einigen Tagen anfängt, kleine, harte Krystalle abzuscheiden, die dann rasch an Quantität zunehmen. Arbeitet man bei niedriger Temperatur, so besteht die Abscheidung aus reiner Brombrenzweinsäure und ist vollständig frei von Mesaconsäure. Man muss die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdrücken und längeres Verweilen neben Kalihydrat und Schwefelsäure von anhängender Bromwasserstoffsäure befreien, dann sind sie durchaus nicht so unbeständig, wie man nach den Angaben von Swarts über die gechlorte Säure vermuthen sollte. Sie lassen sich aus Wasser, selbst aus siedendem, ohne Veränderung umkrystallisiren. Man erhält so grosse, durchsichtige, flächenreiche Krystalle des monoklinen Systems¹⁾; die bei 100° keine Gewichtsabnahme zeigen, bei 148° schmelzen und sich dann unter Gasentwicklung zersetzen. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure in Methacrylsäure, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure. Dieselbe Zersetzung findet momentan statt, wenn man sie in überschüssigem kohleusauren Natrium auflöst und diese Lösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt. In beiden Fällen bildet sich als Nebenprodukt eine sehr kleine Menge von Mesaconsäure. Für die Methacrylsäure ergiebt sich hieraus eine Darstellungsmethode, die nichts zu wünschen übrig lässt, nach der man sie ohne Mühe in beliebiger Quantität bereiten kann.

Die Itaconsäure verhält sich etwas anders gegen rauchende Bromwasserstoffsäure als die Citraconsäure. Sie löst sich nicht darin auf, aber wenn man sie fein gepulvert damit unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung lässt, ist sie nach einigen Tagen in harte Krystalle des Additionsproduktes umgewandelt. Die Reaction ist eine vollständige, denn das abfiltrirte, nur neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknete Produkt hat den richtigen Bromgehalt. Aus Wasser krystallisirt die gebromte Säure in glänzenden Krystallen, die auch dem monoklinen System angehören, deren Form aber sonst keine Beziehungen zu der Citrabrombrenzweinsäure zeigt. Sie ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei 137°. Durch längeres Kochen mit

¹⁾ Hr. Arziumi hat die Güte gehabt, diese und die isomere Itaverbindung krystallographisch zu untersuchen. Wir werden darüber in der ausführlichen Mittheilung berichten.

Wasser und durch einmaliges Aufkochen ihrer Lösung in kohlensaurem Natrium wird sie, wie die Citronensäure zersetzt, aber dabei entsteht keine Spur einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure, sondern wie Swarts richtig angiebt, eine in Wasser sehr leicht lösliche feste Säure. Gleichzeitig wird aber, wie es scheint, eine gewisse Menge von Itaconensäure regeneriert. Wir sind mit dem genauen Studium der verschiedenen Zersetzungsprodukte noch beschäftigt.

Wie man sieht, findet das Verhältnisse, in welchem die Fumarsäure und Maleinsäure zu einander stehen, sich bei den Abkömmlingen der Citronensäure wieder, aber nicht die Itaconensäure, sondern die Mesaconsäure ist die der Fumarsäure entsprechende Säure. Wir werden auf diese Beziehungen später ausführlich zu sprechen kommen.

Crotonensäure und Isocrotonensäure (nach Versuchen von Hrn. Alb. Alberti). Beide Säuren lösen sich in rauchender Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure augenblicklich auf, und aus der Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° die Substitutionsprodukte der Buttersäure ab. Die Crotonensäure liefert mit Jodwasserstoffsäure unter diesen Verhältnissen, wie bei den Versuchen von Hemilian (Ann. 174, 322), gleichzeitig zwei isomere Verbindungen, eine feste, schön krystallisierte, bei 110° schmelzende Jodbuttersäure, neben einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrenden; mit Bromwasserstoff entsteht ein flüssig bleibendes Produkt, welches danach aber wahrscheinlich auch aus zwei Isomeren besteht. Die flüssige Isocrotonensäure dagegen scheint einheitliche Produkte, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Jodbuttersäure und eine ebensolche Brombuttersäure zu geben. Die Einwirkung von Basen auf die aus der Crotonensäure entstehenden Additionsprodukte ist von Hemilian studirt worden. Er erhielt dabei zwei isomere Oxybuttersäuren. Die Reaction verläuft aber schwerlich quantitativ in dieser Weise, wenigstens wird das aus fester Crotonensäure mit Bromwasserstoff erhaltene Produkt schon durch Kochen mit Wasser unter Rückbildung von viel Crotonensäure zersetzt. Das aus Isocrotonensäure erhaltene Additionsprodukt lieferte, als es in der von Hemilian angegebenen Weise behandelt wurde, ein sehr schön krystallisiertes Zinksalz, welches sich bei der Untersuchung als crotonsaures Zink $(C^4 H^5 O^2)^2 Zn + 2 H^2 O$ erwies. Salzsäure schied daraus feste Crotonensäure ab. Von einer Oxybuttersäure war keine nachweisbare Spur entstanden. Die Isocrotonensäure wird also durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoffsäure in die feste Crotonensäure verwandelt. Die interessante, von Hemilian beobachtete Umwandlung der Isocrotonensäure in Crotonensäure durch Erhitzen fand Hr. Alberti bestätigt, jedoch gelang es ihm selbst durch sehr lange fortgesetztes Erhitzen nicht, eine vollständige Umwandlung zu erzielen. Die Masse war nach dem Erkalten scheinbar ganz fest, ent-

bleibt aber immer noch ansehnliche Quantitäten der flüssigen Säure. Die zu den Versuchen verwandte Isocrotonsäure war, um jede Beimengung von Crotonsäure zu verhindern, nicht destillirt worden.

Sowohl die aus der Crotonsäure wie die aus der Isocrotonsäure erhaltenen Additionsprodukte gehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam leicht und vollständig in normale Buttersäure über, welche durch das charakteristische Verhalten der Calciumsalze und durch die Analyse der Silbersalze als solche erkannt wurde. Dagegen waren die Crotonsäure sowohl wie die Isocrotonsäure nach mehrtägiger Behandlung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade ganz unverändert geblieben.

Die sehr wahrscheinliche, aber von Sarnow bezweifelte Identität der Chlorcrotonsäure aus Trichlorbuttersäure mit der aus Acetylessigäther ist von Hrn. Alberti mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Zimmtsäure (nach Versuchen von Hrn. F. Binder). Auch diese Säure vereinigt sich schon bei niedriger Temperatur mit Brom- und Jodwasserstoff. Sie löst sich in den rauchenden Säuren nicht vollständig klar auf, oder richtiger noch bevor die vollständige Lösung stattgefunden, scheidet sich das gebildete Additionsprodukt ab. Nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln ist die Umwandlung eine vollständige. Die entstandenen Säuren sind, so lange sie feucht sind, sehr empfindlich gegen die Wärme, und werden durch Kochen mit Wasser sehr rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Man erhält sie rein durch Umkrystallisiren des neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten Produktes aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. Die Bromhydrozimmtsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° schmelzen und sich gleich nachher unter Gasentwicklung zersetzen; im Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich. Die Jodhydrozimmtsäure gleicht äusserlich sehr der gebromten Säure, ist aber in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt schon bei 119–120° unter Schwärzung.

3. Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl. Vor einiger Zeit hat Demarçay (Compt. rend. 80, 1400) angegeben, dass die Angelicasäure mit Brom dasselbe Additionsprodukt, wie die Methylcrotonsäure gebe, und dass durch Destillation dieses Dibromids die Angelicasäure sich in die isomere Methylcrotonsäure umwandeln lasse. Es lag mir daran, diese vom theoretischen Gesichtspunkte aus höchst auffällige Umlagerung und überhaupt das Verhalten der Angelicasäure und ihrer Isomeren etwas genauer zu studiren, und ich veranlaasete deshalb Hrn. Kopp, eine etwas grössere Menge von Angelicasäure darzustellen. Dabei haben wir gleich eine Beobachtung gemacht, die auf die von Demarçay angegebene molekulare Umwandlung ein eigentümliches Licht wirft. Die Angelicasäure soll nach den früheren Beobachtungen bei 45° schmelzen und bei 191° sieden. Eine

Säure mit diesen Eigenschaften existirt nicht. Als Herr Kopp das aus dem Römisch-Kamillenöl erhaltene Säuregemenge der fractionirten Destillation unterwarf und in Fractionen von drei zu drei Graden auffing, zeigte sich schon nach wenigen Destillationen die auffällige Erscheinung, dass die zwischen 181—184° und zwischen 184 und 187° aufgefundenen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von zum Theil prachtvoll ausgebildeten Krystallen abschieden, während die folgende Fraction 187—190° vollkommen flüssig blieb, die Fractionen von 190—200° aber wieder reichlich Krystalle abschieden. Die Krystalle wurden herausgenommen und getrennt gelassen. Bei jeder neuen Destillation wiederholte sich die obige Erscheinung, immer blieb die Fraction 187—190° flüssig, während die niedriger wie die höher siedenden Fractionen Krystalle abschieden. Bei näherer Untersuchung erwiesen sich die aus den Fractionen 181 bis 184° und 184—187° abgeschiedenen Krystalle als identisch, aber zugleich als durchaus verschieden von den aus den Fractionen über 190° erhaltenen. Die ersteren schmolzen nach dem Abpressen zwischen Papier bei 45—45.5 und siedeten ganz constant bei 185° (Quecksilber ganz im Dampf), die anderen schmolzen ebenso momentan zwischen 64.5 und 65° und siedeten ganz constant bei 198°. Die Analyse ergab für beide Säuren die gleiche Zusammensetzung $C^5 H^8 O^2$. Bedenkt man, dass bei unseren Siedepunktbestimmungen die ganze Quecksilbersäule im Dampf war, der Siedepunkt also beträchtlich höher als bei den früheren Bestimmungen gefunden werden muss, so sieht man leicht, dass als Eigenschaften der Angelicasäure der Schmelzpunkt der einen Säure und der Siedepunkt der andern Säure angegeben ist. Die beiden Säuren sind im Römisch-Kamillenöl in annähernd gleicher Menge enthalten. Für die bei 45—45.5 schmelzende Säure behalten wir den Namen Angelicasäure bei. Die zweite Säure scheint identisch mit der Tiglinsäure von Geuther (Schmelz. 61—64°, Siedep. 201°) und vielleicht auch mit Frankland und Duppa's Methylrotousäure (Schmelz. 62°) zu sein, jedenfalls ist es die nämliche Säure, in welche Demarçay die Angelicasäure umgewandelt zu haben glaubt, von der er den Schmelzpunkt bei 61—62° und den Siedepunkt bei 194—196° fand. Ob sie mit der Methylrotousäure, deren Siedepunkt bis jetzt unbekannt ist, identisch ist, wird die weitere Untersuchung des Hrn. Kopp ergeben, der die beiden Säuren genau zu studiren beabsichtigt.

Ausser diesen beiden Säuren ist in grösserer Menge im Römisch-Kamillenöl noch eine bei ungefähr 160° siedende Säure enthalten, von der ich vermuthete, dass sie identisch mit der Methacrylsäure ist. Hr. Kopp hat dieselbe noch nicht rein erhalten, aber die bei dieser Temperatur übergehende Fraction trübt sich bei jeder abermaligen Destillation und scheidet eine kleine Menge eines amorphen Productes

ab, und genau so verhält sich, wie ich früher mitgetheilt habe, die bei 160^o.5 siedende Methacrylsäure.

Das zu diesen Versuchen benutzte Römisch-Kamillenöl war aus der bekannten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen, ich möchte aber bemerken, dass ich auch aus einem lange aufbewahrten Öl aus anderer Quelle erhebliche Mengen der bei 64^o.5 schmelzenden Säure erhielt. Alle Angaben über das Verhalten und die Abkömmlinge der Angelicasäure bedürfen jetzt der Revision, denn es ist klar, dass die Säure, mit der die seitherigen Versuche ausgeführt sind, bald die eine, bald die andere, in den meisten Fällen aber wohl ein Gemenge beider war.

Die weitere Untersuchung des Römisch-Kamillenöls wird sich auch auf die bei der Verseifung entstehenden Alkohole erstrecken. Nach Demarçay (Compt. rend. 77, 360) sollen die Säuren nur mit Butyl- und Amylalkohol zu Aetlern verbunden sein. Meine bisherigen Beobachtungen lassen das sehr zweifelhaft erscheinen.

II. Ueber eine sehr einfache Darstellungswiese der Glycolsäure.

Die durch Anlagerung der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren entstehenden Säuren werden durch siedendes Wasser sämmtlich mit grosser Leichtigkeit zersetzt. Dabei sind zwei Reactionen zu unterscheiden, entweder:

1) es spaltet sich wieder Bromwasserstoff ab und es entsteht die ursprüngliche oder eine damit isomerische ungesättigte Säure; diese Reaction findet in den meisten von mir und meinen Schülern seither beobachteten Fällen statt, oder

2) das Halogen wird durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Oxyssäuren.

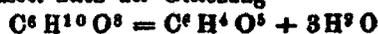
Offenbar hängt es von der Constitution der betreffenden Säuren ab, ob die eine oder die andere Reaction eintritt, aber es kann auf die Zersetzung mit Wasser überhaupt von Einfluss nicht sein, ob die chlor- oder bromhaltigen Säuren durch Substitution aus den gesättigten Säuren oder durch Addition der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren erhalten worden sind. Die normalen Substitutionsprodukte der Fettsäuren gelten aber gewöhnlich für beständiger gegen Wasser, als sie es in Wirklichkeit sind, und die wenigen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführten Versuche von Buchanan (diese Berichte IV, 340) geben kein richtiges Bild von dieser Zersetzung. Wenn man eine Lösung von Chloressigsäure, die mit Silberlösung keine Fällung giebt, nur wenige Augenblicke kocht, so erhält sie viel freie Salzsäure, und nach Versuchen, welche Hr. G. Thomson auf meine Veranlassung anführte, braucht man eine mässig concentrirte Lösung von Chloressigsäure nur einige Stunden am Rückflusskühler

zu kochen, um sie fast vollständig in Glycolsäure und Salzsäure zu zersetzen. Dabei scheinen sich keine Nebenprodukte, namentlich keine Diglycolsäure zu bilden. Destillirt man die Lösung nachher, so gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren einer flüchtigen Säure über, und beim Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit im Wasserbade bleibt ein im Exsiccator krystallinisch erstarrender Syrup zurück, der nur noch sehr geringe Spuren von Chlor enthält, die sicher durch nochmaliges Abdampfen mit Wasser leicht ganz entfernt werden können. Das aus dem Rückstande erhaltene Calciumsalz war reines glycolsaures Calcium.

Hr. Thomson wird die isomeren Substitutionsprodukte der Essigsäure homologen Säuren in der gleichen Weise durch Kochen mit Wasser zersetzen, um womöglich die Frage zu entscheiden, wovon es abhängt, ob einfache Abspaltung von Bromwasserstoffsäure oder der Eintritt der Hydroxylgruppe stattfindet.

III. Ueber neue Derivate der Schleimsäure.

Die Isomerie der Schleimsäure und der Zuckersäure ist noch ziemlich unklar, denn während alle Versuche dafür sprechen, dass der Mannit und folglich auch die Zuckersäure Derivate des normalen Hexan's sind, ist es Limpricht gelungen die Schleimsäure in die von Wislicenus aus β -Jodpropionsäure erhaltene, und danach vom normalen Hexan sich ableitende Adipinsäure zu verwandeln. Die Limpricht'sche Reaction ist jedoch keine sehr einfache, die intermediären Verbindungen sind ungesättigte, und man weiss, wie leicht bei diesen unerwartete Umlagerungen stattfinden. Einfacher schien die Umwandlung nach Crum-Brown durch Jodwasserstoffsäure stattzufinden, allein viele Versuche, welche Hr. R. Heinzelmann auf meine Veranlassung ausführte, ergaben nur negative Resultate. In der Hoffnung, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure die in der Schleimsäure enthaltenen Hydroxyle sich gegen Brom austauschen und die etwa entstehende Bromadipinsäure sich leicht in Adipinsäure verwandeln lassen würde, hat Hr. Heinzelmann darauf die Schleimsäure mehrere Tage mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Verhältnissen findet Zersetzung statt, aber dieselbe verläuft in ganz anderer als in der vermutheten Weise. Als Hauptprodukt entsteht eine in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter lösliche Säure, die aus Wasser in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, in Blättern krystallisirt und in Aether so gut wie unlöslich ist. Diese Säure ist bromfrei, nach der Formel $C^6 H^4 O^5$ zusammengesetzt, und also aus der Schleimsäure durch Abspaltung von Wasser nach der Gleichung



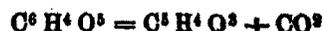
gebildet. Wir wollen sie demgemäss Dehydroschleimsäure nennen. Sie ist zweibasisch.

Das Bariumsalz $C^6 H^2 O^5 Ba + 2\frac{1}{2}H^2 O$ (oder bei niedriger Temperatur abgeschieden $+ 3H^2 O$) krystallisirt in schönen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Calciumsalz $C^6 H^2 O^5 Ca + 3H^2 O$ bildet farblose Blättchen oder kleine durchsichtige Nadeln, die leicht verwittern. Das Silbersalz $C^6 H^2 O^5 Ag^2$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Der Aethyläther $C^6 H^2 O^5 (C^2 H^5)^2$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und zwischen 46 und 47° schmelzen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid bleibt dieser Aether ganz unverändert. Die Dehydroschleimsäure enthält also keine alkoholischen Hydroxylatome mehr.

Wasserstoff im Entstehungszustand (Natrium-Amalgam) verwandelt die Dehydroschleimsäure in eine neue, leicht lösliche, gut krystallisirende, bei ungefähr 140° schmelzende Säure deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Interessant ist das Verhalten der Dehydroschleimsäure in der Wärme. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie grossentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen, bei der Destillation in einer zweischenkeligen Röhre aber spaltet sich der grösste Theil glatt in Kohlensäure und Brenzschleimsäure



und diese Zersetzung ist eine vollständige, wenn man das erste Destillat, welches noch unveränderte Dehydroschleimsäure enthält, nochmals in gleicher Weise destillirt. Dabei bilden sich, von einer Spur kohligem Rückstande abgesehen, keine Nebenprodukte.

Bei der Umwandlung der Schleimsäure in Brenzschleimsäure durch Destillation findet gleichzeitig Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung statt. Die Dehydroschleimsäure ist, wie man sieht, eine intermediäre, zwischen der Schleimsäure und der Brenzschleimsäure stehende Säure, die noch die beiden Carboxylatome der ersteren enthält. Das weitere Studium derselben wird, wie ich denke, Aufschluss über die immer noch nicht klare Constitution der Brenzschleimsäure geben.

Strassburg, den 22. Juli 1876.

319. Georg Ledderhose: Ueber salzsaures Glycosamin.
 (Vorläufige Mittheilung aus dem chem.-physiol. Laboratorium zu Strassburg.)
 (Eingegangen am 1. August 1876.)

Im Sommer vorigen Jahres beobachtete ich zuerst im Laboratorium des Hrn. Wöhler in Göttingen beim Kochen einer Hummerscheere mit concentrirter Salzsäure nach dem Erkalten der verdunsteten Lösung eigentümliche Krystalle. Die nähere Untersuchung, welche vor einiger Zeit im hiesigen chemisch-physiologischen Laboratorium, unter der gütigen Leitung des Herrn Hoppe-Seyler begonnen wurde, ergab vorläufig Folgendes.

Das auf bekannte Weise von Salzen, Farbstoff, Fetten u. s. w. gereinigte Chitin wurde auf dem Sandbad mit reiner concentrirter Salzsäure ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht. Das Chitin löste sich bald vollständig auf und die Flüssigkeit nahm eine intensiv schwarzbraune Färbung an. Beim Eindampfen blieb eine grosse Menge glänzender Krystalle, mit schwarzen, amorphen Massen vermischt, zurück. Durch Abpressen des Rückstandes, wiederholtes Umkrystallisiren und Entfernen der amorphen Massen mit absolutem Alkohol gelang es die Krystalle vollkommen rein darzustellen. Eine andere Portion Chitin wurde wie eben beschrieben unter Zusatz von Zinn behandelt, welches nachher mit Schwefelwasserstoff wieder entfernt wurde. Die Flüssigkeit färbte sich bei dieser Behandlung nur wenig gelbbraun und die amorphen Massen wurden vollkommen vermieden. Dem Gewicht nach betragen die Krystalle ungefähr 40pCt. des verarbeiteten Chitins. Die Analyse ergab Werthe, welche mit der Zusammensetzung eines Kohlehydrats übereinstimmen, in dem eine Hydroxylgruppe durch die Gruppe NH_2 ersetzt ist unter Anlagerung von einem Molekül Salzsäure, und man kann den Körper wol am besten als salzsaures Glycosamin bezeichnen:



Die gefundenen und berechneten Werthe sind folgende:

Gefunden	Berechnet
C = 32.84	33.3
H = 6.23	6.49
N = 6.44	6.49
Cl = 16.4	16.5

Die Krystalle sind farblos, glänzend und von deutlich süssem Geschmack. Sie sind leicht in Wasser löslich, sehr wenig in Alkohol, ihre Lösung reagirt sauer. Die wässrige Lösung färbt sich auch bei mässiger Wärme bei Anwesenheit von Alkalien intensiv braungelb und beim Eindampfen bleiben harzige Massen zurück. Unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure kann sie ohne Farbenveränderung eingedampft werden. Das salzsaure Glycosamin giebt mit Natron-

lauge und einigen Tropfen schwefelsauren Kupfers eine schön dunkelblaue Lösung, beim gelinden Erwärmen wird reichlich Kupferoxyd ausgeschieden; salpetersaures Silber wird beim Erwärmen gleichfalls reducirt. Die Lösung in Natronlauge nimmt beim Erwärmen zuerst eine gelbe, dann grüne, endlich branne Färbung an. Nach einer vorläufigen Bestimmung beträgt das specifische Drehungsvermögen des Körpers $(\alpha)_D = 70.6$; mit Hefe scheint er direkt einer Gährung fähig zu sein. Die Darstellung des reinen Glycosamins ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich die Lösung desselben beim Eindampfen unter Braunfärbung zersetzt. Dasselbe reagirt alkalisch und besitzt basische Eigenschaften.

Ich bin augenblicklich mit der weiteren Untersuchung des beschriebenen Körpers und des Chitins beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen vor. —

Strassburg i. E., den 30. Juli 1876.

320. C. Liebermann und Topf: Ueber Anthranol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten des Einen von uns, welche den allmählichen Abbau von Oxyanthrachinonen durch theilweises Sauerstoffentziehung bezweckten ¹⁾, sahen wir uns veranlasst, die Wirkung einer Reihe von Reduktionsmitteln auf diese Gruppe von Verbindungen aufs Neue zu prüfen. Wir fanden dabei, dass Jodwasserstoffsäure (von 1,7 spec. Gew.) bei Gegenwart von weissem oder rothem Phosphor schon beim Sieden am aufsteigenden Kühler auf viele Glieder dieser Gruppe sehr energisch und eigenthümlich einwirkt.

Diese Thatsache erwies sich übrigens als nicht ganz neu, da bereits Rosenstiehl ²⁾ dieselbe Reaction in einem Einzelfalle benutzt hat. Indem er Purpuroxanthin dieser Behandlungsweise unterwarf, erhielt er bei gemässigerer Einwirkung ein wieder zu Purpuroxanthin oxydirbares Reductionsproduct von der Formel



bei energischerer aber Anthracen nebst dessen beiden Hydräten.

Auch wir bemerkten bei unseren Versuchen, dass sich die Reaction je nach der Zeitdauer und der Menge des verwendeten Phosphors verschieden weit treiben lässt.

Um die Reaction zunächst an einem möglichst einfachen Fall zu studiren, wählten wir das Antrachinon als Ausgangspunkt. Bei einständiger Einwirkung von 80 Grm. Jodwasserstoff und 6 Gr. weissen

¹⁾ Dies geschah damals durch Umwandlung von Alizarin, Purpurin u. A. in die Amide und Behandlung der Letzteren mit salpetriger Säure und Alkohol.

²⁾ Compt. rend. Ber. 79, 764.

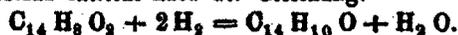
Phosphors auf 20 Grm. Antrachinon erhielten wir reines Anthracenbihydrid, das so mit Leichtigkeit im Grossen gewonnen werden kann. Aus Alkohol wurde es in zu grossen Blättern vereinigten Tafeln vom Schmelzpunkt 108° (beob.) erhalten [gef. 93,35 pC. C u. 6,89 pCt. H ber. 93,33 pCt. C und 6,67 pCt. H].

Die Frage, in welcher Reihenfolge hier die Sauerstoffatome des Anthrachinons entsogen und die Wasserstoffatome zugeführt worden sind, lässt sich beantworten, wenn es gelingt, Zwischenproducte zwischen dem Antrachinon ($C_{14}H_8O_2$) und dem Bihydrid ($C_{14}H_{12}$) festzuhalten.

Dies ist uns in der That geglückt, indem wir für dieselben Anthrachinon- und Jodwasserstoffmengen nur ca. 4 Grm. Phosphor nahmen und die Reaction höchstens eine Viertelstunde andauern liessen. Die erhaltene Masse wird durch gutes Auswaschen vom Jodwasserstoff befreit und vom Rest des stets in nicht unbedeutender Menge zurückbleibenden Phosphors durch Alkohol getrennt. Aus diesem erhält man beim Erkalten gelbliche Nadeln, welche mehrmals aus demselben Mittel umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist alsdann fast rein; um sie jedoch von den Spuren Anthrachinons und von Kohlenwasserstoffen, die durch weitergehende Reduction entstanden sind, zu trennen, wird sie in kochendem, verdünntem Alkali gelöst und schnell durch ein Faltenfilter in überschüssige Salzsäure filtrirt. Aus concentrirten Lösungen fällt die Verbindung dabei in schön citronengelben, aus verdünnteren in helleren Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

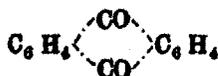
Vier übereinstimmende Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung ergaben die für die Formel $C_{14}H_{10}O$ erfordernden Werthe [gef. 86,62; 86,49; 85,99; 86,73 pCt. C und 5,30; 5,02; 5,29; 5,25 pCt. H; berechn. 86,60 pCt. C und 5,15 pCt. H].

Die Substanz entsteht nach der Gleichung:



Wir haben ihr den Namen Anthranol gegeben.

Drückt man Anthrachinon durch das Schema



aus, so ergibt sich eine der folgenden als die wahrscheinlichste Formel des Anthranols:



Da wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Monoacetylanthranol $C_{14}H_8(C_2H_3O)O$ erhielten (hellgelbe Nadeln. Schmz. $126-131^{\circ}$ gef. 81,31 und 81,85° pCt. C 5,24 und 5,27 pCt.

H; berechn. 81,85 pCt. C und 5,08 pCt. H), so muss die erstere Formel die Constitution des Anthranols ausdrücken.

Anthranol giebt bei der Reduction mit Zinkstaub in der Glühbirne glatt Anthracen. Bei der Oxydation mit Salpeter- oder Chromsäure in Eisessig entsteht reines Anthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure erhält man bei guter Kühlung ein in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Alkalische Flüssigkeiten lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe. Die Lösung ist wegen der leichten Oxydirbarkeit des Anthranols in alkalischen Flüssigkeiten nie ganz vollständig; beim längeren Kochen der alkalischen Lösung entfärbt sie sich aus demselben Grunde vollständig unter Abscheidung eines zum Theil aus Anthrachinon bestehenden Niederschlags. Der Schmelzpunkt des Anthranols wurde nicht constant, sondern unscharf zwischen 168—170° gefunden, dies war der Grund, dass so viele Analysen vom Anthranol ausgeführt wurden, die jedoch immer dieselben Zahlen ergaben. Wahrscheinlich zersetzt sich die Verbindung schon bei der Schmelzbirne etwas; bei höherem Erhitzen färbt sie sich zuerst grün und verkohlt dann ohne zu sublimiren.

Obwohl die Verbindung als monohydroxyliertes Anthracen erscheint, so hat sie doch mit den gleichzusammengesetzten, durch die Kalischmelze der Anthracensulfosäuren entstehenden Anthrolen, soweit Lincke's¹⁾ sehr kurze Beschreibung der Letzteren es erkennen lässt, keine Aehnlichkeit. — Dies ist übrigens sehr verständlich, da Lincke's Verbindungen die wahren Phenole des Anthracens sein müssen, das Anthranol aber durch Umwandlung der Ketongruppe entstanden ist.

Eine Anzahl Oxyanthrachinone, die wir in derselben Art wie das Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelten — die beiden Oxyanthrachinone, Chinizarin, Chryasin und Chrysophansäure — gaben alle in gelben Nadeln krystallisirte Reduktionsprodukte die mit gelber Farbe und starker Fluorescenz in Alkali löslich sind. Letztere Lösungen oxydiren sich allmählig an der Luft. Man kann verschiedene Stadien der Reduction unterscheiden. Die Analysen, welche wir bisher erhalten haben, deuten darauf hin, dass wir es hier u. A. mit einer Klasse von Oxyanthranolen zu thun haben. Da jedoch diese Verbindungen eine eingehendere Untersuchung erfordern, als sie das Ende des Semesters augenblicklich gestattet, so unterlassen wir vorläufig die weitere Mittheilung hierüber, und behalten uns die Fortsetzung dieser Versuche vor, die gleich nach den Ferien in Angriff genommen werden sollen.

Berlin. Organisches Laborat. der Gewerbe-Akademie.

¹⁾ Journal pr. Chem. N. F. Bd. 11 332.

321. H. Plath: Ueber Xanthopurpurin.

Seitdem in kurzer Zeit mehrere isomere Bioxyantrachinone bekannt geworden sind, ist es von Wichtigkeit geworden, dieselben in ihren Derivaten genauer kennen zu lernen, um auf diese Weise allmählig eine grössere Zahl sicherer Unterscheidungsmerkmale für die einzelnen zu gewinnen. In diesem Sinne hat mich Herr Prof. Liebermann zu einer etwas eingehenderen Untersuchung des Xanthopurpurins veranlasst.

Diese Verbindung, welche von Schützenberger aus Krapp und durch Reduction des Purpurins, von Liebermann und Fischer aus Purpurinamid dargestellt worden ist, lässt sich am Besten aus Purpurin mittelst Zinnsalz gewinnen. 100 gr. käufliches Purpurin wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der kochenden Flüssigkeit allmählig 100—105 gr. Zinnsalz, ebenfalls in Natron gelöst, hinzugesetzt. Die anfänglich purpurrothe Farbe der Purpurinatronlösung geht dann schliesslich unter starkem Schäumen der ganzen Flüssigkeit in die gelbrothe des Xanthopurpurinnatrons über. Ein Theil des Xanthopurpurins bildet jedoch eine unlösliche Zinn-Verbindung, so dass es nothwendig wird, den mit Salzsäure gefällten Niederschlag noch einige Zeit mit starker Säure zu kochen. Der gut ausgewaschene Brei wird dann durch Lösen in Barytwasser und Fällen mit Salzsäure weiter gereinigt. Zur Darstellung der Derivate ist es jedoch besser, den Niederschlag aus absoluten Alkohol umzukristallisiren. Die Ausbeute beträgt 45—50 pCt. der theoretischen. (Gef.: 70.48 pCt. C, 3.73 pCt. H; Ber.: 70.00 pCt. C, 3.33 pCt. H.)

Xanthopurpurin sublimirt in gelbrothen schönen Nadeln, welche bei 262—263° C schmelzen. Aus Eisessig krystallisirt es in prächtig glänzenden derben Nadeln. Das Verhalten gegen Lösungsmittel und gebeizte Zeuge, die Oxydation sowohl in alkalischer Lösung als mit Salpetersäure, die Eigenschaften der Acetylverbindung wurden übereinstimmend mit den Angaben von Schützenberger, Rosenstiehl, Liebermann und Fischer, gefunden.

Das Xanthopurpurin giebt mit einer Lösung von essigsauerm Natron gekocht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Kalk- und Barytwasser bildet dasselbe ebenfalls krystallisirte Verbindungen. Eine Analyse des Kalksalzes, welches in dunklen rothbraunen Nadeln ohne Krystallwasser erhalten wird, ergab $C_{14}H_6(O_2Ca)_2O_2$. (Gef.: 14.62 pCt. Ca. Ber.: 14.38 pCt. Ca.)

Dimethylxanthopurpurin.



Es bildet sich, wenn Xanthopurpurin, Jodmethyl und Kali in molekularen Verhältnissen in geschlossenem Rohr einige Stunden bei 120°

erhitzt werden. Der Rohrinhalt wird dann mit absolutem Alkohol, welcher sich auch schon als Verdünnungsmittel im Rohre befand, ausgekocht, und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird ausgewaschen, und zur Entfernung noch unveränderten Xanthopurpurins mit verdünnter Kallilauge versetzt. Das als schöne hellgelbe Masse zurückbleibende Dimethylxanthopurpurin krystallisirt aus Eisessig, in kleinen hellgelben Nadelchen, welche den Schmelzpunkt $178-180^{\circ}$ besitzen. (Gef.: 71.65 pCt. C, 4.78 pCt. H. Ber.: 71.64 pCt. C, 4.48 pCt. H.)

Diäthylxanthopurpurin.



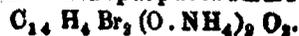
Man erhält es auf analoge Weise wie die Methylverbindung. Es bildet etwas dunklere Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und in Eisessig stark löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° . (Gef.: 72.81 pCt. C, 5.65 pCt. H. Ber.: 72.92 pCt. C, 5.40 pCt. H.)

Dibromxanthopurpurin.



Lässt man Brom direkt auf Xanthopurpurin in der Kälte einwirken, so bleibt nach dem Ablassen des überschüssigen Broms ein hellgelber Rückstand, welcher sich in Alkohol schwer, dagegen in Eisessig leicht löst. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiren dann orangefarbene sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei $227-230^{\circ}$ schmelzen, und welche die Analyse als Dibromxanthopurpurin charakterisirt. (Gef.: 41.27 pCt. C, 1.78 pCt. H und 39.74 pCt. Br. Ber.: 42.21 pCt. C, 1.51 pCt. H und 40.20 pCt. Br.)

Dibromxanthopurpurinammonium.



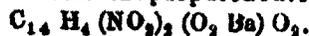
Erhält man durch Kochen der Bromverbindung mit einer Lösung von essigsanrem Ammoniak. Es bildet kleine rothe verfilzte Nadelchen, welche einen prächtigen Metallglanz besitzen. (Gef.: 37.30 pCt. Br. Ber.: 37.04 pCt. Br.)

Dinitroxanthopurpurin.



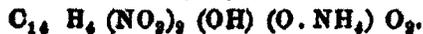
Diese Verbindung entsteht, wenn rauchende Salpetersäure von specif. Gewicht 1.48 in der Kälte auf Xanthopurpurin einwirkt. Die anfangs gelbrothe Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei der Nitroverbindung. Diese ist in Wasser, leichter in Aether, Alkohol, Eisessig löslich, und wurde aus Letzterem in hellrothen Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei $249-250^{\circ}$ liegt. (Gef.: 50.5 pCt. C, 2.20 pCt. H und 8.62 pCt. N. Ber.: 50.9 pCt. C, 1.82 pCt. H und 8.48 pCt. N.)

Dinitroxanthopurpurinbarium.



Durch Lösen von Dinitroxanthopurpurin in Wasser und Versetzen mit überschüssigen Barytwasser, erhält man dieses Salz in dunklen rothen Nadeln ohne Krystallwassergehalt. (Gef.: 29.21 pCt. Ba. Ber.: 29.46 pCt. Ba.)

Dinitroxanthopurpurinammonium.



Man erhält dieses saure Salz in hellgelben seidglänzenden Nadeln, wenn man die Nitroverbindung in einer kochenden Lösung von essigsaurem Ammoniak löst. Ebenfalls ohne Krystallwasser. (Gef.: 48.30 pCt. C, 2.82 pCt. H und 11.95 pCt. N. Ber.: 48.2 pCt. C, 2.59 pCt. H und 12.50 pCt. N.)

Löst man Xanthopurpurin in conc. Schwefelsäure und leitet durch die dunkle gelbrothe Lösung einen Strom von salpetriger Säure, so verdickt sich schliesslich die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei. Diesen giesst man in dünnem Strahle in eine grosse Menge kalten Wassers. Es entsteht dann ein brauner Niederschlag, welchen man wegen der leichten Löslichkeit in Wasser nur annähernd von anhaftender Schwefelsäure befreit und mit Aether aufnimmt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisirt, in derben stahlblauen Nadeln anschiesst, welche im durchfallenden Lichte röthlich schimmern. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist der Körper leicht löslich, er färbt Wolle orange und schmilzt bei 249°.

Eine Analyse ergab: (Gef.: 50.66 pCt. C, 2.10 pCt. H und 8.77 pCt. N. Ber.: 50.90 pCt. C, 1.82 pCt. H und 8.48 pCt. N.)

Der Körper ist also hiernach ebenfalls: Dinitroxanthopurpurin. $C_{14} H_4 (NO_2)_2 O_2$. Er hat denselben Schmelzpunkt wie der erstere, jedoch ein vollkommen von jenem verschiedenes Aeusseres. Ob derselbe mit der ersten Dinitroverbindung identisch, oder ob er ein Isomeres derselben ist, darüber müssen spätere Untersuchungen die der Schluss des Semesters verhinderte, entscheiden. Diese Verbindung giebt übrigens ebenfalls ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Vergleicht man das Vorstehende mit den Angaben von Schunk und Römer (dies. Ber. IX, 379) über Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäurederivats, so ergibt sich, dass das Purpuroxanthin sich durch seine Abkömmlinge von beiden wesentlich unterscheidet.

Berlin. Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

322. O. Burg: Ueber Braunkohlen-Theer.

Es war meine Absicht, die schweren hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers, aus welchem das Paraffin herauskrystallirt ist, und die unter dem Namen Rothöle als Abfallsprodukt bei der Braunkohlentheer-Destillation gewonnen werden, näher zu untersuchen. Diese Oele haben ein spezifisches Gewicht von 0.830—0.875 und eine dem rohen Baumöl ähnliche Consistenz. Die Farbe schwankt von Dunkelgelb bis zu dunkler Rauhfarbe. Durch fractionirte Destillation lassen sich dieselben, da der Siedepunkt über dem des Quecksilber liegt, nicht trennen. Die Oele die früher übergehen, enthalten den, von mir aus den hochsiedenden Oelen isolirten Körper nicht.

Es wurde daher versucht, das Oel auf dem von Fritzsche beim Steinkohlentheer eingeschlagenen Weg durch eine Lösung von Pikrinsäure in Benzol in seine Bestandtheile zu zerlegen. Hierbei schieden sich reichlich rothbraune über Centimeter lange Nadeln einer Pikrinsäure-Verbindung ab, welche an der Luft sich allmählig zersetzen.

Dieselben wurden mit Benzin leicht gewaschen, dann mit Ammoniak zersetzt, und das sich ausscheidende Oel so lange mit Wasser geschüttelt, bis es keine Pikrinsäure mehr enthielt. Auch der Siedepunkt dieser Oele lag über dem des Quecksilbers, so dass dieselben nicht sicher als reine Verbindung erkannt werden konnten. Das so erhaltene Oel gab, wenn es in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst war, auf Zusatz von Brom oder beim Hineinleiten von Chlor unter Entwicklung von sehr bedeutenden Mengen Brom resp. Chlorwasserstoffsäure, einen Niederschlag, der indess erst erschien, wenn die ganze Masse des Oels mit Brom oder Chlor gesättigt war. Dieser Niederschlag ist eine Brom- resp. Chlorverbindung eines Kohlenwasserstoffs, von hellgelber Farbe unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Er löst sich nur in Xylol oder in den hochsiedenden Oelen des Steinkohlentheers bei längerem Kochen auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die Verbindung in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen, aus denen sich etwa die Formeln



berechnen lassen.

A. Brom-Verbindung.

Gefunden.		Berechnet.
I	II	
C 41.08	C 40.10	C 39.70
H 1.99	H 1.82	H 1.47
Br 57.44	Br 57.54	Br 58.82

B. Chlor-Verbindung.

Gefunden.	Berechnet.
C 59.06	C 59.00
H 2.87	H 2.18
Cl 39.20	Cl 38.80

Später zeigte es sich, dass diese Verbindungen auch direkt durch Brom oder Chlor aus dem rohen Oele erhalten werden konnten. Es wurden deshalb grössere Mengen dieser Chlor-Verbindung dadurch hergestellt, dass in das rohe Oel, welches mit Benzol etwas verdünnt war, unter gutem Abkühlen ein kontinuierlicher Chlorstrom geleitet wurde. Die ganze Masse wird hierbei dunkelbraun und nimmt eine syrupartige Consistenz an. Nach längerem Stehen setzt sich die Verbindung als Niederschlag zu Boden, der durch Filtration von dem Oele getrennt, und mit Benzol, Alkohol und Aether ausgewaschen wird.

Es gelang nicht durch Behandlung mit Natriumamalgam, das Brom oder Chlor der Verbindungen durch Wasserstoff zu resubstituieren. Auch Kalk erwies sich als unwirksam.

Um nun zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu kommen, wurde die Brom- oder Chlor-Verbindung mit Zinkstaub im Glasrohr erhitzt. Hierbei entstand ein in schönen Blättern krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher in Alkohol, Eisessig und Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen liefert, und bei 122° C. schmilzt. Sein Siedepunkt liegt über 360° C. und die Analysen führen zu der Formel $C_{12}H_{12}$.

Gefunden.		Berechnet.
I	II	
C 94.68	C 94.69	C 94.74
H 5.46	H 5.49	H 5.26

Um zu erfahren, ob dieser Kohlenwasserstoff mit jenem identisch ist, welcher zur Entstehung der Brom- und Chlor-Verbindung aus dem Oele Anlass gegeben hatte, wurde in ähnlicher Weise wie früher, aus dem durch Zinkstaub erhaltenen Kohlenwasserstoff nachdem er vorher in Chloroform gelöst war, die Brom-Verbindung dargestellt. Dieselbe ist gelblich weiss, und fällt sofort aus dem Lösungsmittel in welchem der Kohlenwasserstoff gelöst war. Sie ist der früheren sehr ähnlich, aber im Allgemeinen leichter löslich als jene, so löst sie sich z. B. schon in kochendem Benzol, und fällt beim Erkalten aus demselben, in kleinen, der vorigen Verbindung ähnlichen Nadeln aus.

Die Analyse ergab Zahlen die auf die Formel $C_{12}H_9Br_3$ stimmen, so dass ebenfalls hier eine Substitution eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$ angenommen werden kann. Es wäre nicht unmöglich, dass der feste Kohlenwasserstoff ein Bestandtheil des mit Pikrinsäure erhaltenen Oels ist; die Bildung des Trisubstitutionsprodukts in einem, die

des Tetraprodukts im andern Fall würde durch die in dem einen Fall vorhandenen Beimengungen erklärt werden können.

Gefunden.	Berechnet.
C 46.73	C 46.45
H 2.51	H 1.94
Br 51.07	Br 51.61

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ging der Kohlenwasserstoff in einen chinonartigen Körper über, von rothbrauner Farbe löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform. Er konnte nicht in Krystallen erhalten werden, und besitzt den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_2$.

Gefunden.		Berechnet.
I	II	
C 75.57	C 75.40	C 75.81
H 4.09	H 4.29	H 3.80
O 20.34	O 20.31	O 20.39

Zinkstaub verwandelt das Chinon zwar wieder in einen Kohlenwasserstoff, aber die erhaltene Menge war zu gering um denselben weiter zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit wurde vorläufig aufgegeben, weil sich das Eindringen in die Natur des Braunkohlentheer's auf diesem Wege als zu schwer erwies. Auf die, aus den Analysen berechneten Formeln, kann deshalb kein grosser Werth gelegt werden, weil jede Controlle des Molekulargewichts, in Folge der Unmöglichkeit eine Dampfdichtebestimmung auszuführen fehlt. Vielleicht können aber diese Notizen bei späteren Arbeiten über diesen Gegenstand einen Fingerzeig darbieten.

Berlin. Organ. Labor. der Gewerbe-Akademie.

323. Karl Garzarolli-Thurniak: Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorbuttersäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 3. August.)

Wird Trichlorbuttersäure (aus Butylchloralhydrat durch Oxydation gewonnen) mit etwa der doppelten zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge von Kalilauge längere Zeit gekocht, so scheidet sich beim Versetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure ein dunkel gefärbtes Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt.

Gleichzeitig bildet sich auch eine kleine Menge eines sehr angenehmen riechenden Oeles, das sich aber sehr bald unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt. Die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle, durch Sublimation gereinigt, zeigen alle Eigenschaften einer Säure.

Die Analysen der freien Säure, des Kalk- und Bleisalzes derselben, zeigten, dass die Substanz die Zusammensetzung einer zweifach gechlorten Crotonsäure besitzt, die sich jedoch von der von Gottlieb entdeckten Dichlorcrotonsäure durch ihre physikalischen Eigenschaften und den Krystallwassergehalt der erwähnten Salze unterscheidet.

Mit der genaueren Untersuchung der Entstehung und der Eigenschaften der neuen Säure bin ich noch beschäftigt.

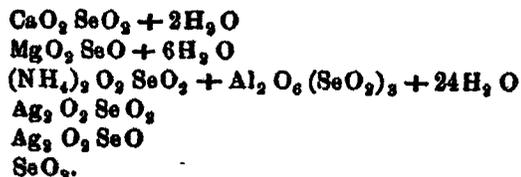
Universitätslaboratorium Graz, im Juli 1876.

324. Otto Pettersen und Gustav Ekman: Ueber das Atomgewicht des Selens.

(Eingegangen am 8. August.)

Das Selen gehört einer Reihe von Elementen an, von denen die Atomgewichte der beiden ersten, des Sauerstoffs und des Schwefels, sehr genau bestimmt sind, während über die Atomgewichte der beiden übrigen Elemente, des Selens und des Tellurs, grosse Unsicherheit herrscht. Das jetzt angenommene Atomgewicht des Selens ist eine Mittelsahl aus den Bestimmungen von Berzelius, Sacc und Erdmann und Marchand.

Seit einigen Jahren haben wir uns mit der Aufgabe beschäftigt, das Atomgewicht des Selens durch Experimente möglichst genau festzustellen. Durch Analyse der folgenden Selenverbindungen haben wir diesen Zweck zu erreichen versucht.



Alle diese Verbindungen lassen sich vollkommen rein darstellen und nach einfachen Methoden analysiren. Oft haben wir dieselbe Verbindung nach mehreren verschiedenen Methoden analysirt. In den meisten Fällen sind jedoch unsere Bemühungen gescheitert und jetzt nachdem unsere ganze Untersuchung beendet ist, können wir nur 5 Analysen nach einer einzigen Methode (Reduction der selenigen Säure) als tadellos und vollkommen zuverlässig anführen, die übrigens müssen wir von der Berechnung des Atomgewichts ausschliessen, weil es uns, trotz aller Vorsicht, nicht gelingen wollte, die Analyse vollkommen scharf anzuführen. Eingedenk unserer eigenen vergeblichen Versuchen und der grossen Anzahl von analytischen Methoden, die von unseren Vorgängern (z. B. von Sacc) zu demselben Zweck

erfunden und angewandt worden sind, können wir behaupten, dass nur wenige Selenverbindungen sich zu einer genauen Analyse eignen. Neben der eigentlichen Reaction gehen nämlich andere Umsetzungen vor, die von Massenwirkung oder Dissociation herrühren und einen, allerdings sehr geringen, aber doch für die Genauigkeit der Resultate verhängnisvollen Einfluss ausüben.

Hinsichtlich der Operationen, der Reindarstellung der Präparate und der Vorsichtsmaßregeln im Uebrigen, müssen wir auf den ausführlichen Bericht über unsere Arbeit, der bald in den Acten der Wissenschaftlichen Societät zu Upsala erscheinen wird, hinweisen, hier wollen wir nur die Resultate anführen, welche wir durch die Analyse zwei der oben erwähnten Selenverbindungen erhalten haben.

I.

Analyse des selenigsauren Silberoxyds.

Selenigsaures Silberoxyd liefert beim Glühen reines Silber als eine schöne, krystallinische Kruste. Die Dissociation der Verbindung geht bei vorsichtigem Erhitzen so ruhig vor sich, dass die selenige Säure von der Oberfläche der geschmolzenen Verbindung ganz allmählig verdampft ohne Spritzen zu verursachen. Bei der Analyse kamen nur zwei Wägungen vor. Einmal wurde das Gewicht des selenigsauren Silberoxyds bestimmt, und dann das nach dem Glühen zurückgebliebene Silber gewogen.

Versuch	Ag ₂ O, SeO.	Ag.	Ag in pCt.	Atomgewicht von Ag ₂ O, Se O.	Atomgewicht von Se.
I	5.2102 Gr.	3.2787 Gr.	62.98 pCt.	843.04	79.18
II	5.9721 "	3.7597 "	62.95 "	842.88	79.02
III	7.2741 "	4.5808 "	62.97 "	842.82	78.98
IV	7.5890 "	4.7450 "	62.94 "	842.96	79.10
V	6.9250 "	4.3612 "	62.98 "	842.76	78.90
VI	7.3455 "	4.6260 "	62.98 "	842.76	78.90
VII	6.9876 "	4.3992 "	62.95 "	842.88	79.02

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist Se = 79.01.

I.

Reduction der selenigen Säure.

Aus der erwärmten Lösung der selenigen Säure in Wasser wurde durch Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Schweflige Säuregas das Selen ausgefällt und auf ein Glasfilter gesammelt. Die Ausfällung und besonders das Trocknen desselben musste unter vielerlei Vorsichtsmaßregeln geschehen, hinsichtlich welcher wir auf die Originalabhandlung hinweisen müssen.

Versuch.	Se O ₂ .	Se.	Se in pCt.	Atomgewicht von SeO ₂ .	Atomgewicht von Se.
I	11.1760 Gr.	7.9578 Gr.	71.199 pCt.	111.10	79.10
II	11.2453 "	8.0053 "	71.186 "	111.06	79.06
III	24.4729 "	17.4222 "	71.193 "	111.08	79.08
IV	20.8444 "	14.8983 "	71.187 "	111.06	79.06
V	31.6913 "	22.5600 "	71.191 "	111.08	79.08

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist $\text{Se} = 79.08$.

Die Resultate der Analysen des selenigen Silberoxyds verdienen nicht dasselbe Vertrauen wie die Analyse der selenigen Säure aus dem Grund, dass wir bei den ersteren mit geringeren Mengen von Substanz (etwa 5—7 Gramm) ein dreifach grösseres Atomgewicht (das Atomgew. von Ag_2O , SeO) zu bestimmen hatten als im letzten Fall, wo nur das Atomgewicht der selenigen Säure festgestellt werden sollte, und wir ohnedem mit beliebig grossen Quantitäten operiren konnten. Für die Atomgewichtsbestimmung des Selens wollen wir deshalb das Resultat der letzten 5 Analysen der selenigen Säure zu Grunde legen mit der Bemerkung, dass die erste Decimalstelle als sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten ist

$\text{Se} = 79.08$.

Upsala, 30. Mai 1876.

325. O. Wallach: Mittheilungen vermischten Inhalts.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 5. August.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches Chloral Bichloressigsäureäther entsteht und dass diese Methode die beste Bereitungsweise für jene Verbindung sei. Um den Verlauf der Reaction zu ermitteln, wurde Chloral auch in wässriger Lösung der Einwirkung des Cyankaliums unterworfen und nachgewiesen, dass unter diesen Umständen freie Dichloressigsäure sich bildet. In einigen neueren Lehrbüchern ist nun auf Grund dieser Versuche die Angabe zu finden, man könne durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral freie Dichloressigsäure darstellen, obgleich ich ausdrücklich angegeben habe (Annal. d. Chem. u. Ph. 173, 296), dass jene letztere Reaction keine Darstellungsmethode für die freie Säure sei.

Während man also Bichloressigsäureäther in beliebiger Menge gewinnen kann, fehlte es bis jetzt noch an einer Methode, die reine freie Säure in grösseren Mengen zu bereiten.

Diese Lücke auszufüllen, habe ich daher Hrn. Franz Oppenheim veranlasst und zwar wurde folgender Weg hierzu eingeschlagen.

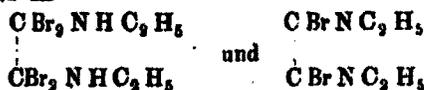
Wenn man 1 Mol. Dichloressigsäureäthyläther mit dem etwa gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mit 1 Mol. reiner, alkoholischer Kalilösung versetzt, so findet sofort unter Wärmeentwicklung eine Umsetzung statt und die Flüssigkeit verwandelt sich in einen dicken, aus sehr schönen, atlasglänzenden Plättchen bestehenden Brei von reinem dichloressigsäurem Kalium. Das so gewonnene und getrocknete Salz wird in eine lange Verbrennungsröhre gefüllt, welche man in einen schräg gestellten Verbrennungsofen legt und auf der einen Seite mit einem Salzsäure-Entwicklungsapparat, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung verbindet.

Läset man jetzt gasförmige Salzsäure über das dichloressigsäure Salz streichen, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung und Bildung freier Dichloressigsäure absorbiert. Diese Umsetzung ist als beendet anzusehen, wenn aus dem vorderen Ende des Kühlers Salzsäure entweicht. Jetzt wird die Röhre nach und nach in ihrer ganzen Länge erwärmt und die Dichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom abdestilliert. So gewonnene Säure siedete zwischen $189 - 191^{\circ}$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird aber bei Abkühlung unter 0° fest und giebt, mit CO_2 , K_2 neutralisirt, sofort ein gut krystallisirendes Kalisalz (cf. Annal. 173, 298).

Die Ausbeute an freier Dichloressigsäure ist nach dieser Methode fast quantitativ.

Herr Oppenheim hat ferner versucht, ob durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Säureamide entsprechende Verbindungen erhalten werden können, als durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Auf Bisäthylamid wirkt PBr_5 in der Kälte nicht, wohl aber bei schwachem Erwärmen ein. Es entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Die so gebildeten Krystalle zersetzen sich heftig mit Wasser und regeneriren mit Ammoniak Bisäthylamid: sie repräsentiren also die Zwischenprodukte, welche bei der Reaction zwischen PCl_5 und Bisäthylamid nicht isolirt werden konnten und welche hier durch Vertretung von O gegen Brom entstanden und als



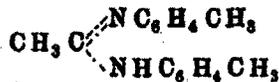
aufzufassen sind.

Beim Erhitzen dieser Bromprodukte spaltet sich BrH ab und es entsteht eine braunschwarze, in Wasser lösliche Masse, aus der mit Alkali eine Base in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann: das Bromoxaläthylin. Diese Base ist fest und schwer destillirbar.

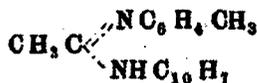
Hr. Fassbender hat P Cl_2 und Acetoluidid auf einander einwirken lassen. Es entstehen zunächst die gewöhnlichen Chlorwischenprodukte; das Imidchlorid $\text{CH}_3\text{C Cl N C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, ein kristallisiert, sehr zersetzlicher Körper lieferte mit Anilin, Toluidin, Naphthylamin umgesetzt die Amidine:



Aethenylphenyltolylamidin, kristallisiert in weissen, büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt $86-88^\circ$.

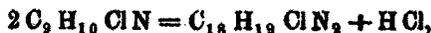


Aethenylditolylamidin schmilzt bei $117-118^\circ$, kristallisiert gut.



Aethenylnaphtyltolylamidin wurde bisher nur als ein schlecht charakterisiertes Produkt erhalten.

Beim Erhitzen des Imidchlorid $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl N}$ tritt Salzsäure aus und man erhält



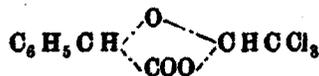
d. h. das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, welche mit der früher von mir aus dem Acetanilid erhaltenen $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl N}_2$ homolog ist. Die freie Base wird aus dem im Wasser nicht leicht löslichen salzsauren Salz mit Ammoniak anfangs ölig gefällt, erstarrt allmählig und kann aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei $71-72^\circ$, also erheblich niedriger als der der Phenylbase (117°).

Bei etwa 130° zersetzt sich auch diese Base unter Braunwerden und Bildung des salzsauren Salzes einer neuen Base.

Die in Bezug auf die Synthese des Chloralids ¹⁾ von mir gemachten Beobachtungen machten es interessant, festzustellen, in welchem Umfang es möglich sei, chloralid-ähnliche Körper synthetisch darzustellen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Hansen habe ich durch Erhitzen von Chloral mit den entsprechenden Oxyssäuren bisher gewonnen das Chloralid der Mandelsäure:

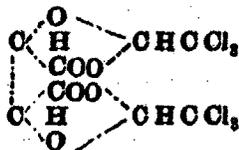


¹⁾ Diese Ber. VIII. 1578. IX. 545.

schneeweisse, kleine Krystalle, welche bei 59° schmelzen und zwischen 305—310° unter theilweiser Zersetzung erden.

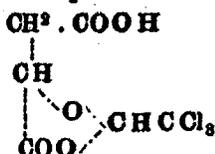
Im Wasser ist dieser Trichloräthylidenäther unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Da er aus diesen Lösungsmitteln gewöhnlich zuerst als Oel herauskommt, welches plötzlich erstarrt, gelingt es nicht, grosse Krystalle zu erzielen.

Das Chloralid der Weinsäure



ist im Wasser unlöslich, löslich in warmem Alkohol und in Aether, und nicht unersetzt destillirbar. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 122—124° etwa schmelzen und schon vorher erweichen.

Das Chloralid der Aepfelsäure



beansprucht ein ganz besonderes Interesse. Es ist, wie man sieht eine einbasische Säure und verhält sich auch vollkommen wie eine solche. Die sehr schönen Krystalle schmelzen bei 137—138°, lösen sich sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, dem sie eine stark saure Reaction mittheilen und aus welchem sie in zarten Nadeln herauskrystallisiren. Die Derivate dieser Verbindung sollen einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Herr J. Reincke hat sich die Untersuchung der entsprechenden Bromalide zur Aufgabe gemacht. Diese Verbindungen können in ganz analoger Weise dargestellt werden. Das Bromalid par excellence



kann sowohl durch directe Synthese aus Tribrommilchsäure und Bromal, als auch durch Erhitzung von Bromal mit rauchender Schwefelsäure gewonnen werden.

Das Bromalid der gewöhnlichen Milchsäure



ist inzwischen Hrn. Klimenko ¹⁾ auf anderem Wege, durch Einwirkung von Brom auf Milchsäure, in die Hände gefallen.

Eine ausführlichere Beschreibung der durch Synthese zu gewinnenden Bromalide bleibt vorbehalten. Ebenso wurden das Butylchloral und andere Aldehyde im hiesigen Laboratorium auf ihre Fähigkeit, Chloralide zu bilden, untersucht.

Hr. Dyckerhoff setzt die Untersuchung des von Gräbe dargestellten Acetophenonchlorid $C_6H_5COCH_2Cl$ fort. Durch Einwirkung von Sulfoeyankalium erhielt er das Sulfoeyanat



in schönen, bei 75° schmelzenden Krystallen. Auch durch Einwirkung von $CNOK$ und CNK wurden krystallisirte Verbindungen erhalten, welche weiter studirt werden.

Mit Hrn. H. Leo bin ich im Begriff, die Reactionsfähigkeit der Säure-Imidchloride zu erforschen. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Benzanilidchlorid $C_6H_5CClNC_6H_5$ entsteht unter Salzsäure-Entwicklung ein in sehr schön rein schwefelgelben, schon unter 100° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper, welcher geschwefeltes Benzanilid $C_6H_5CSNH_2$ zu sein scheint.

326. Victor Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Trotz der grossen Bedeutung, welche die Dampfdichte der Körper für die Kenntniss der chemischen Natur derselben hat, finden wir in den neueren Arbeiten dieselbe fast immer nur bei solchen Körpern bestimmt, deren Siedepunkte weit unter dem des Quecksilbers liegen, während Dampfdichtbestimmungen höher siedender Körper, wie sie Deville und Troost, Gräbe und Andere ausführten, zu den Ausnahmen gehören. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich: A. W. Hofmann's geniale Arbeit über die Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere gestattet für zahlreiche Körper die Dichtebestimmung unter Aufopferung von wenigen Centigrammen der Substanz, und wird daher in den Laboratorien allgemein angewandt; allein die Nothwendigkeit, mit Quecksilber zu arbeiten, schliesst von der Untersuchung nach dieser Methode die höher siedenden Körper aus, und verweist hier auf das Dumas'sche, von Deville und Troost, sowie Bunsen weiter ausgebildete Verfahren, welches bei jeder Tem-

¹⁾ Diese Ber. IX. 967.

peratur ausführbar ist, aber, da es einen Materialverlust von circa 3 Grm. bedingt, für die grosse Mehrzahl der neu entdeckten Substanzen nicht leicht angewandt werden kann.

Dies veranlasste mich, nach einem Verfahren zu suchen, welches ohne grössere Substanzmengen, als das Gay-Lussac-Hofmann'sche, zu erfordern, doch für höhere Temperaturen anwendbar ist, und ich habe ein solches vorderhand für Bestimmungen bei der Siedetemperatur des Schwefels ausgearbeitet.

Messungen des Dampfvolums sind selbstverständlich in dem undurchsichtigen Schwefeldampfe nicht ausführbar; das Princip des Verfahrens beruht nun darauf, an Stelle des für derartige Zwecke bisher einzig angewandten Quecksilbers eine nicht flüchtige Substanz als Sperrflüssigkeit anzuwenden, eine kleine, genau abgewogene Probe der Substanz (ca. 0,05 Grm.) in einem, von der nicht flüchtigen Flüssigkeit ganz erfüllten Gefässe zu verdampfen, und aus dem Gewichte der verdrängten Sperrflüssigkeit das Volumen des Dampfes zu ermitteln.¹⁾

Als Sperrflüssigkeit bediene ich mich der Wood'schen Metalllegirung, bekanntlich einer Mischung von 15 Thl. Bi, 8 Thl. Pb, 4 Thl. Sn und 3 Thl. Cd. Diese erwies sich für den Zweck vorzüglich geeignet. Da sie schon unter 70° C. schmilzt, so lässt sich mit ihr fast so bequem, wie mit Quecksilber arbeiten. Dieselbe ist zu mässigem Preise und in beliebiger Menge zu erhalten²⁾; sie wird von den meisten organischen Dämpfen nicht angegriffen und lässt sich, wenn verunreinigt, ausserordentlich leicht wieder säubern.

Denkt man sich ein Glasgefäss von der in Fig. 1 abgebildeten Form mit der Legirung von bestimmter Temperatur (S. P des Wassers) ganz gefüllt, in die Kugel eine abgewogene Substanzprobe eingeführt und darauf das Ganze in ein Bad von kochendem Schwefel gebracht, so ist die Menge des bei α ausfliessenden Metalls bedingt: erstens durch die Ausdehnung, die das Metall in Glasgefässen beim Erhitzen von 100° bis auf 444° erleidet, und zweitens durch das Volumen des gebildeten Dampfes der Sub.

¹⁾ Ueber Untersuchungen ähnlicher Richtung für niedere Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit vergl. man A. W. Hofmann, Liebig's Annalen, Suppl. I. 10, Wertheim, Liebig's Ann. 128 S. 173, 127 S. 81, 180 S. 269 und Watts J.-B. 1867, 81.

²⁾ Die chemische Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz liefert dieselbe zu 14 Mark p. Kilo. Im hiesigen Laboratorium ausgeführte Analysen der Legirung ergaben in 100 Theilen derselben:

Bi:	49,87	49,89	49,81	49,72
Pb:	26,81	26,73	26,80	26,96
Sn:	13,28	13,86	13,58	13,41
Cd:	10,13	9,98	9,69	10,10.

stanz. Hat man nun ein für alle mal den Gewichtsverlust, den je 1 Grm. der Legirung durch Erhitzung von 100—444° in bei 100° ganz gefüllten Glasgefässen durch Ausfliessen erleidet, sowie das spezifische Gewicht des Metalls bei 444° bestimmt, so ergibt sich aus den Wägungen 1) der Substanz, 2) der Gesamtmenge angewandten Metalls, 3) der Menge ausgeflossenen Metalls, endlich unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur (die immer = 444° ist) die Dampfdichte der Substanz.

Von den genannten Wägungen wird nur die der Substanz auf der analytischen Wage mit Genauigkeit bis auf Decimilligramme ausgeführt; die Wägungen des Metalls werden auf einer größeren Wage, welche indessen Decigramme sicher angiebt, und nur bis auf die Decigramme genau ausgeführt; da nämlich das spezifische Gewicht des Metalls grösser als 9 ist, und also 0,1 Grm. desselben ungefähr $\frac{1}{10}$ CC entspricht, so misst man das Dampfvolument schon bis auf Hundertel Cubikcentimeter genau, wenn man nur die Decigramme berücksichtigt.

Es handelte sich nun zunächst darum, ein für alle Mal die oben genannten

Constanten der Wood'schen Legirung
zu bestimmen.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts der Legirung bei der Siedetemperatur des Schwefels.

Das spezifische Gewicht der Legirung beim Siedepunkt des Schwefels habe ich in mehreren Versuchen bestimmt, von denen ich einen näher beschreiben will.

Ich ermittelte zunächst den Inhalt einer mit ziemlich engem, gerade abgeschnittenen Halse versehenen Glaskugel [von ca. 50 CC Capacität, Weite des Halses ca. 6 mm], genau durch Anfüllen mit Quecksilber von bekannter Temperatur (der des siedenden Wassers) und Wägen. Dieselbe Kugel wurde dann mit Metall von 100° ganz angefüllt (ich füllte sie zunächst durch Eingiessen des Metalls von beliebiger, aber unter 100° liegender Temperatur und liess sie durch Einstellen in kochendes Wasser und Auslaufenlassen des Ueberfließenden sich ganz mit Metall von der Siedetemperatur des Wassers füllen). Nachdem ihr Gewicht auch so bestimmt, liess sich leicht mit Hilfe der (im folgenden Abschnitt ermittelten) Ausdehnung der Legirung zwischen 100° und 444°, sowie unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases und des spezifischen Gewichts der Luft das spec. Gew. der Legirung für 444° berechnen. Die Siedetemperatur des Wassers beim Versuche beobachtete ich bei 98° C., entsprechend dem hiesigen niederen Barometerstande.

Der Versuch ergab:

Glaskugel leer: 10,0 Grm.

Dieselbe gefüllt mit Quecksilber von 98° C: 691,2 Grm.

Dieselbe gefüllt mit Legirung von 98° C: 499,9 Grm.

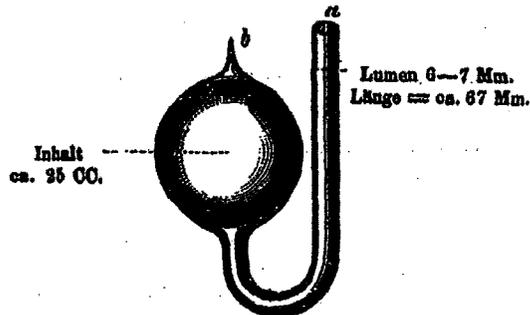
Aus diesen Daten, sowie der, im folgenden Abschnitte bestimmten Ausdehnung der Legirung beim Erhitzen von 98° auf 444° C berechnet sich, dass:

1 Grm. Wood'scher Legirung von 444° ein Volumen von 0,1092 CC. einnimmt.¹⁾

2. Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen die Legirung beim Erhitzen vom S. P. des Wassers auf den des Schwefels in bei ersterem ganz von ihr erfüllten Glasgefäßen durch Ausdehnung erleidet.

Ich führte diese Bestimmungen in Glasgefäßen der in Fig. 1. dargestellten Form aus, weil diese Form bei der Dampfdichtebestim-

Fig. 1.



mung selbst zur Anwendung kommt und es wünschenswerth war, die Fehlerquellen den bei der eigentlichen Dampfdichtebestimmungen vorkommenden gleich zu machen und dadurch möglichst zu eliminiren.

¹⁾ Diese Zahl berechnet sich nach der Formel.

$$\frac{\left(d - \left[s - \frac{(d - e)(1 + wi)a}{k} \right] \right) (1 + [s - w]o) (1 + wi)}{\left(f - \left[s - \frac{(d - e)(1 + wi)a}{k} \right] \right) (1 - g) k}$$

in welcher bedeutet: d das Gewicht der mit Quecksilber gefüllten Kugel (691,2), e das Gewicht der leeren Kugel (10,0), f das Gewicht der mit Legirung von 98° gefüllten Kugel (499,9), a das Gewicht von 1 CC. Luft (Zimmertemperatur) (0,00129), i den Ausdehnungscoefficienten des Hg zwischen 0 und 100° (0,00018158), k das spezifische Gewicht des Hg bei 0° (13,5959), s den Siedepunkt des Schwefels, w den des Wassers, o den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen 100° und 444° C. (0,0000818), g den Ausdehnungsverlust, den 1 Grm. der Legirung beim Erhitzen von 98 auf 444° in ganz von ihr erfüllten Glasgefäßen erleidet (0,086 Grm.).

Die zuerst leer gewogenen Gefässe wurden mit Metall von 98° gefüllt, genau wie dies weiter unten bei der Beschreibung des Verfahrens selbst angegeben ist, und gewogen.

So ergab sich:

Versuch I:

Gewicht des leeren Kugelrohrs 18.7 gr.
 Gewicht des mit Metall von 98° gefüllten Kugelrohrs . . . 262.0 „
 Gewicht des gefüllten Kugelrohrs nach dem Erhitzen im
 Schwefeldampf 253.5 „

Es verloren also 248.3 gr. Metall von 98° beim Erhitzen auf 444° durch Ausfliessen: 8.5 gr., oder: 1 gr. Metall verlor: 0.034 gr.

Versuch II:

250.3 gr. verloren 9.0 gr., oder: 1 gr. Metall verlor: 0.036 gr.

Versuch III:

243.8 gr. verloren 9.2 gr., oder: 1 gr. Metall verlor: 0.038 gr.

Versuch IV:

230.7 gr. verloren 8.0 gr., oder: 1 gr. Metall verlor: 0.035 gr.

Es verliert also (im Mittel) 1 gr.: 0.036 gr.

Beschreibung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung.

Nachdem nunmehr durch die mitgetheilten Bestimmungen die in Betracht kommenden Constanten der Wood'schen Legirung ein für allemal bekannt sind, gestaltet sich die Ausführung der Dampfdichtebestimmung irgend welcher, bei 444° unzersetz flüchtigen und auf das Metall nicht einwirkenden Substanz zu einer äusserst einfachen Operation, welche, ohne besondere manuelle Geschicklichkeit zu erfordern, einschliesslich aller Vorbereitungen bequem in 2 Stunden ausgeführt werden kann.

Die zu untersuchende Substanz wird in Glaseimerchen, die bestehend (Fig. 2) in natürlicher Grösse abgebildet sind, abgewogen. Die Menge der Substanz richtet sich natürlich nach dem erwarteten Molekulargewicht, und ich habe daher Gefässchen von verschiedenen Grössen angewandt.¹⁾ Dieselben sind ein wenig gekrümmt, um sie bequem von a aus in die Kugel (Fig. 1) einführen zu können.

Fig. 2.



Zur Einfüllung der Substanz in das (zuvor genau gewogene) Eimerchen wird dies an einen Platindraht gebunden und in der in einem engen Reagenrohr geschmolzenen Substanz untergetaucht; ein etwa zurückbleibendes Luftbläschen entfernt man leicht durch Bewegen,

¹⁾ Für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht sind noch kleinere Gefässchen nöthig, damit das Dampfvolum kleiner als das der Glaskugel (Fig. 1) bleibt.

Erwärmen, oder wenn nöthig durch Berühren mit einem capillaren Glasfaden. Das wieder herausgezogene Eimerchen wird, nach dem Erstarren der Substanz, nachdem es vom Draht abgelöst und gut mit Seide abgerieben ist, gewogen. (Ist die im Gausen zu Gebote stehende Substanzmenge zu dieser Art der Einfüllung zu gering, besitzt man z. B. nur eben die für eine Dampfdichtebestimmung erforderliche Menge, so wird die zuvor geschmolzene, in kleine Stückchen zerschlagene Substanz mit der Placette in das gewogene Eimerchen gegeben und in diesem zusammengeschmolzen). Nicht schmelzbare Substanzen müssen in Form feinsten Pulver in die Eimerchen gepfercht werden.) Eines Stüpsels bedarf es nicht, da die im Gefässchen erstarrte Substanz so fest adhärirt, dass keine Spur derselben verloren geht. Das Gefäss wird dann in die sorgfältig gereinigte und getrocknete Kugelhöhre bei a eingeführt. (Um auch von Flüssigkeiten die Dampfdichte bestimmen zu können, habe ich Stüpselgläschen der beistehend abgebildeten Form anfertigen lassen, die sich von den Hofmann'schen nur durch leichte Krümmung unterscheiden; s. Fig. 3; übrigens habe ich bisher nur mit bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper gearbeitet.)

Fig. 3.



Die Kugelhöhre¹⁾ (Fig. 1) deren Capillare bei b noch offen ist, wird sammt dem die Substanz enthaltenden Eimerchen auf der größeren Wage bis auf Decigramme gewogen, dann an dem Schenkelrohr a in eine, an einem Stativ befestigte Klammer gespannt und mit der Legirung gefüllt. Letztere hat man zuvor, wenn sie zum ersten Male gebraucht wird, einige Male unter Benzol, dann unter Weingeist auszukochen und darauf andauernd im Wasserbade unter Umrühren und Entfernen einer kleinen Menge schaumiger Schlacke zu trocknen. Ist sie schon zu Bestimmungen gebraucht, so wird sie nur mit Weingeist ausgekocht und eben so getrocknet. Man bewahrt sie in einer mit Ausguss versehenen Porzellanschale, in der man sie erstarren lässt, im Exsiccator auf. Um sie in die Röhre einzufüllen, wird sie jedesmal zunächst im Wasserbade geschmolzen, dann über einer kleinen Flamme zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit einige Zeit ziemlich stark (auf ca. 150—180° C) erhitzt; man lässt sie dann bis auf ungefähr 100° erkalten, und giesst sie bei a in die Kugelhöhre; während des Eingiessens der ersten Antheile muss durch Neigen des Stativs die Kugelhöhre so gehalten werden, dass das die Substanz

¹⁾ Die Schenkelröhre des Kugelapparats (Fig. 1) wird aus gleichförmigen, dünnem Glase gefertigt und muss sorgfältig gebogen sein. Die Apparate halten alsdann das Erhitzen im Schwefeldampf ohne jede Gefahr des Zerspringens aus. Hr. Glasbläser Kramer in Zürich lieferte mir dieselben in sehr befriedigender Qualität. Durch denselben ist der ganze Apparat sammt allen zugehörigen Utensilien zu beziehen.

enthaltende Gefäßchen nicht in das Schenkelrohr fällt, sondern in der Kugel bleibt, was natürlich nach dem Eingiessen der ersten Metallmenge durch Aufschwimmen von selbst erfolgt. (Beim Eingiessen bediene ich mich, um die gegen 100° warme Schale sicher zu fassen, eines ledernen Handschuhs.)

Bleibt am Substanz-Gefäss ein Luftbläschen hängen, so wird dies vor der gänzlichen Füllung leicht durch Klopfen und Bewegen in die Höhe getrieben und durch die Capillare bei b entfernt. Eine dann noch zurückbleibende minimale Spur von Luft hat auf das Resultat einen äusserst geringen Einfluss. Ist der (bei a scharf abgeschnittene) Schenkel, sowie die Kugel und Capillare b mit dem Metall gefüllt, so schmilzt man die Capillare durch Berühren mit der Flamme

Fig. 4.

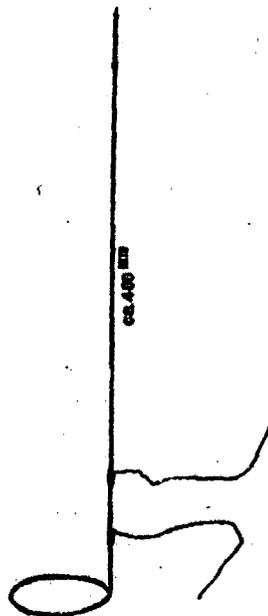
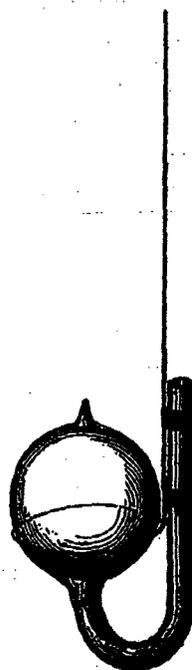


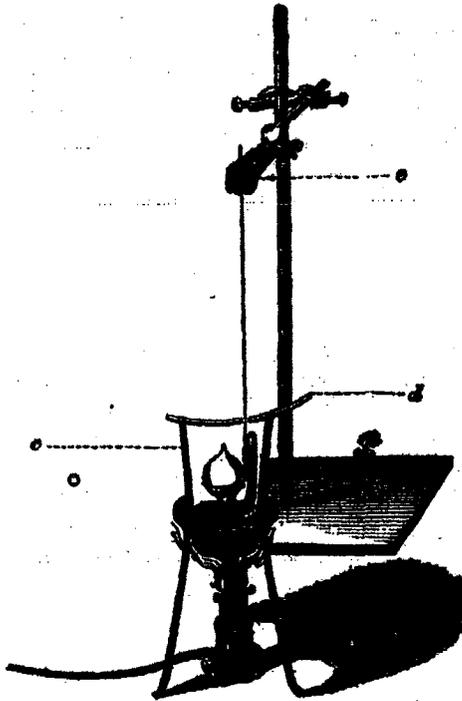
Fig. 5.



eines horizontal gehaltenen Bunsen'schen Brenners zu. Um nun den Apparat mit Metall von genau der Temperatur des siedenden Wassers anzufüllen, hängt man ihn freischwebend mittelst eines Drahthalters ähnlich dem der Fig. 4 (derselbe ist, um ihn bequem aufhängen zu können, am oberen Ende umgebogen, die in der Figur angedeuteten Fäden, die hernach erwähnt werden, sind an demselben nicht vorhanden) in ein Becherglas oder besser ein Blechgefäss mit

siedendem Wasser, wodurch bei a einige Tropfen Metall ausgetrieben werden. Nach einigen Minuten sieht man denselben aus dem Wasser bade, entfernt den bei a aufschwimmenden Wassertropfen, sowie die überragende Metallkuppe durch Streifen mit einem Stückchen Filtespapier, trocknet den Apparat mit einem Tuch und wägt ihn abermals (auf der größeren Wage) bis auf Decigramme genau. Darauf befestigt man ihn an einem in Fig. 4 abgebildeten Halter von starkem Eisendraht durch Umschlingen der an demselben festgebundenen, aus dünnem eisernen Claviersaitendraht bestehenden Fäden in verticaler Stellung. (S. Fig. 5.) All diese Operationen gelingen mit der grössten Leichtigkeit; der das Metall enthaltende Apparat ist dem Anblicke nach von einem mit

Fig. 6.



Quecksilber gefüllten nicht zu unterscheiden. Vor dem Wägen erstarrt das Metall im Schenkelrohr, obwohl es noch lange ziemlich heiss bleibt. Dies ist ganz unschädlich, man darf aber dasselbe nicht vollständig erkalten lassen, da alsdann (nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunden) der Apparat

bersten würde.¹⁾ Um ganz sicher zu gehn, ist es zweckmässig, nach dem Wägen das Metall im Schenkelrohr durch Bestreichen mit der Bunsen'schen Flamme nochmals bis zum beginnenden Schmelzen zu erhitzen.

Das Erhitzen im Schwefeldampfe geschieht in einem gusseisernen Tiegel *c* von ca. 400 CC Inhalt. (Fig. 6.) In diesem hat man vor der Ausführung der beschriebenen Operationen ca. 120—130 gr Schwefel gebracht, diesen geschmolzen und wieder erstarren gelassen, damit er eine feste horizontale Oberfläche bietet. Man führt nun den Drahthalter in den Tiegel ein, schiebt den in der Mitte mit einer 4—5 Millimeter weiten Durchbohrung versehenen, ca. 4 mm. dicken eisernen Deckel *d* über den Draht, befestigt letzteren oben mittelst eines Korkstopfens, der mit einer, der Dicke des Drahts entsprechenden Durchbohrung versehen ist, in der Klammer *e*, und giebt durch passendes Schieben des schweren Deckels *d* dem Drahthalter eine solche Stellung, dass die Glaskugel ungefähr die Mitte des Tiegels einnimmt. Man erhitzen darauf mittelst eines guten Bunsen'schen Vierbrenners den Tiegel. Sobald der Schwefel lebhaft kocht, dringt aus den Fugen zwischen Tiegel und Deckel ein prasselnder Schwefel-Dampfstrom, welcher sich an der Luft zu ca. $\frac{1}{2}$ Fuss langen Stiefhflammen entzündet. Hierbei bemerkt man, selbst wenn die Operation unter einem nur mässig ziehenden Absuge vorgenommen wird, keinen Geruch nach schwefliger Säure, da die Hitze des Vierbrenners und der Schwefelflammen einen heftigen Luftzug durch den Abzug in den Schornstein veranlasst.

Von dem Augenblicke des Auftretens der intensiven und geräuschvollen Schwefelflamme an, welches ca. 20 Minuten nach dem Beginnen des Erhitzens erfolgt, setzt man das Kochen noch 4 Minuten fort. Man löscht dann die Flamme des Brenners, und hebt, nachdem man die Klammer und den Kork bei *e* gelöst und den Deckel *d* mit einer Zange hochgehoben, das Gefäss am Drahte aus dem Tiegel. In diesem Augenblicke ist noch eine kleine Operation erforderlich. Der Druck unter welchen das Gas in der Kugel steht, ist nämlich offenbar gleich dem Barometerstand, vergrössert um den Druck der, das Metallniveau in der Kugel überragenden Metallsäule im Schenkelrohr. Letztere muss sofort nach dem Herausheben markirt werden, da nämlich sogleich nach erfolgter Condensation des Dampfes in der Kugel das Metall aus dem Schenkel durch die einströmende Luft in die Kugel gedrängt wird. Man markirt daher, im Augenblick da man den Apparat aus dem Tiegel nimmt, den Spiegel des Metalls in der

¹⁾ Wenn man Glasgefässe, die mit Wood'schen Metall durch Eingiessen vollständig gefüllt sind, längere Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, so zerspringen sie plötzlich in sehr viele kleine Stücke, welche dem Metallkörper fest anhängen.

Kugel durch Berühren derselben mit einem Glasstäbchen, an dessen Spitze man einen Tropfen Siegellack angeschmolzen hat. Es entsteht so ein bleibender Fleck, und man kann dann bequem nach dem Wägen und Erkalten die Höhe der wirksamen Säule im Schenkelrohr durch Messen der Länge des letzteren, von dem Flecke ab gerechnet, mittelst eines Millimetermassstabes bestimmen. Die gefundene Millimeterzahl muss, da das spec. Gewicht des Metalls von $444^{\circ}2$ sich zu dem des Quecksilbers verhält wie 2:3, mit $\frac{2}{3}$ multipliziert und zu der den Barometerstand angegebenden Millimeterzahl addirt werden.

Nachdem der Kugelapparat ein wenig abgekühlt und von einigen äusserlich ganz lose anhängenden Metalltheilchen durch leichtes Abreiben mit Fließpapier gesäubert ist, wird er vom Drahthalter abgebunden und wieder (auf der grösseren Wage) gewogen. Hat man nun den Barometerstand während des Versuchs abgelesen, so ist man im Besitze aller Daten, um die Dampfdichte zu ermitteln, welche sich dann nach der einfachen Formel¹⁾ berechnet:

$$\text{Dichte (bez. auf Luft = 1)} = \frac{S \cdot 14146000}{(a - 0.036b) (P + \frac{2}{3}p)}$$

In dieser Formel bedeutet: S das Gewicht der angewandten Substanz, b das des angewandten —, a das des ausgeflossenen Metalles, P den Barometerstand, p die Länge der das Niveau in der Kugel überragenden Metallsäule. 0.036 ist der eingangs bestimmte Ausdehnungsverlust der Legirung, $\frac{2}{3}$ das Verhältniss der spec. Gewichte

$$^1) \text{ Die Ableitung der Formel ist folgende: Offenbar ist die Dichte = } \frac{S \cdot 760 (1 + 0.008665 \cdot 444^{\circ}2)}{V \cdot D \cdot 0.001298}$$

wenn V das Dampfvolumen, D den herrschenden Druck und 0,001298 das Gewicht von 1 CC Luft bei 0° und 760^{mm} Druck bedeutet. Nun ist aber selbstverständlich:

$$V = 0.1092 (a - 0.086b)$$

(0.1092 CC ist das Volum von 1 gr. der Legirung bei $444^{\circ}2$, 0.086 der mehrfach erwähnte Ausdehnungsverlust der Legirung) und:

$$D = P + \frac{2}{3}p.$$

Es ist also die Dichte =

$$\frac{S \cdot 760 (1 + 0.008665 \cdot 444.2)}{0.1092 (a - 0.086b) (P + \frac{2}{3}p) \cdot 0.001298}$$

oder, wenn man die vorkommenden Constanten zu einer Zahl zusammensieht, =

$$\frac{S \cdot 14146000}{(a - 0.086b) (P + \frac{2}{3}p)}$$

Der Siedepunkt des Schwefels liegt bekanntlich nach Regnault's genauester Bestimmung (Mem. de l'Acad. des sciences 26p 526) für 763.04^{mm} Druck bei $447^{\circ}71$, für 679.97^{mm} Druck bei $440^{\circ}8$ C. Aus diesen Zahlen ergiebt sich für Zürich (Mittl. Barometerstand 723.5) durch Interpolation der Siedepunkt des Schwefels zu $444^{\circ}2$ C; diese Zahl habe ich angenommen und zu der Berechnung der Constanten 14146000 benutzt. Für niedriger liegende Orte, (wie Berlin) deren mittlerer Barometerstand um 760° liegt, und für die daher der Kochpunkt des Schwefels zu $447^{\circ}7$ angenommen werden kann, ist die Constante durch 14216000 zu ersetzen. Der Logarithmus derselben ist 7.15276.

der Legirung und des Quecksilbers. (Der Logarithmus der Constanten 14146000 ist = 7.15062.)

Es erübrigt schliesslich nur, das in den Tiegel ergossene Metall wieder zu gewinnen. Dies gelingt sehr leicht, da der kochende Schwefel das Metall kaum merklich angreift. Man lässt den Schwefel im Tiegel durch passende Erhitzung vollkommen dickflüssend werden und stülpt dann den Tiegel um; das Metall fliesst dann blank wie Quecksilber ohne Spuren von Schwefel mitszuführen aus. Bleibt noch ein Antheil desselben unter dem Schwefel zurück, so drückt man den Schwefelsyrup mit einem Stabe bei Seite und giesst den Rest des leicht flüssigen Metalls wie oben aus. Mit Weingeist ausgekocht und getrocknet, ist es direkt wieder für neue Dampfdichtebestimmungen zu verwenden.

Um das in der Kugelhöhle gebliebene Metall sowie das Eimerchen zu gewinnen, wird die Kugel zerschlagen, die an dem Metallkörper bleibenden Glasstückchen mit einem Hämmerchen abgeschlagen und das Metall mit dem aus dem Tiegel gewonnenen vereinigt. Die Eimerchen werden durch Auskochen mit concentrirter Salpetersäure gereinigt.

Belegversuche.

I. Dampfdichte des Diphenyls.

Angewandte Substanz = $S = 0.0548$ gr.

Kugelhöhle leer = 15.1 gr.

Dasselbe gefüllt mit Metall von der Temperatur des kochenden Wassers = 273.8 gr.

Dasselbe nach dem Erhitzen im Schwefeldampf = 73.4 gr.

also:

Angewandtes Metall = $b = 258.7$ gr.

Ausgeflossenes Metall = $a = 200.4$ gr.

Barometer (auf 0° reducirt) = $P = 724.5$ mm.

Wirksame Metall-Säule = $p = 48$ mm.

Hieraus ergibt sich:

$$a - 0.036 b = 191.1$$

$$P + \frac{2}{3} p = 753.5.$$

Es ist also die Dampfdichte:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}$.	Gefunden.
Dichte:	5.32	5.33

II. Anthracen.

Angewandte Substanz = $S = 0.0530$ gr.

Angewandtes Metall = $b = 244.4$ gr.

Ausgeflossenes Metall = $a = 168.7$ gr.

Barometer = P = 724.5 mm.

Wirksame Metallsäule = p = 41 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}$. Gefunden.

6.15

6.24

III. Methylantracen.

Von Interesse erschien es mir, auch für das Methylantracen die Dampfdichte zu bestimmen, da dies dem Anthracen bekanntlich in Eigenschaften und Zusammensetzung so nahe steht, dass beide zuweilen mit einander verwechselt worden sind. Die Bestimmung des Molekulargewichts lässt indess eine Unterscheidung beider zu, die schon mit wenigen Centigrammen constatirt werden kann. Hr. Baeyer hatte die Güte, mir eine Probe des von Hrn. O. Fischer dargestellten Präparates zu übersenden, welches ich zu der folgenden Bestimmung benutzte.

Angewandte Substanz = S = 0.0960 gr.

Angewandtes Metall = b = 283.3 gr.

Ausgeflossenes Metall = a = 114.4 gr.

Barometer = P = 722.5 mm.

Wirksame Metallsäule = p = 34 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}$. Gefunden.

Dichte: 6.63

6.56

IV. Triphenylamin.

Eine Probe dieses interessanten Körpers verdanke ich der Güte der Hrn. Merz und Weith.

Angewandte Substanz = S = 0.0649 gr.

Angewandtes Metall = b = 242.5 gr.

Ausgeflossenes Metall = a = 151.9 gr.

Barometer = P = 728.5 mm.

Wirksame Metallsäule = p = 41 mm.

Berechnet für $N(C_6H_5)_3$. Gefunden.

Dichte: 8.47

8.49

V. Antrachinon.

Um zu prüfen, ob das Metall auf sauerstoffhaltige und z. B. durch Zinkstaub reducirbare Körper nicht einwirke, habe ich die Dampfdichte des Antrachinons bestimmt.

Angewandte Substanz = S = 0.0652 gr.

Angewandtes Metall = b = 264.4 gr.

Ausgeflossenes Metall = a = 179.6 gr.

Barometer = P = 728.5 mm.

Wirksame Metallsäule = p = 33 mm.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2$. Gefunden.

Dichte: 7.19

7.22

(Die Dampfdichte des Anthracinons ist bereits von Gräbe¹⁾ nach dem Dumas-Deville-Troost'schen Verfahren bestimmt worden; Er fand 7.35.)

VI. Paradibrombenzol.

Es schien mir endlich wichtig, zu prüfen, ob auch Halogenverbindungen nach diesem Verfahren auf ihre Dampfdichte geprüft werden können. Ein Versuch mit Paradibrombenzol (Schmelzp. 89°) ergab:

Angewandte Substanz = S =	0.0772 gr.	
Angewandtes Metall = b =	261.5 gr.	
Ausgeflossenes Metall = a =	187.4 gr.	
Barometer = P =	728.5 mm.	
Wirksame Metallsäule = p =	38 mm.	
	Berechnet für $C_6H_4Br_2$.	Gefunden.
Dichte:	8.15	8.14

VII. Diphenylbenzol.

Die Dampfdichte des von Riese entdeckten Diphenylbenzols $C_6H_4(C_6H_5)_2$ bestimmte ich mit einer Substanzprobe, welche mir Hr. Abeljanz freundlichst zur Verfügung stellte:

Angewandte Substanz = S =	0.0448 gr.	
Angewandtes Metall = b =	279.9 gr.	
Ausgeflossenes Metall = a =	115.1 gr.	
Barometer = P =	727 mm.	
Wirksame Metallsäule = p =	40 mm.	
	Berechnet für $C_{12}H_{10}$.	Gefunden.
Dichte:	7.95	8.00.

Meinen besten Dank sage ich schliesslich Hr. Fr. Forster, Assistenten am hiesigen Laboratorium, welcher mich bei der Anstellung der mitgetheilten Versuche in eifrigster Weise unterstützte.
Zürich, Juli 1876.

327. V. Merz: Nachträgliches zur Mittheilung in diesen Ber. IX. 1048.

(Eingegangen am 12. August.)

Erwähnten Orts wurde hervorgehoben, dass fast alle aromatischen Körper, wenn sie energisch chlorirt werden, als das Hauptprodukt der Reaction ein und denselben Körper, das Perchlorbenzol, liefern. Dann heisst es:

„Diese Resultate sprechen wohl unmittelbarer wie andere Thatsachen für Kekulé's Auffassung der aromatischen Körper als Benzol-

¹⁾ Liebig's Ann. 103, 363.

derivate, indem der Beweis dafür hier so zu sagen greifbar vorliegt — in den herausgelösten und zur Perchlorverbindung abgesättigten Benzolkernen.“ Das eben vorhin gesetzte „greifbar“ ist allerdings im Druck l. c. nicht vorhanden, sondern zu „zweifelloser“ — offenbar nicht gerade glücklich — verbessert worden.

Wie übrigens Hr. Krafft in demselben Hefte S. 1085 mittheilt, hat er bei der Weiterführung der erschöpfenden Chlorirungen in der Fettsäure, welche ich ihm überlassen habe, aus Hexyljodür ebenfalls Perchlorbenzol erhalten. Dieselbe Substanz hofft Hr. Krafft auch aus andern Fettkörpern zu erlangen.

Durch das Hervorgehen eines aromatischen Körpers aus Bestandtheilen eines Fettkörpers wird das Schema für die Spaltung schon fertiger aromatischer Substanzen durch Chlor wenigstens im Allgemeinen nicht beeinträchtigt, dagegen erweist es sich als nicht möglich, in einfacher Weise durch blosses Chloriren zu entscheiden, ob ein Fettkörper oder eine aromatische Substanz vorliegt.

Andererseits ist hervorzuheben, dass das Ausbleiben von Perchlorbenzol noch nicht dazu berechtigt, auf das Vorliegen eines Fettkörpers zu schliessen, da namentlich in Fällen, wo belangreiche Oxydationen möglich sind, eventuell alle Benzolkerne zerrissen werden und dann ausser Kohlendioxyd (vielleicht wie noch zu ermitteln auch Chlorkohlenoxyd) nur Perchlormethan und Perchloraethan entstehen, so z. B. bei der Pyrogallussäure. Bei weniger sauerstoffreichen Körpern wie Phenol, Resorcin, Chloranil u. s. w. wird nur ein Theil ihrer Benzolkerne zertrümmert, so dass neben den oben genannten Produkten auch Perchlorbenzol sich bildet. Die Zerreissungen scheinen übrigens, nach Beobachtungen des Hrn. Ruoffs, am erheblichsten zu sein, wenn brüsk erhitzt, beständig chlorirt wird.

Hier sei noch erwähnt, dass das Perchlordiphenyl die Glühhitze erträgt und zusammen mit Chlorgas so gut wie unverändert durch eine glühende Röhre ging. Der Siedepunkt dieses Chlorkohlenstoffes liegt nur wenig unterhalb der beginnenden Rothgluth — wenigstens fand Hr. V. Meyer anlässlich von Versuchen über die Bestimmung der Dampfdichten hoch siedender Körper, dass das Perchlordiphenyl im Schwefeldampf noch nicht kocht und sogar nur sehr langsam sublimirt. Man wird hiernach diese Phenylverbindung mit Vortheil da anwenden können, wo es sich um das Einhalten einer constanten und innerhalb der Siedepunkte des Schwefels und Cadmiums gelegenen Temperatur handelt.

Ob ein perchlorirtes Di- und Triphenylbenzol überhaupt erhältlich und in diesem Falle weiterhin gluthbeständig ist, soll noch ermittelt werden.

Es muss übrigens auffallen, dass die am meisten widerstandsfähigen und gluthbeständigen Chloride (Perchlorbenzol und Perchlor-

diphenyl) und Oxyde (Kohlenoxyd und Kohlendioxyd) des Kohlenstoffs keinen analogen chemischen Bau besitzen, sondern gerade umgekehrt, namentlich auch mit Bezug auf die Zahl der Atome in ihrem Molekül, durchaus von einander abweichen.

328. Adolf Baeyer: Ueber das Phtalin und das Phtalidein des Phenols.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 11. August.)

Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenol-Phtaleins hat zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleine und die Anthrochinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe CO CO zu werfen. Zu gleicher Zeit hat das Gebiet dadurch eine solche Ausdehnung gewonnen, dass der Abschluss der Untersuchung über die Phtaleine wieder auf längere Zeit hinausgeschoben ist. Es mag hierdurch die vorläufige Natur dieser Mittheilung ihre Entschuldigung finden.

**I. Gruppe des Phtaleins.
Phtalein des Phenols.**

Zur Darstellung wurde die ursprünglich gegebene Vorschrift im Wesentlichen beibehalten. 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäure-Anhydrid und 4 Th. conc. Schwefelsäure werden 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgekocht, und der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst. Der hierbei unlöslich bleibende Theil, welcher das Anhydrid des Phenol-Phtaleins enthält, wird abfiltrirt. Aus der Lösung wird das Phtalein durch Essigsäure gefällt, etwas Salzsäure zugefügt und der erhaltene Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei sich das Phtalein als körnigkrySTALLINISCHES Pulver von weisser, in der Regel aber gelblicher Farbe abscheidet. Aus der wässrigen Mutterlauge, sowie aus Lösungen in überhitztem Wasser scheidet es sich in grösseren Krystallen ab. Hr. Groth hat die Güte gehabt darüber folgende Mittheilung zu machen: „Spießige Krystalle, welche den optischen Eigenschaften nach triklinisch sind.“ Winkelmessungen sind von Hrn. Lehmann ausgeführt.

Rauchende Salpetersäure giebt in der Kälte ein Nitroprodukt, welches durch Zinn und Salzsäure in ein Amidophenolphtalein verwandelt

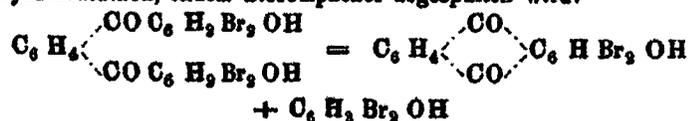
werden kann. Das salzsaure Salz desselben stellt farblose Krystalle dar, welche sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen, und giebt mit Schwefelsäure auf 170° erhitzt ein Anthracinonderivat, welches gewöhnliches Alizarin zu sein scheint.

Tetrabromphenolphthalein.

Dies Substitutionsprodukt wird durch Zusammenbringen von Phenol-Phtalein mit überschüssigem Brom in der Kälte erhalten; besser folgendermassen: 5 Th. Phtalein in 20 siedenden Alkohol gelöst; zur heissen Lösung ein Gemisch von 10 Brom mit 10 Eisessig eingetragen. Der Körper krystallisirt in farblosen, kurzen Prismen; in Alkohol und Eisessig schwer löslich; in Alkalien löst er sich mit violetter Farbe, welche bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkali schnell verschwindet. Diese Erscheinung, welche auch das nicht bromirte Phtalein, aber in geringerem Grade zeigt, beruht vielleicht auf einer Wasser-Aufnahme seitens der CO-Gruppen. Die ebenso gefärbte ammoniakalische Lösung entfärbt sich nicht. Die Zusammensetzung ist: $C_{20} H_{10} Br_4 O_4$, gefunden C 38.12 H 1.65 Br 50.02, berechnet C 37.80 H 1.60 Br 50.50. Schmelzpunkt 220—230.

Bibromoxyanthrachinon.

Tetrabromphenolphthalein mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure 6—8 Stunden auf 145—150° erhitzt, giebt Bibromoxyanthrachinon, indem Bibromphenol abgespalten wird:



Aus der Schwefelsäure fällt Wasser einen grauen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in röthlich gelbe Nadeln verwandelt wird. Die Zusammensetzung ist: $C_{14} H_6 Br_2 O_3$, gefunden C 44.17 H 1.60, berechnet C 44.00 H 1.60. Der Körper schmilzt bei 207—208°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit röthlich-gelber Farbe ohne Fluorescenz; wird von Alkalien mit hellrothbrauner Farbe gelöst, Chlorbarium giebt damit einen rothbraunen Niederschlag. Bei starkem Erhitzen zersetzt er sich zum Theil unter Bildung eines gelben Sublimats.

Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 189—190° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Alizarin aus Bibromoxyanthrachinon.

Beim Schmelzen mit Aetsnatron bei einer Temperatur von 200° färbt sich das Bibromoxyanthrachinon violett. Nachdem die Temperatur 2—3 Stunden auf dieser Höhe erhalten war, wurde die Schmelze

in Wasser gelöst und der durch Säurezusatz erhaltene gelbbraune Niederschlag mit Essigsäure-Anhydrid erhitzt. Auf diese Weise wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich bei der Untersuchung als identisch mit der Acetylverbindung des gewöhnlichen Alizarins erwiesen. Der Körper ist bromfrei, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_6$; gefunden C 66.50 H 3.70, berechnet C 66.66 H 3.70. Der Schmelzpunkt wurde zwischen $182-184^\circ$ gefunden, während die aus Alizarin dargestellte Acetylverbindung bei $179-183$ schmilzt. Die Entstehung von Alizarin aus dem Dibromoxyanthrachinon ist wohl so zu erklären, dass zuerst gebildetes Bromalizarin das Brom gegen Wasserstoff austauscht.

Tetrabromphenolphthalein giebt mit wässrigem Ammoniak 6 Stunden auf 160 erhitzt einen schön krystallisierenden, stickstoffhaltigen Körper, gefunden C 38.60 H 2.05 N 3.52, der eine schwache Säure ist und mit salpetriger Säure eine sehr schön krystallisierte Substanz liefert. Das bei der Darstellung des ersteren erhaltene Dibromphenol sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, welche bei $55-56^\circ$ schmelzen.

Hydrat des Phenol-Phtaleins.

Schmilzt man Phenol-Phtalein mit Natronhydrat, so bildet sich das Phtalin, welches auch bei starker Hitze nicht zersetzt wird; schmilzt man dagegen das Phtalein mit der dreifachen Menge Kalihydrat 24 Stunden lang bei 190° , so erhält man eine neue Substanz, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisiert und die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4 + 2H_2O$ besitzt, gefunden C 67.35 H 5.1 berechnet C 67.8 H 5.1. Bisweilen wurden auch kleine, körnige Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4 + 2H_2O$ haben; gef. C 71.8 H 4.9, ber. C 71.4 H 4.8. Die Ausbeute war nicht bedeutend; die Substanz bedarf noch weiterer Untersuchung.

Biacetylphenolphthalein.

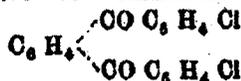
Beim Kochen des Phtaleins mit Essigsäure-Anhydrid bildet sich die Acetylverbindung mit Leichtigkeit; durch Umkrystallisieren aus Holzgeist wird sie in farblosen Krystallen erhalten, die bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_4 (C_2H_3O)_2$ haben; gef. C 71.5 H 4.4 ber. C 71.6 H 4.5.

Die Krystalle bestehen aus tafelförmigen Combinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide, und sind nach Hrn. Bodewig circularpolarisierend.

Chlorid des Phenol-Phtaleins.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 bei 125° ,

krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in prachtvoll seide-glänzenden Blättchen, welche bei 155—156° schmelzen. Zusammensetzung:



gef. C 67.7 H 3.3 ber. C 67.6 H 3.38. Der Körper ist sehr beständig sublimirt unverändert, wird von HJ reducirt; bei Anwendung einer Säure von 127° Siedepunkt entsteht bei 200° ein Reduktionsprodukt, welches 2 Wasserstoffatome mehr enthält. Rauchende Jodwasserstoffsäure giebt bei 160° eine unzersetz destillirbare, schmierige Substanz, die nach einiger Zeit zu krystallisiren anfing und vielleicht das dem Phtalein zu Grunde liegende Dibenzylbenzol ist.

Phtalin des Phenols.

Die alkoholische Lösung des Phtaleins wird von Zinkstaub sehr leicht entfärbt; man kocht einige Minuten, versetzt die Masse ohne abzufiltriren mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, erschöpft ihn noch feucht mit heissem Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu; nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen, aus kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallen, von der Zusammensetzung: (im Vacuum getrocknet) gef. C 74.46 H 5.32 ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ C 75.00 H 5.00 für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ C 74.5 H 5.5 Wie man sieht liegen die gefundenen Zahlen in der Mitte, indessen wird es aus der weiter unten mitgetheilten Beobachtung wahrscheinlich, dass die erstere Formel richtig ist, und dass das Phtalin durch Addition von 2 Wasserstoffatomen entsteht. Das Phtalin löst sich in Kali farblos, die Lösung wird durch rothes Blutlaugensalz intensiv roth gefärbt, indem Phtalein zurückgebildet wird.

Biacetylphenolphtalin.

Phtalin mit Essigsäure-Anhydrid gekocht, giebt eine farblose Acetylverbindung, die aber schwer rein zu erhalten ist, weil sich dabei leicht Phtalidin bildet; es gab bei der Analyse: C 70.70 H 5.04 während die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$)₂ verlangt C 71.30 H 4.95.

Tetrabromphenolphtalin.

Dieser Körper kann entweder durch Reduction des Tetrabromphtaleins mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung, oder durch Bromirung des Phtalins mit einem Ueberschuss von Brom in Alkohol oder Eisessig dargestellt werden. Bei der Reduction des gebromten Phtaleins wird zugleich immer etwas Brom entzogen; es ist daher letzterer Weg vorzuziehen. Es krystallisirt leicht, schmilzt bei 140° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_4$ gef. C 38.00 H 1.80 ber.

C 38.10 H 1.80. Diese Substanz enthält unweifelhaft nur 2 Atome Wasserstoff mehr als das Phtalein; ob das ursprüngliche Phtalin noch 2 weitere enthält, welche durch die Einwirkung des Broms entfernt wurden, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Das gebromte Phtalin löst sich farblos in Alkalien.

Biacetyltetrabromphenolphthalin
krystallisirt aus Eisessig, schmilzt bei 165—166°.

II. Gruppe des Phtalideins.

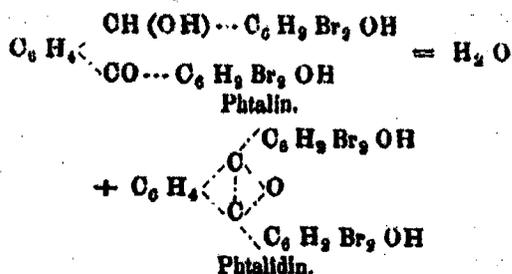
Phenol-Phtalidin.

Durch conc. Schwefelsäure erleidet das Phtalin schon in der Kälte eine Umwandlung, welche im höchsten Grade bemerkenswerth ist, weil der dadurch erzeugte Körper den Ausgangspunkt zu einer neuen, noch ausgedehnteren Gruppe bildet. Der Mittelpunkt derselben ist das Phtalidein, welches seinen Namen wegen der Isomerie mit dem Phtalein erhalten hat. Uebergießt man Phtalin mit conc. Schwefelsäure, so löst es sich mit rothgelber Farbe auf, Wasser fällt daraus das Phtalidin als amorphes, gelblich grünes Niederschlag, der von Aether leicht mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen wird. Zur Analyse eignet sich die Substanz nicht, weil sie nicht krystallisirbar ist und sich an der Luft sehr leicht oxydirt. Dagegen ist das weiter unten beschriebene Tetrabromsubstitutionsprodukt ein sehr schöner und beständiger Körper, und man kann aus seiner Zusammensetzung schliessen, dass das Phtalidin die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3$ besitzt, also durch Wasserabspaltung aus dem Phtalin entstanden ist, wofür auch der Umstand spricht, dass es durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 175° wieder in Phtalin übergeführt wird. In Alkalien löst sich das Phtalidin bei Abschluss der Luft verändert.

Tetrabromphenolphthalidin.

Das gebromte Phtalin löst sich mit grüner Farbe in conc. Schwefelsäure, Wasser fällt daraus das Phtalidin als gelben Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadeln liefert; die Ausbeute ist quantitativ. Das Bromphtalidin ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Aether und Aceton leicht; von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}Br_4O_3$ gef. I. C 38.8 H 1.8 II. C 38.8 H 1.8 ber. C 38.83 H 1.62.

Was die Constitution des Phtalidin's betrifft, so liegt die Annahme am nächsten, dass das bei der Bildung abgespaltene Wasser der reducirten CO-CO-Gruppe entnommen wird, wodurch die beiden vorher getrennten C-Atome in Verbindung treten, und zwar nur noch mit einem Sauerstoffatom beladen. Folgende Formeln drücken vielleicht den Vorgang richtig aus:



Phenol-Phtalidein.

Lässt man das mit Wasser gefällte Phtalidin kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so löst es sich in concentrirte Schwefelsäure nicht mehr rothgelb, sondern violett, obgleich es dem äusseren Ansehen nach nicht verändert ist. Es beruht diese Erscheinung auf einer Oxydation indem das Phtalidin in das Phtalidein übergeht. Zur Darstellung des letzteren kann man verschiedene Wege einschlagen, und die Oxydation entweder in saurer oder alkalischer Lösung vornehmen. So entsteht es beim Eintragen von Braunstein in die Lösung des Phtalidins in der Kälte und andererseits beim Zusatz von rothem Blutlaugensalz oder übermangansaurem Kali zu der alkalischen Lösung. Zur Darstellung eignet sich die Oxydation mit mangansaurem Kali am besten, welches das Phtalidein nicht wie das übermangansaure angreift. Man löst das aus 20 Th. Phtalin gewonnene Phtalidin in verdünnter Natronlauge, setzt dazu eine Lösung von 24 Th. mangansaurem Kali (durch Behandlung einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali mit einer Spur Alkohol dargestellt) lässt eine halbe Stunde stehen, entfernt die überschüssige Mangansäure durch Alkohol und fällt aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure das Phtalidein. Der Niederschlag wird zuerst aus Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus Eisessig krystallisirt das Phtalidein nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Groth in dünnen, tafelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems: $a : b : c = 0.464 : 1 : 0.498$ $\beta = 69\frac{1}{2}^\circ$, nur angenährte Messungen möglich. Aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen Blättchen. Die reine Substanz ist farblos, schmilzt bei 212° und besitzt die Zusammensetzung: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ gef. I. aus Eisessig C 75.33 H 4.48 II. desgl. C 75.56 H 4.48 III. aus Alkohol C 75.26 H 4.24 ber. C 75.47 H 4.40.

In Kalilauge ist das Phtalidein mit gelber Farbe löslich und wird durch Säuren in farblosen, amorphen Flocken gefällt, genau wie das Phtalein. In Chlorkalklösung löst es sich mit rother Farbe die sofort in Gelb übergeht. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer Beziehung dem des Phtaleins grade entgegengesetzt. Das Phtalein löst sich in Alkalien violett, in conc. Schwefelsäure röthlich

gelb, das Phtalidein in Alkalien gelb, in conc. Schwefelsäure intensiv violett. Die geringste Spur davon genügt um eine grosse Menge von Schwefelsäure intensiv zu färben und diese Lösung zeigt bei der Betrachtung durch den Spektralapparat eines der schönsten Absorptionsspektren: drei sehr scharf abgegrenzte schwarze Streifen in der Mitte des Spektrums; das Phtalein zeigt in alkalischer Lösung nur einen schwarzen aber nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb. Diese Erscheinungen entsprechen ganz dem Verhalten des Rosanilin's und der Rosolsäure gegen Alkalien und Säuren, nur dass man es hier in beiden Fällen mit stickstofffreien Substanzen zu thun hat. Gegen schmelzende Alkalien ist das Phtalidein sehr beständig; durch Natronlauge und Zinkstaub wird es in Phtalidin übergeführt; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es bei starkem Erhitzen.

Biacetylphenolphthalidein.

Man erhält die Verbindung durch Kochen des Phtalideins mit Essigsäure-Anhydrid, sie krystallisirt in kleinen Prismen, die nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Groth nur approximativ messbar waren und dem monosymmetrischen Krystallesystem angehören: $a : b : c = 2.7852 : 1 : 1.4403$, $\beta = 77^\circ 2'$.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109° . Die Zusammensetzung ist: $C_{20} H_{12} O_4 (C_2 H_3 O)_2$ gef. C 71.4 H 4.46 ber. C 71.6 H 4.48. Durch Kochen mit Kali geht es in Phtalidein über, ebenso giebt conc. Schwefelsäure die Reaction des letzteren.

Chlorid des Phenolphthalideins.

Durch Erhitzen von Phtalidein mit PCl_5 auf $120-125$ erhält man diesen Körper der aus Alkohol in seidenglänzenden, asbestartig zusammengewachsenen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° . Die Zusammensetzung ist $C_{20} H_{12} O_3 Cl_2$, gef. C 67.4 H 3.6 Cl 20.0. ber. C 67.6 H 3.4 Cl 20.0. Der Körper ist sehr beständig, wird mit Kali gekocht nicht angegriffen und giebt mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideinreaction, was in sofern von Interesse ist, als es beweist, dass die durch Chlor verdrängten Phenylhydroxylgruppen nicht der Grund der violetten Färbung sind.

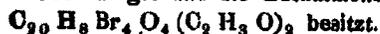
Tetrabromphenolphthalidein.

Dies Substitutionsprodukt lässt sich sowohl durch direktes Bromiren des Phtalideins, als auch durch Oxydation des Tetrabromphtalidins erhalten; auf beiden Wegen erhält man denselben Körper. Das Phtalidein wird in heisser, alkoholischer Lösung bromirt, das gebromte Phtalidin in derselben Weise mit mangansaurem Kali oxydirt, wie es oben beim Phtalidein beschrieben ist. Nach beiden Methoden erhält man eine quantitative Ausbeute. Die Substanz krystallisirt aus

Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Krystallen, die über 280° schmelzen; in Alkalien löst es sich mit hellgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welche ein ähnliches Absorptionsspectrum zeigt wie das Phtalidein. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet es dieselbe Zersetzung wie das Tetrabromphtalidein, indem dabei ein Körper entsteht, der zwar noch nicht analysirt ist, aber in seinem Verhalten durchaus dem Bibromoxyanthrachinon aus dem gebromten Phtalidein entspricht. Das gebromte Phtalidein wurde mit Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 140° erhitzt und der durch Wasser erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 214° während das andere Bibromoxyanthrachinon bei 208° schmilzt. Als aber die Aethylverbindung daraus bereitet wurde, welche in gelben Nadeln krystallisirt, stellte sich vollständige Uebereinstimmung im Schmelzpunkt (189—190°) ein. Mit Kali geschmolzen giebt das Oxychinon einen in Alkalien violett löslichen Körper, der aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Biacetyltetrabromphenolphtalidein.

Beim Kochen des gebromten Phtalideins mit Essigsäureanhydrid entsteht diese Acetylverbindung, welche aus Aceton umkrystallisirt den Schmelzpunkt 182—183° zeigte und die Zusammensetzung



Gef. C 40.21 H 2.11, Ber. C 40.11 H 1.95

Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmem Eisessig und Aceton leichter, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Die durch Oxydation des gebromten Phtalidins und die durch directe Bromirung des Phtalideins erhaltenen, gebromten Phtalideine geben dieselbe Acetylverbindung mit vollständig übereinstimmenden Schmelzpunkt.

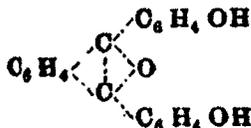
Verbindungen des Phtalideins mit Phenolen.

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideins in concentrirter Schwefelsäure irgend ein Phenol hinzu, so geht die Farbe in blutroth über; Wasser fällt daraus rothe, amorphe Niederschläge. Die Verbindung mit Phenol ist ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. In Alkalien ist es mit intensiv violetter Farbe löslich und wird durch Säuren als gelbrother Niederschlag wieder gefällt; der Körper besitzt hiernach Aehnlichkeit mit der Rosolsäure. In alkoholischer Lösung mit Brom behandelt giebt es ein krystallisirendes Substitutionsprodukt, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Ebenso verbindet sich das Tetrabromphtalidein mit Phenol. Auch das Chlorid des Phtalideins zeigt diese Reaction, woraus sich ergibt, dass die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalidein bei der Verbindung mit

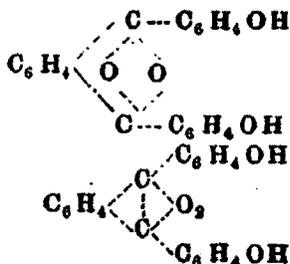
Phenol nicht betheiligte sind. Das Phtalidein ist überhaupt ein äusserst reaktionsfähiger Körper und wirkt auf verschiedene Gruppen ein, unter anderen auf Ammoniak. Mit wässrigem Ammoniak 3 Stunden auf 160—200° erhitzt wird eine krystallisirte Verbindung erhalten, die in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Die Phenolverbindung des Phtalideins giebt damit bei 150—160° einen krystallisirten Körper, der sich in Alkalien farblos, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

Constitution des Phtalideins.

Das Verhalten des Phtalideins gegen Essigsäureanhydrid und gegen PCl_5 beweist, dass die Phenole in demselben in ähnlicher Weise gebunden sind, wie im Phtalein, der Unterschied der beiden Substanzen kann daher nur in einer verschiedenen Lagerung der aus dem Phtalsäurerest stammenden $\text{CO}\cdot\text{CO}$ -Gruppe gesucht werden. Das Phtalidein entsteht durch Oxydation des Phtalidins, für welches oben die Formel:



angenommen wurde. Ist dieselbe richtig, so sind für die Constitution des Phtalideins, wenn man nicht weitgehende Umlagerungen annehmen will, folgende zwei Formeln möglich:



In dem ersteren Falle würde sich das Phtalidein von dem isomeren Phtalein dadurch unterscheiden, dass die Sauerstoffatome im Phtalein an je einen, im Phtalidein an je zwei Kohlenstoffatomen des CO -Paares sitzen; in dem zweiten Falle ist das Vorhandensein einer Chinongruppe anzunehmen. Eine Entscheidung über die Natur dieser Gruppe, welche in so vielfachen und merkwürdigen Beziehungen zu dem Alizarin, der Rosolsäure und dem Rosanilin steht, kann im Augenblick noch nicht gegeben werden, indessen ist zu hoffen, dass die Lösung der Frage nicht mehr fern ist. Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes bleibt vorbehalten.

Schliesslich sage ich den HH. Burkhardt und Schraube, welche mich bei dieser Untersuchung auf's eifrigste unterstützt haben, meinen besten Dank.

München, den 8. August 1876.

329. Moritz Traube: Ueber reine Alkoholhefe.

Wie Pasteur nachgewiesen hat¹⁾, rühren die Krankheiten des Biere von mikroskopischen Organismen her, die nicht, wie die Hefe, alkoholische Gährung, sondern Bildung von Milchsäure, Essigsäure etc. veranlassen, und der gewöhnlichen zur Bierbereitung benutzten Hefe beigemengt sind. Es ist ihm durch ein bis jetzt noch nicht veröffentlichtes Verfahren gelungen, eine ganz reine Hefe, frei von jeder Beimischung von Krankheitkeimen, darzustellen, und während man ein einigermaßen haltbares Bier bis jetzt nur nach der bairischen Braumethode durch Anwendung künstlich erzeugter niedrigerer Temperatur erzielen konnte, zeigte er, dass man denselben Zweck ohne kostspielige Vorrichtungen auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Benutzung reiner Hefe noch sicherer erreichen könne.

Man wird nicht verkennen, dass eine richtige Gährmethode — abgesehen vom wissenschaftlichen Interesse — eine hervorragend technische, ja fast national-ökonomische Bedeutung hat, vorzugswise auch für Deutschland, wo die Bierbrauerei und Brauntweinbrennerei mit zu den verbreitetsten und wichtigsten Gewerben zählen. Erfahrene Technologen behaupten, dass z. B. die Brauntweinbrennerei nur $\frac{1}{3}$ des Alkohols erzielt, den sie aus den Kartoffeln ihrem Stärkegehalt nach gewinnen müsste, und der Verlust ist hauptsächlich eine Folge der mitlaufenden Milchsäuregährung.

Es ist mir nun ebenfalls gelungen, ganz reine Hefe darzustellen, nach einer sehr einfachen Methode, die sich von der Pasteur's unterscheiden dürfte, da er seinen Andeutungen zufolge (Comptes rend. 77, 1143) das verschiedene Verhalten der Hefe und des Krankheitskeime gegen Sauerstoff zur Beseitigung der letzteren benutzt hat.

Zur Darstellung reiner Hefe die Anwendung von Alkohol zu versuchen, wurde ich durch gelegentliche frühere Beobachtungen veranlasst, die es mir wahrscheinlich machten, dass Alkohol ein Gift für die organisirten Fäulnisfermente, nicht aber, wenigstens nicht in demselben Masse, für die Hefe sei. Gleich die ersten darüber angestellten Versuche gaben den erwarteten Erfolg. Zum besseren Verständniss

¹⁾ Compt. rend. 77, 1140.

derselben dürfte es jedoch zweckmässig sein, einige Thatsachen bezüglich der Ernährung der Hefe und der Bacterien voranzuschicken.

Pasteur hat eine vorzügliche Nährlösung für Hefe angegeben, bestehend aus der filtrirten Abkochung von 40 Grm. Bierhefe in 200 CC. Wasser, der man 100 Grm. Kandiszucker und Wasser bis zum Volum von 1 Liter zufügt.

Eine Spur gewöhnlicher Bierhefe, in diese Lösung eingeführt, vermehrt sich mit Leichtigkeit und die alkoholische Gährung des Zuckers ist eine meist fast vollständige und durch Bildung von Krankheitsfermenten wenig gestörte. Vermindert man jedoch das Verhältniss des Zuckers zum Hefeabsud, so hat die Nährlösung, wie ich gefunden habe, ganz andere Eigenschaften. Bringt man in eine Mischung, die auf 200 CC. Hefeabsud nur 20 Grm. Zucker oder noch weniger enthält, eine Aussaat von gewöhnlicher obergähriger Bierhefe, so entwickeln sich die Hefezellen schwierig und nur im Anfang, während die beigemengten Bacterien so überhand nehmen, dass die Lösung in wenigen Tagen intensive Fäulniss zeigt. Ueberwiegender Zuckergehalt der Nährlösung begünstigt demnach die Entwicklung der Hefe, relativer Reichthum an Eiweissstoffen (Hefeabsud) die Vermehrung der Bacterien und gerade Nährlösungen der letzteren Art wurden zu den nachstehenden Versuchen genommen, da sie vorzugeweise geeignet waren, die vorausgesetzte giftige Wirkung des Alkohols auf die Entwicklung der Bacterien deutlich hervortreten zu lassen.

Am 23. December 1875 wurden nachstehende drei Parallelversuche in Gang gesetzt:

Versuch 1. Ein Glaskölbchen wurde mit

20 CC. Hefeabsud,

10 CC. einer 20pCt. Kandis-Zuckerlösung,

0,5 CC. 90pCt. Alkohol (von 0.838 spec. Gewicht bei $12\frac{1}{2}$ ° C.)

beschiedt. Die Lösung enthielt sonach 1.5 pCt. absoluten Alkohols. Zuletzt wurde eine Spur frischobergährige Bierhefe eingeführt. Man hielt es nicht für nöthig, die Lösung vorher zu kochen, da man ja voraussetzte, dass die Vermehrung der Bacterienkeime von dem Alkohol würde gehindert werden.

Versuch 2 wurde genau in derselben Weise angestellt, wie der vorangehende, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die Menge des zugesetzten 90pCt. Alkohols 1 CC., d. h. 2.8 pCt. absoluten Alkohols betrug.

Versuch 3 ebenfalls in gleicher Weise angestellt, aber mit Zusatz von 2 CC. Alkohol (= 5.6 abs. Alk.)

Ferner wurden am nächsten Tage nachstehende vier Parallelversuche (Versuche 4—7) mit einer noch zuckerärmeren Lösung in Gang gebracht und der Inhalt der Kölbchen vor Zusatz des Alkohols und der Hefe gekocht.

Versuch 4. Ein Kölbchen wurde beschickt mit
 20 CC. Hefeabsud,
 7 CC. Wasser,
 3 CC. 20procent. Zuckerlösung,
 0.5 CC. 90procent. Alkohol,

so dass der Alkoholgehalt der Lösung 1.5 pCt. betrug. In die Mischung wurde eine Spur Hefe eingeführt.

Versuch 5 genau wie der vorige, aber mit 2 CC. Alkohol (= 5.6 pCt.)

Versuch 6 genau wie der vorige, aber mit 3 CC. Alkohol (= 8.2 pCt.).

Versuch 7 genau wie der vorige, aber ohne Zusatz von Alkohol.

Die Experimente zeigten folgenden Verlauf:

Versuch 7, ohne Alkoholzusatz, ging am raschesten in Fäulniss über unter intensiver Vermehrung der Bacterien; Versuch 1 und 4 mit 1.5 pCt. Alkohol etwas später. Versuch 2 mit 2.8 pCt. Alkohol zeigte nach drei Tagen eine reichliche Vermehrung am Boden lagender Hefezellen, während die überstehende Lösung nur äusserst schwach durch Bacterien getrübt war, die sich indessen in den darauf folgenden Tagen bis zur intensiven Trübung der Lösung vermehrten.

In Versuch 3 und 5 mit 5.6 pCt. und Versuch 6 mit 8.2 pCt. Alkohol schied sich eine reine, von allen anderen mikroskopischen Organismen freie Hefe aus, und zwar sehr langsam, am langsamsten in Versuch 6 mit dem stärksten Alkoholgehalt, wo eine deutlich sichtbare Hefevermehrung erst am sechsten Tage eintrat. Die in diesen drei Versuchen gebildete Hefe lag vollständig am Boden, und setzte sich, durch Umschütteln aufgerührt, sehr bald wieder ab. Die überstehende Lösung blieb Monate lang ganz klar und zeigte keine mikroskopischen Organismen.¹⁾

Das Ergebniss dieser Versuche lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Entwicklung der Bacterien, auch aller übrigen Krankheitsfermente, sogar des *Mycoderma vini*, wird in Nährlösungen schon durch geringe Mengen (2.8 pCt.) Alkohol erheblich verzögert, durch grössere Mengen von 5.6 pCt. und darüber völlig unterdrückt.

2) Auch die Entwicklung der Hefe wird durch Zusatz

¹⁾ Bilden sich in einer Lösung Bacterien, so ist dieselbe immer mehr oder weniger getrübt, da diese leicht beweglichen Organismen lange Zeit suspendirt bleiben und sich erst nach eingetretener Bewegungslosigkeit absetzen. Die sich vermehrende Hefe dagegen bleibt bei Anwesenheit geringer Zuckermengen und damit vorknüpfter Geringfügigkeit der Kohlensäureentwicklung am Boden liegen, ohne die überstehende Lösung zu trüben. Man kann demnach meist schon ohne Mikroskop sofort erkennen, ob sich in einer Flüssigkeit Hefe oder Bacterien bilden.

von Alkohol verlangsamt, findet aber selbst noch in Lösungen statt, die 8.2 pCt. Alkohol enthalten.

3) Demnach entwickelt sich in geeigneten Nährlösungen, die 5.6 bis 8.2 pCt. Alkohol enthalten (die Grenze des Minimums und Maximums wurde nicht genau ermittelt) reine Hefe. Es scheint, wie Versuch 3 ergibt, zur Erlangung solcher Hefe nicht einmal nöthig, die genügend alkoholhaltige Nährlösung vor dem Zusatz der Hefeaussaat durch Kochen von Bacterienkeimen zu befreien.

Es ist nun klar, dass, wenn man erst eine kleine Menge bacterienfreier Hefe nach dem oben ermittelten Verfahren gezüchtet hat, man beliebige Quantitäten derselben durch Aussaat in vorhergekochte Nährlösungen auch ohne weitere Anwendung von Alkohol gewinnen kann. Die weitere Cultur muss dann ohne Alkohol sogar in sehr eiweissreichen Nährlösungen gelingen, die sonst vorzugsweise zur Bacterienentwicklung geneigt sind, und das Gelingen der Cultur in solchen eiweissreichen Lösungen ist der beste Beweis dafür, dass die angewandte Hefeaussaat auch in der That völlig frei von Bacterien war, wie dies aus folgendem Versuch hervorgeht.

Versuch 8. 31. December 1875.

Spuren der bacterienfreien Hefe aus Versuch 5 wurden in zwei Kölbchen eingeführt, die je 20 CC. Hefeabsud, 7 CC. Wasser und 3 CC. 20procentiger Zuckerlösung enthielten. Vor der Aussaat waren die Lösungen selbstverständlich durch Kochen von mikroskopischen Keimen befreit worden. Hier hatte sich weit rascher, als bei Anwesenheit von Alkohol, schon in vier Tagen eine sehr bedeutende Hefemenge, fast so viel, als sich überhaupt aus den Nährstoffen bilden konnte, abgesetzt, von solcher Reinheit, dass man mit dem Mikroskop keine Beimengung irgend eines anderen Organismus entdecken konnte, während die überstehende Lösung klar blieb und weder Bacterien noch sonst etwas Organisirtes enthielt.

Ein ebenso schlagendes, auch noch in anderer Beziehung wichtiges Ergebniss lieferte

Versuch 9. 31. December 1875.

In zwei Kölbchen mit je 20 CC. reinem, vorher gekochtem Hefeabsud ohne Zucker wurde dieselbe reine Hefe aus Versuch 5 ausgesät. Die Lösung, die durch gewöhnliche unreine Hefe bald in Fäulniss gerathen sein und Bacterien erzeugt haben würde, blieb wochenlang frei davon — der schärfste Beweis, dass die Hefeaussaat nicht die geringste Beimengung von Fäulnisskeimen enthalten hatte.

Dagegen entwickelte sich auch hier am Boden des Kölbchens eine nicht unbeträchtliche Menge der reinsten Hefe, allerdings viel weniger, als in Versuch 8 bei Anwesenheit von

Zucker, aber in 8 Tagen doch soviel, dass die Flüssigkeit durch Anführen des Hefeniederschlages undurchsichtig trübe wurde.

Da der Hefeabsud, wie Erhitzen mit alkalischer Kupferoxyd- oder Indiglösung zeigte, keinen Traubenzucker enthält, so hat durch diesen Versuch die von mir aus früheren Beobachtungen¹⁾ gezogene Behauptung eine neue Bestätigung erhalten, dass die Hefe sich auch von blossen Eiweissstoffen ernähren könne.

In den meisten der angeführten Versuche wurden die Gährkölbchen nach der Methode von Fitz [diese Ber. VIII, S. 1540] durch über die Mündung gelegte, aus vierfachem Filtrirpapier hergestellte Kapseln geschlossen, was vollkommen genügt, die dann zum Kochen erhitzten Flüssigkeiten Monate hindurch vor dem Zutritt der atmosphärischen Keime zu schützen.

Vorstehende Versuche wurden im December 1875 angestellt bei einer Zimmer-Temperatur von ungefähr 12–15° C. Durch einige nachträgliche Versuche im Laufe dieses Sommers habe ich gefunden, dass bei der Züchtung der Hefe in alkoholhaltigen Nährlösungen wahrscheinlich auch die Temperatur von Bedeutung ist. Bei Sommerwärme (ca. 25° im Zimmer) wurde selbst bei Zusatz von 10.6 pCt. Alkohol zu den Nährlösungen keine absolut reine Hefe erzielt, da dann neben der Hefe noch bacterienartige Gebilde zur Entwicklung gelangen.²⁾

Hat man erst durch Aussaat frischer obergähriger Bierhefe in Nährlösungen von 5.6 bis circa 11 pCt. Alkoholgehalt bei niederer Temperatur [ca. 12–15° C.] ganz reine Hefe erzielt, so wird durch weitere Aussaat derselben in alkoholfreien Nährlösungen selbst bei 35° C. vollkommen reine Hefe gesüchtet.

Mikroskopisch lässt sich die Reinheit einer Hefe schwer feststellen, insofern man einen sehr geringen Inhalt an anderen Organismen leicht übersehen kann. Desto sicherer ist, wie bereits erwähnt, die Prüfung durch Aussaat in eiweissreichen, aber zuckerarmen Nährlösungen oder in reiner Hefeabkochung, bei Anwendung erhöhter Temperatur von ca. 30° C. Ist die Hefe nicht rein, so wird die Lösung

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 882.

²⁾ Ich muss es indess, an der Fortsetzung der Versuche verhindert, vorläufig dahin gestellt sein lassen, ob das Misserfolg der Versuche im Sommer der höheren Temperatur, oder einem anderen Umstande zuzuschreiben ist. Zu den Versuchen im Sommer war nicht, wie im Winter, frische obergährige Bierhefe, sondern Presshefe als Aussaat verwandt worden, die bekanntlich mit Kartoffelstärke vermischt ist und dadurch möglicherweise eine Beimengung von einer Art Bacterien erhalten hat, die sich auch bei starkem Alkoholgehalt der Nährlösung vermehren.

bald trübe und wimmelt innerhalb vierundzwanzig Stunden von anderen Organismen.

Im entgegengesetzten Falle bleiben die Nährlösungen ungetrübt von Bacterien, frei von Schimmelbildungen oder *Mycoderma vini* und zuletzt erhält man eine klare Flüssigkeit, aus der sich eine Schicht reiner Hefe am Boden abgelagert hat.

In seiner jüngsten Arbeit „über Gährung“ [Landwirthschaftliche Jahrbücher 1876, S. 281] hat Brefeld die Richtigkeit meiner von ihm früher angefochtenen Behauptungen, wenn auch nur indirect, im Allgemeinen anerkannt, und bestreitet nur noch den von mir aufgestellten Satz, dass die Hefe sich von Eiweissstoffen allein [ohne Zucker] nähren könne, der indess in dem oben mitgetheilten Experiment 9 [Wachsthum der Hefe in zuckerfreier Hefeabkochung] eine wesentliche Stütze findet. Ob freilich diese Vermehrung in zuckerfreien Lösungen auch ohne Sauerstoff stattfinden könne — dieses in mehrfacher Beziehung entscheidende Experimente anzustellen, habe ich bis jetzt nicht ermöglichen können.

Erfreulich war es mir, dass Brefeld nunmehr auch meine chemische Theorie¹⁾ annehmbar findet, die die Wirkung der Hefe auf ihre Fähigkeit, gleichzeitig reduciren und oxydiren zu können, zurückführt — eine Fähigkeit, die, wie ich gezeigt habe, auch todte chemische Stoffe in ähnlicher Weise besitzen.

Hrn. Pasteur, der die ihm von mir gemachten Einwürfe für widerlegt erklärt [Comptes rend. 1875, S. 452 und 1876, S. 1078], bitte ich, mit diesem Urtheil noch zurückzuhalten. Es ist nicht ganz meine Schuld, dass ich bisher die Versuche, die ich für entscheidend halte, noch nicht angestellt habe. Sollten dieselben, wider mein Vermuthen, für seine Anschauungsweise sprechen, so werde ich nicht zögern, dies unumwunden anzuerkennen. — Das versteht sich bei Jedem von selbst, der das Interesse der Wissenschaft im Auge hat, wäre überdies auch unaufschiebbare Pflicht einem Manne gegenüber, dessen bahnbrechende Leistungen in ihrer verdienten Anerkennung durch Rechthaberei nicht beeinträchtigt werden dürften.

Vorläufig halte ich indess das jüngste Experiment Pasteur's für nicht ganz unantastbar. Unter Anderem kann, wie bereits Ad. Meyer²⁾ hervorgehoben hat [Landw. Jahrb. S. 977], der Glashahn an

¹⁾ Moritz Traube, Theorie der Zementwirkungen. Berlin, 1858. Ferd. Dümmler.

²⁾ Meyer macht mir an derselben Stelle den Vorwurf, ich hätte in meinen Versuchen einen Kautschukverschluss, der ebenfalls Diffusion zulässt, gebraucht. Das war jedoch nur in den Versuchen 3 und 4 [diese Ber., S. 876], die ich deshalb nach dieser Richtung hin selbst nicht für beweiskräftig erklärte, der Fall, nicht aber in den Versuchen 6 und 7 und ebensowenig in den laut anm. S. 880 angestellten, in welchen die mit der sauerstoffgasfreien Nährlösung gefüllten Kolben mit der Mündung tief in Quecksilber tauchten.

dem Apparat zwischen dem Gährungsballon und der Atmosphäre eine Gasdiffusion zugelassen haben, die bei der langen Dauer des Versuchs [unzweifelhaft mehrere Wochen] wohl in's Gewicht fallen mochte.

Bekanntlich entdeckte Doebereiner die Gasdiffusion zufällig dadurch, dass er den Wasserspiegel in einer mit Wasserstoff gefüllten, gesprungenen Glocke steigen sah. Der kreisförmige Spalt aber, den der Hahn mit der Bohrung bildet, ist bezüglich der Gasdiffusion wenig Anderes, als ein Riss im Glase.

Breslau, 13. Juli 1876.

380. E. Gnehm: Aurantia, ein neuer künstlicher Farbstoff.

(Eingegangen am 10. August.)

Seit einiger Zeit wird von der Berliner Actien-Gesellschaft für Anilinfarbenfabrikation unter dem Namen „Aurantia“ eine Substanz in den Handel gebracht, welche sich durch die Eigenschaft, Seide und Wolle prachtvoll orange zu färben, auszeichnet. Von verschiedenen Seiten, namentlich von Hrn. Nölting in Lyon und Hrn. O. Meister in Thalweil, auf die Aehnlichkeit dieser Substanz mit einem von mir beschriebenen Körper aufmerksam gemacht, habe ich mich bemüht, die Zusammensetzung dieses Farbstoffes festzustellen.

Obgleich die Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials zu gering war, als daes damit eine eingehende Untersuchung hätte vorgenommen werden können, so gelang es namentlich durch mir von Hrn. Nölting gütigst gemachten Mittheilungen doch, den Körper zu identificiren.

Das Handelsprodukt bildet ein ziegelrothes Pulver und löst sich in Wasser auf; durch Umkrystallisiren erhält man rothbraune Krystalle, das Ammoniak Salz einer bei 238° unter Zersetzung schmelzenden Säure, welche nach allen Eigenschaften zweifellos mit dem von mir in diesen Berichten¹⁾ beschriebenen Dipicrylamin (Hexanitrodiphenylamin) identisch ist. Der färbende Bestandtheil der Handelswaare ist somit das von mir ebenfalls beschriebene Ammoniak Salz des Hexanitrodiphenylamins.

Die färbenden Eigenschaften des Hexanitrodiphenylamins und seiner Salze, welche mir schon länger bekannt sind, veranlassten mich, in der bekannten Anilinfarbenfabrik von Bindschedler und Busch in Basel, Versuche im Grossen zur Bereitung von Orangetarbefarbstoffen vorzunehmen. Schon im Spätjahr 1874 wurde das Ammoniumhexa-

¹⁾ Diese Berichte, VII, 1399. Irrthümlicher Weise ist hier der Schmelzpunkt zu 233° — 234° angegeben, während er später bei 238° gefunden wurde.

nitrodiphenylamin von genaunter Firma in den Handel gebracht, musste aber bald wieder zurückgezogen, ja dessen Fabrikation gänzlich aufgegeben werden, da der Körper unerwartete Eigenschaften, welche mir Anfangs entgangen waren, zeigte.

Für die Producenten, wie für die Consumenten des neuerdings im Handel sich befindlichen Farbstoffes wird es nicht uninteressant sein, die möglicherweise an dem neuen Produkte noch nicht bemerkten Eigenschaften kennen zu lernen; ich lasse daher aus meiner vor etwas mehr als einem Jahr erschienenen Dissertation die bezügliche Stelle folgen. Es heisst dort nach der Beschreibung der Darstellung und einiger Eigenschaften dieser Körper:

„Eine Eigenschaft, die bis jetzt nicht erwähnt wurde und die sowohl dem Hexanitrodiphenylamin als den beschriebenen Salzen zukommt, ist noch von Interesse. Diese Körper sind Farbstoffe; sowohl das Hexanitrodiphenylamin in Wasser suspendirt, als die Salze in wässriger oder alkoholischer Lösung färben Seide und Wolle direct prachtvoll orange (ungefähr wie das sogenannte Phosphin) und es wären diese Körper jedenfalls von practischer Wichtigkeit — namentlich auch im Hinblick auf die billige Darstellung, — wenn nicht eine weitere Eigenschaft der allgemeineren Anwendung dieser Körper entgegenstände.

Die Körper üben auf die Epidermis einen starken Reiz aus, erzeugen Exantheme, die etwa denjenigen zu vergleichen sind, welche künstlich durch Einreiben von Crotonöl oder Brechweinsteinsalbe hervorgebracht werden. Eigenthümlicher Weise ist diese Wirkung nur individuell, d. h. bei manchen Individuen erzeugt eine äusserst verdünnte Lösung die genannten Erscheinungen, bei andern im Gegentheil vermögen selbst concentrirte Flüssigkeiten dieselben nicht hervorzubringen.“

Diese Eigenschaft äusserte sich bei den meisten mit dem Farbstoff beschäftigten Arbeitern, ja sogar Seidenfärber, welche doch meistens nur in sehr verdünnten Lösungen arbeiten, blieben nicht verschont — kurz es erzeugte der Körper für die Fabrik so viel Inconvenienzen, dass von dessen weiterer Darstellung Abstand genommen werden musste.

Zürich, 7. August 1876.

Chem.-tech. Laboratorium, Polytechnikum.

331. C. A. Martius: Bemerkungen zu Hrn. Gnehm's Notiz über „Aurantia“.

Die vorstehende Notiz des Hrn. Gnehm betrifft einen, von unserer Fabrik schon seit längerer Zeit in den Handel gebrachten und „Aurantia“ bezeichneten orangegelben Farbstoff.

Was nun die darin erwähnten, giftigen Eigenschaften anlangt, welche der Farbstoff auf einzelne Individuen ausüben soll, so scheinen mir diese viel eher mit Unreinigkeiten oder mit einer andern Darstellungsmethode in Zusammenhang zu stehen, denn unser Farbstoff wird im Gegensatz zu den Angaben des Hrn. Gnehm schon seit etwa 12 Monaten regelmässig und in grösserem Maassstabe auf unserer Fabrik bereitet, ohne dass sich bei den mit der Fabrikation beschäftigten Arbeitern und Chemikern, oder bei dem fast täglich damit arbeitenden Färber, die von Hrn. R. Gnehm angeführten giftigen Eigenschaften gezeigt haben. —

Auch haben eingehende Versuche, welche sowohl von Hrn. Salkowski in dem physiologischen Institute der hiesigen Universität wie von dem gerichtlichen Sachverständigen Hrn. O. Ziureck angestellt wurden, die Unschädlichkeit unseres Fabrikates zur Genüge dargethan, und ich trage deshalb nicht das geringste Bedenken auch heute noch den Farbstoff, als ein für die Färberei ungefährliches Produkt zu empfehlen.

Dabei will ich darauf hinweisen, wie ähnliche Idiosynkrasien, wie die von Hrn. R. Gnehm beim Dipicrylamin beobachteten, auch bei anderen Körpern, wie z. B. Essigsäure, arsensaure Salze, Corallin, chromsaures Kali, bei den Rhusarten und beim Geniessen von Krebsen oder Erdbeeren beobachtet wurden, ohne dass dadurch ihre allgemeine Anwendbarkeit beeinträchtigt wird.

Ich kann daher dem Aurantia nicht mehr schädliche Eigenschaften zuschreiben, wie einer ganzen Anzahl anderer Drogen und Farbstoffe, die doch täglich in der Färberei ohne Bedenken Anwendung finden.

332. Th. Cölln und C. Böttiger: Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoesäure (Chlordracylsäure).

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. August.)

In einer ersten Mittheilung berichtete der Eine von uns über die Darstellung und die Eigenschaften der Sulfoparachlorbenzoesäure und einiger ihrer Salze (S. 758). Da namentlich die letzteren leicht in prachtvollen Formen erhalten werden konnten, sahen wir uns zur Darstellung von einigen weiteren veranlasst.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Dieselben sind leicht löslich und enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Das Magnesiumsalz bildet büschelförmig verästelte Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser. Letzteres entweicht erst bei 150° vollkommen. Das getrocknete Salz zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an.

Sehr leicht löslich ist das Zinksalz. Dasselbe schießt aus der stark eingeeengten Lösung in langen, glänzenden, das ganze Gefäss durchziehenden Nadeln an, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Eines der schönsten Salze und im Verhalten dem Kalisalze ähnlich ist das neutrale Silbersalz. Es bildet glänzende, zugespitzte Blättchen und enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Das Salz zersetzt sich etwas in höherer Temperatur, es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich.

Wie der Eine von uns mitgetheilt, haben wir zur Erforschung der Stellung der Seitenketten in dieser Sulfosäure den im Allgemeinen giltigen Weg eingeschlagen.

Das Kalisalz unsrer Säure lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht in dioxybenzoesaures Kalium überführen, diese Umsetzung erfolgt vielmehr erst bei einer so hohen Temperatur, dass sie mit Zerstörung der organischen Substanz verbunden ist. Nicht besseren Erfolg erzielten wir beim allmäligen Eintragen von kleinen Mengen Silberoxyd während des Schmelzens. Mit Leichtigkeit konnte die momentane und vorübergehende Bildung von Chlorsilber beobachtet werden, die Isolirung der gewünschten Produkte gelang uns aber nicht. Das Silber wurde nach Beendigung der Operation als Metall am Boden der Schale gefunden. Sicher weicht das Natriumsalz in seinem Verhalten in dieser Beziehung vom Kalisalze ab. Unser Material war indessen erschöpft und konnten wir diese Versuche nicht weiter durchführen.

Die Säure wird von Natriumamalgam in wässriger Lösung ihres Chlores äusserst leicht beraubt, zugleich aber reducirt. Es wollte uns nicht gelingen die Reaction an einem solchen Punkte festzuhalten, bei welchem die erzielten Körper untersuchungsfähig waren oder doch bei Anwendung einiger, nicht allzu tief einschneidender Agentien, in einen solchen Zustand gebracht werden konnten, dass aus den erzielten Endprodukten ein bestimmter Schluss auf die Natur des Ausgangsmaterials hätte gezogen werden können. Es entstehen mercaptanartige Körper von unangenehmen Eigenschaften, deren Oxydation nutzlos ist.

Nicht anders ist das Resultat bei Anwendung einer berechneten Menge dreiprocentigen Natriumamalgams. Ein Theil der Säure erleidet tiefer gehende Reduction, ein anderer bleibt unverändert.

Nach vollendeter Reaction wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt, es entweichen schweflige Säure und Kohlensäure, und zur Trockne abgedampft. Dem Rückstand wurden durch Auskochen mit absolutem Alkohol die organischen Substanzen entzogen, diese Auszüge eingetrocknet und mit Schwefelsäure übersättigt. Mit Alkohol wurde ein Auszug gewonnen, welcher nach dem Verjagen des ersteren einen krystallinisch erstarrenden Rückstand liess. Denselben konnten durch Behandeln mit Aether leicht die schmierigen, mercaptanartigen Körper entzogen werden. Die zurückgebliebene Masse reagirte sauer und krystallisirte aus Wasser in feinen Nadeln. Die Substanz enthielt Natrium, war demnach wahrscheinlich ein saures Salz.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

$H_2O = 11.99$ pCt.; $C = 31.09$ pCt.; $H = 2.1$ pCt.; $Na = 9.2$ pCt.

Saures sulfoparachlorbenzoesaures Natrium würde bei einem Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser verlangen:

$H_2O = 12.26$ pCt.; $C = 32.4$ pCt.; $H = 1.54$ pCt.; $Na = 8.9$ pCt.

Diese Zahlen sprechen genügend für die Identität. —

Wie erwartet führte das Schmelzen des Kalisalzes mit ameisensaurem Natrium zu Mono- und Dicarbonsäuren und konnte die von der Theorie verlangte Tricarbonsäure nicht erhalten werden. Die gefundenen Säuren sind Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure.

Zur Abscheidung und Reindarstellung dieser Säuren verfahren wir in folgender Weise. Die Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, diese Lösung nach dem Verjagen der schwefligen Säure vier Male mit Aether ausgeschüttelt und dieser verjagt. Der Rückstand wurde zunächst zur Vertreibung geringer Mengen Ameisensäure auf dem Wasserbade erwärmt. Er war von schmutzig graubrauner Farbe. Um die Unreinlichkeiten (Farbstoffe) zu entfernen wurden die Säuren durch Zusammenreiben mit etwas Aether aufgelockert und alsdann mit kleinen Mengen desselben gewissermassen gewaschen. In die Lösung ging neben Farbstoff wesentlich Benzoesäure, welche durch Sublimation rein erhalten wurde. Sie schmolz bei 120° .

Zur Entfernung der Spuren Benzoesäure aus dem vom Aether nicht gelösten Theil wurde derselbe in Uhrgläsern auf niedere Temperatur erhitzt. Sämmtliche Benzoesäure sublimirt weg. Erst bei viel höherer Temperatur erfolgt unter theilweisem Schmelzen die Verflüchtigung der anderen Säuren. Das Sublimat wurde durch Behandeln mit Aether in zwei Theile zerlegt. Der ungelöst gebliebene wurde schnell als Terephthalsäure erkannt. Die Säure löst sich nur spurenweise in Wasser und Alkohol und sublimirt ohne zu schmelzen.

Obgleich kaum Zweifel bleiben, dass die in Aether lösliche Säure Isophthalsäure war, bereiteten wir doch zur Sicherheit das Bariumsalz

und entfernten Spuren Terephtalsäure. Versäumt man diese Vorsicht, so erhält man anstatt der schönen, langen und charakteristischen Nadeln der Isophtalsäure, meist nur kurze, nadelförmige, verworrene Massen. Die Säure schmilzt vor der Sublimation. —

Die Sulfoparachlorbenzoesäure sollte bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zu einem Dichlorid — $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}$ — führen.

Der Versuch ergab ein anderes Resultat, wie der Eine von uns (S. 802) bereits angegeben hat und liefert ein Monochlorid, dessen Constitution noch zu erforschen ist. Zu dessen Darstellung reibt man ein Gemenge von sulfoparachlorbenzoesaurem Kalium und Phosphorchlorid innig in einer Porcellanschale. Die Reaction verläuft unter Erwärmung. Eine Verflüssigung der Masse ist selbst bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von PCl_5 und Erwärmen im Kolben unmöglich, dies gelingt leicht, auch ohne Zufuhr künstlicher Wärme aber mit demselben Resultat, beim Operiren mit dem Natriumsalz. Nach vollendeter Reaction wurde die Masse in kleinen Antheilen in kalt gehaltenes Wasser eingetragen, wodurch reichliche Abscheidung eines Oeles erfolgte. Dieses wird nach einiger Zeit fest, schneller, wenn die überstehende, wässrige Lösung entfernt wird.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in langen Nadeln und erscheint dem Aussehen und der Analyse zufolge als reine Substanz. Anders aber bei Bestimmung des Schmelzpunktes.

Die durch längeres Verweilen im Exsiccator getrocknete Substanz beginnt bei 125° teigig zu werden, schmilzt grösstentheils bei 140° und wird erst bei 150° vollkommen flüssig. Diese Punkte, mit Ausnahme des letzten, sind keineswegs feste, sie schwanken bei jeder Darstellung.

Die Analysen der getrockneten Substanz führten zu folgenden Ergebnissen.

Gefunden: Chlor = 28.1 pCt.; 28.1 pCt.; C = 32.56 pCt. und 32.6 pCt.;
H = 1.80 pCt. und 1.74 pCt.

Der Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} OH,Cl$ entsprechen Chlor = 27.8 pCt.,

C = 32.9 pCt., H = 1.56 pCt.

Aus dem Verhalten des Körpers in höherer Temperatur scheint hervorzugehen, dass ein Gemenge isomerer Substanzen vorgelegen, wie dies auch die Theorie voraussagen lässt. Wie eine Trennung der beiden Chloride zu erzielen ist, bleibt uns einstweilen unerfindlich. Wir hofften indessen mit Hilfe dieses Chlorides zu reinen Abkömmlingen zu gelangen, sahen uns aber getäuscht.

Das Monochlorid löst sich in wenig absolutem Alkohol unter Umwandlung in den Aether, dessen Abscheidung nach einiger Zeit erfolgt. Derselbe wurde zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure

mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aethyläther bildet lange Nadeln und zeigt in höherer Temperatur ein dem Chlorid entsprechendes Verhalten. Die Nadeln werden teigig bei 120° und beginnen bei 130° zu schmelzen. Die letzten Reste verschwinden aber erst gegen 150°.

Die Analysen ergaben:

C = 40.5 pCt. und 40.4 pCt.; H = 3.5 pCt. und 3.5 pCt.

Die Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} OH. OC_2H_5$ verlangt:

C = 40.83 pCt.; H = 3.4 pCt.

Aehnliche Erfahrungen sammelten wir bei Ueberführung des Chlorides in das Amid, welches selbstverständlich in der Form seines Ammoniumsalzes gewonnen wird. Dieses entspricht dem oxaminsauren Ammonium.

Zu seiner Darstellung behandelten wir das Chlorid mit frisch bereitetem alkoholischem Ammoniak und entfernten den sich nach einiger Zeit abscheidenden Salmiak durch Filtration. Zur Verhütung von Verlust wurde derselbe mit alkoholischem Ammoniak gewaschen und die Lösung im Exsiccator verdunstet, der Rückstand neuardings mit Alkohol extrahirt. Weiters Behandlung mit wenig lauwarmem Wasser lieferte haarfeine, lange Nadeln, welche bei 210° teigig werden, grösstentheils aber bei 230° schmelzen. Spuren schmelzen erst bei 245°.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

C = 33.05 pCt. und 33.03 pCt.; H = 4.03 und 4.2 pCt.

Die Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} ONH_4, NH_2$ verlangt:

C = 33.26 pCt., H = 3.5 pCt.

Bonn, 6. August 1876.

333. C. Böttiger: Ueber Sulfoparabrombenzoesäure.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. August.)

In vorstehendem Aufsätze haben Cölln und ich es wahrscheinlich gemacht, dass bei Erwirkung von PCl_5 auf Sulfoparachlorbenzoesäure zwei isomere Monochloride, welchen resp. die Constitutionen $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2Cl \\ COOH \end{matrix}$ und $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2H \\ COCl \end{matrix}$ zukommen dürften, entstehen. Seite 803 dieser Berichte habe ich Kenntniss von einem hierher gehörigen Körper, hergeleitet von der Sulfoparabrombenzoesäure gegeben. Mittlerweile vorgenommenes, eingehenderes Studium der so gebildeten Reactionsprodukte hat zu folgenden Ergebnissen geführt.

Je nach den Temperaturbedingungen entstehen verschiedene Monochloride. In der Kälte ein bei 176° schmelzendes Chlorid (früher, als bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Chlorid beschrieben), welchem sich bei höherer Temperatur ein anderes, bei circa 108° schmelzendes zugesellt. Letzteres konnte ich nicht ganz rein erhalten. Ich bezeichne das erstere Chlorid und die davon derivirenden Substanzen mit dem Buchstaben α , in gleicher Weise die andern mit β .

α Chlorid. Schmilzt bei 176°. Saure Reaction.

α Aethyläther. Schmilzt bei circa 165°. Reagirt sauer.

α Amidammoniumsalz. Schmilzt bei 203°. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak. Diese Lösung oder die Lösung des Ammoniaksalzes liefern auch Zusatz von Salzsäure eine Fällung von

α Amidsäure. Schmilzt bei 252—254°. Lässt sich der wässrigen Lösung mit Aether entziehen. Krystallisirt aus der verdünnten, wässrigen Lösung in langen Nadeln. Löst sich in Ammoniak und giebt dann mit Kupfersulfat Fällung.

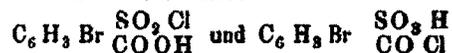
β Chlorid. Wird schneller fest als das α Chlorid. Reagirt sauer. Schmilzt bei circa 108°.

β Aethyläther. Schmilzt bei 90—90½°. Krystallisirt in Blättchen. Sublimirt unzersetzt. Löst sich in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak. Säuren scheiden den Aether aus dieser Lösung.

β Amidammoniumsalz. Schmilzt bei 125—126°. Krystallisirt aus der lauwarmen, wässrigen Lösung in haarfeinen, langen Nadeln, aus Alkohol in derben Nadeln. Löst sich in verdünnter Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak.

β Amidsäure. Kleine zu Drusen gehäufte Nadelchen, welche bei 229—230° schmelzen.

Sonderbarer Weise ist es einstweilen nicht gelungen das eigentliche Dichlorid zu erhalten, was um so auffallender sein dürfte, als die Existenz der durch die Formeln



ausgedrückten Verbindungen durch das Vorstehende erwiesen ist.

Zur Platzfrage der Seitenketten der Sulfohalogenbenzoesäuren kommt nunmehr noch die Bestimmung der Constitution je einer Reihe vorgenannter Verbindungen. Beide Fragen sind nur durch Reductionsversuche zu entscheiden und habe ich solche, sowohl mit Zink als auch Natriumamalgam in Arbeit genommen.

Die Sulfurirung des Parabrombenzoesäureäthers als solchen gelingt nicht. Zunächst erfolgt Verseifung, alsdann Bildung der Sulfo-
parabrombenzoesäure.

Bonn, 5. August 1876.

334. C. O. Cech: Ueber Chloralcyanidecyanat und seine Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCII.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte VIII, 1174) habe ich über das Verhalten des Chloralhydrats bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat berichtet, und hierbei die Bildung eines Körpers erwähnt, der sich nach der Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ zusammengesetzt und als ein Additionsproduct des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure erwies.

Alle mit diesem Körper weiter angestellten Versuche bestätigen dieses Resultat. Sämmtliche Zersetzungen desselben liefern Spaltungsproducte, welche ausschliesslich auf die Gegenwart des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure schliessen lassen.

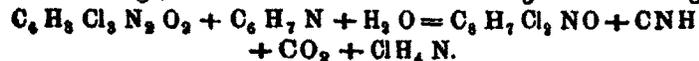
Der Körper löst sich nur schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, wobei er unter Blausäureabspaltung und Bildung von Ameisensäure vollkommen zerfällt.

Mit Wasser im Rohr eingeschlossen und erhitzt, zerfällt er in Blausäure, und die Flüssigkeit, zur Trockene eingedampft, liefert Salmiak.

In heissen verdünnten Säuren löslich, krystallisirt er aus denselben nach dem Erkalten unverändert in feinen Nadeln heraus, während er unahhaltend mit verdünnter Salzsäure gekocht, Salmiak liefert. Mit Wasser destillirt, zerfällt er in Blausäure, Salzsäure, Kohlensäure und Ameisensäure; für sich in Röhren eingeschlossen, verkohlt er nahe bei 120° , während er bei 100° theilweise unzersetzt in langen, seidenglänzenden Nadeln sublimirt, eine Erscheinung, die bei einem derartig complexen Körper bemerkenswerth ist.

Diese Spaltungsproducte führen demnach unzweifelhaft zu der Annahme, dass die Verbindung in der That durch Zusammenlagerung von Chloral, Blausäure und Cyansäure entstanden und als Chloralcyanidecyanat zu bezeichnen ist.

Dass das Chloralmolecül als solches unverändert in dem Körper vorhanden ist, beweist überdies die glatte Bildung des Chloralanilids aus demselben. Wenn man nämlich Chloralcyanidecyanat mit Anilin zusammenbringt, so verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



Das hierbei entstehende Chloralanilid ist identisch mit dem direct aus Chloral dargestellten Anilide.

Die von Pinner und Bischoff entdeckte Umwandlung des Chloralcyanids in Trichlormilchsäure gab Veranlassung, das Chloralcyanidecyanat derselben Reaction zu unterwerfen, um möglicherweise eine die Cyansäuregruppe enthaltende Trichlormilchsäure zu erhalten.

Es wurden wiederholt grössere Mengen der Substanz mit verdünnter Salzsäure einige Tage lang auf 60° erwärmt, allein als Resultat ergaben sich bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit stets ausser Salmiak nur minimale Mengen eines gelben Oeles. Dieses mit Aether vom Salmiak getrennte Oel erstarrte erst nach Wochen unter der Luftpumpe zu schmutzigen Krystalldrusen, aus welchen nur wenige Kryställchen einer bei $108 - 110^{\circ}$ schmelzenden Substanz (nach Pinner und Bischoff liegt der Schmelzpunkt der Trichlormilchsäure bei dieser Temperatur) erhalten werden konnten. Selbst wiederholtes Reinigen des gelben Oeles mit Bleioxyd und Schwefelwasserstoff ergab keine befriedigenderen Resultate. Es ist daraus ersichtlich, dass die Salzsäure den Körper unter Salmiakbildung fast vollständig zersetzt.

Bei dem Zusammenbringen von Chloral, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat bildet sich jedoch nicht nur das Chloralcyanidecyanat, sondern es tritt häufig noch ein zweiter Körper als Begleiter des Hauptproductes auf. Dieser durchsetzt das Chloralcyanidecyanat in Form von kleinen gelben Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind und aus heissem Wasser in feinen rhombischen Nadelchen krystallisiren. Spätere Beobachtungen haben dargethan, dass dieser Körper jedesmal aus Chloralcyanidecyanat entsteht, wenn letztere Substanz in einer Lösung von Kaliumcyanid suspendirt bleibt. Ich hatte wiederholt Gelegenheit wahrzunehmen, dass wenn das gebildete Chloralcyanidecyanat nach beendeter Reaction nicht sogleich von der alkalischen Cyanidlösung getrennt wurde, die laugen, weissen Krystallnadeln des Chloralcyanidecyanats sich unter Entwicklung von Blausäure in jene kleinen gelben Kryställchen verwandeln.

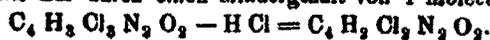
Diese Krystalle sind in Natronlauge löslich und fallen aus der Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure in weissen Flocken unverändert wieder aus. Mit Alkalien gekocht, entwickelt der Körper Ammoniak, auf dem Platinbleche geglüht, verkohlt er unter Entwicklung eigenthümlicher penetranter Dämpfe.

Bis 200° erhitzt, schmilzt er nicht, bräunt sich jedoch hierbei. Eigenschaften und Zusammensetzung lassen ihn als die von O. Wallach (vergl diese Ber. VIII, p. 1327) bereits näher charakterisirte Verbindung erkennen, welche derselbe durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanat auf Chloral im Verhältnis der Moleculargewichte beider Körper erhielt.

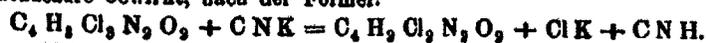
Dieser Körper enthält:

		$C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$				
		berechnet	gefunden			
			Wallach.	Cech.		
				I.	II.	III.
C_4	48	26.52	26.50	26.07	25.25	—
H_2	2	1.10	1.49	1.25	1.46	1.8
Cl_2	71	39.23	39.35	39.05	38.82	—
N_2	28	15.47	15.38	16.68	15.74	—
O_2	32	17.68	—	—	—	—
	181	100.00				

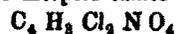
Die Formel $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ unterscheidet sich von jener des Chloralcyanidcyanats nur durch einen Mindergehalt von 1 Molecul Salzsäure



Die Bildung dieser Substanz erklärt sich einfach dadurch, dass das überschüssige Cyankalium dem Chloralcyanidcyanat unter Bildung von Chlorkalium ein Atom Chlor entzieht, während ein Atom Wasserstoff an Stelle des ausgetretenen Kaliums die Bildung von Blausäure bewirkt, nach der Formel:



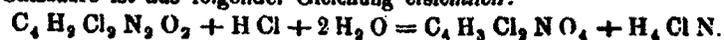
Erhitzt man den Körper $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt er sich unter heftigem Aufschäumen in prachtvoll atlasglänzende Krystallblättchen, während sich der Abdampfdruckstand der von denselben abfiltrirten Flüssigkeit als Salmiak erweist, ein Zeichen, dass sich Ammoniak abspaltet. Diese atlasglänzenden Blättchen lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, aus welchen sie in gelben Krystallwarzen und Nadeln herauskrystallisiren. Sie schmelzen bei 154° , verkohlen und verflüchtigen sich auf dem Platinblech unter Entwicklung von Salzsäure, sublimiren theilweise unzersetzt in prachtvollen, rhombischen Tafeln, lösen sich in Ammoniak und in verdünnten Säuren, aus welchen letzteren sie unverändert herauskrystallisiren. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel:



und seine procentische Zusammensetzung ist:

		berechnet	gefunden	
C_4	48	24.12	24.45	24.24
H_2	3	1.50	1.00	1.38
Cl_2	71	35.11	35.51	35.64
N	14	7.03	7.58	7.31
O_4	64	32.24	—	—
	199	100.00		

Seine Bildung aus $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ durch Einwirkung verdünnter Salzsäure ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



335. W. Klobukowski; Zur Kenntniss der Rußgallussäure.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIII.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Nöling¹⁾ einige Versuche mitgetheilt, welche die Aufklärung der Constitution der Rußgallussäure zum Ziele hatten. — Ich war genöthigt, die begonnene Untersuchung zu unterbrechen und bin erst heute im Stande, weitere Ergebnisse mitzutheilen.

In der Hoffnung, aus den Derivaten und Zersetzungsproducten der Rußgallussäure die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung festzustellen, habe ich die Einwirkung der Salpetersäure, der wasserfreien Schwefelsäure, der rauchenden Schwefelsäure, des Phosphorpen-tachlors, des Broms, des Kalks oder Baryts und schliesslich der Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf den Körper studirt.

Einwirkung der Salpetersäure.

Trägt man Rußgallussäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich unter Erwärmen und starker Gasentwicklung auf; auch bei Anwendung einer schwächeren Säure, löst sich die Rußgallussäure beim Erwärmen unter Gasentwicklung auf, — je verdünnter die Säure ist, desto höher muss erwärmt werden. — In allen diesen Fällen besteht das entweichende Gas der Hauptmenge nach aus Kohlensäure, und aus der röthlich gefärbten Lösung werden beim Eindampfen Krystalle erhalten, welche sich leicht als Oxalsäure erkennen lassen.

Alizarin enthält, wie bekannt, nur in einem Benzolkern Hydroxylgruppen und wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt; Rußgallussäure andererseits als ein in beiden Benzolkernen hydroxylierter Körper liefert bei der Oxydation nur Oxalsäure.

Einwirkung von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure.

Von rauchender Schwefelsäure wird die Rußgallussäure mit dunkel purpurrother Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt sie unverändert aus. Beim Erhitzen tritt eine tiefgreifende Zersetzung unter Entwicklung von schwefeliger Säure ein; die Bildung einer Sufosäure konnte nicht wahrgenommen werden. Der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt, zerfließt die Rußgallussäure zu einem violett gefärbten dicken Brei, aus welchem auf Wasserzusatz die Säure unverändert wieder gewonnen wird. — Ich habe auch versucht, durch Erwärmen der Rußgallussäure mit Schwefelsäureoxychlorid im Was-

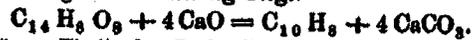
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 931.

serbade eine Sulfosäure zu erhalten, allein ebenfalls ohne das gewünschte Ziel zu erreichen.

Bei der Einwirkung von Brom oder Phosphorpentachlorid unter mannigfaltig abgeänderten Bedingungen erfährt die Rufigallussäure zwar mehr oder weniger tiefgreifende Veränderungen, allein die gebildeten Körper lassen sich von der unverändert gebliebenen Rufigallussäure nicht trennen, auch wurden keine irgend wie fassbaren Producte beobachtet, welche zur Fortsetzung dieser Versuche eingeladen hätten.

Destillation der Rufigallussäure mit Kalk oder Baryt.

Wird Rufigallussäure mit Kalk oder Baryt in einer kleinen Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht zuerst ein farbloses, entzündbares und geruchloses Gas, dann tritt der Geruch nach Naphtalin auf und in dem Retortenhalse setzen sich kleine farblose Blättchen an, aber leider in so kleiner Menge, dass ich nicht im Stande war, dieselben in unzweifelhafter Weise mit dem Naphtalin zu identificiren; die Bildung von Naphtalin ist jedoch sehr wahrscheinlich, wie folgende Gleichung zeigt:



Der grösste Theil der Rufigallussäure wird bei der Destillation verkohlt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

In der bereits citirten Mittheilung ist eines neuen Acetylderivates der Rufigallussäure gedacht worden, dessen Eigenschaften von denen der schon früher von H. Schiff erhaltenen Verbindung wesentlich abzuweichen scheinen. — Zur Darstellung des Acetylderivates kochte ich nach H. Schiff's Vorgang die Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid, wobei ein aus heissem Eisessig in schönen, gelben Nadeln krystallisirender Körper entsteht. Diese Verbindung wurde nun in Röhren mit Eisessig eingeschlossen und 2 Stunden auf 180°—190° erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit sind die Röhren mit kleinen gelben Nadeln erfüllt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten werden.

Ich habe mir viel Mühe gegeben, die wahre Zusammensetzung dieser Acetylverbindung festzustellen. — Hr. Schiff betrachtet das von ihm dargestellte Product als eine vierfach acetylrte Rufigallussäure; er stützt seine Ansicht, da die Anzahl der in eine Verbindung eintretenden Acetylgruppen sich durch die Elementaranalyse nicht ermitteln lässt, auf die Bestimmungen der aus der Verbindung mittelst Magnesia abscheidbaren Essigsäure. — Es wurde versucht, in der von mir dargestellten Acetylverbindung die Zahl der Acetylgruppen mit Hilfe dieses Verfahrens festzustellen; allein ich war nicht

im Stande, übereinstimmende Zahlen zu erhalten. — Nicht befriedigender war das Ergebnis, als man die Acetylverbindung durch Schwefelsäure zersetzte und die durch Kochen verflüchtigte Essigsäure mittelst Bariumcarbonat zu bestimmen versuchte. — Obwohl, wie bereits bemerkt, die von mir angestellten Analysen ein übereinstimmendes Resultat nicht geliefert haben, so deuten die Ergebnisse derselben gleichwohl mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den Eintritt von 6 Acetylgruppen in das Molekül der Rufigallussäure hin. — Weitere Versuche sind indessen nöthig, um diese Frage zu einer endgültigen Entscheidung zu bringen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von weissem Phosphor.

In der oben citirten Mittheilung ist bereits eines Reductionsproductes gedacht worden, welches aus der Rufigallussäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von weissem Phosphor erhalten wurde. Erst in letzter Zeit bin ich im Stande gewesen, das Studium dieses Körpers wieder aufzunehmen.

Zunächst mag hier darauf hingewiesen werden, dass mittlerweile die Reductionsproducte der Rufigallussäure auch von anderer Seite und zwar mit bemerkenswerthem Erfolge erforscht worden sind. — Nach Beobachtungen von Widmann¹⁾ verwandelt sich die Rufigallussäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Alizarin.

Ich habe diesen schönen Versuch wiederholt und kann die von dem genannten Chemiker gemachten Angaben in jeder Beziehung bestätigen. — Obwohl nur in kleinem Maasstabe arbeitend, habe ich hinreichende Mengen von Alizarin erhalten, um die Bildung dieses Körpers in unzweifelhafter Weise constatiren zu können.

Das Natriumamalgam kann nicht durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Schwefelsäure ersetzt werden; die Rufigallussäure bleibt bei der Behandlung mit diesen Agentien vollkommen unverändert.

Auch die mit Jodwasserstoffsäure angestellten Versuche waren in der Hoffnung unternommen, die Rufigallussäure zu bereits bekannten Derivaten des Anthracens zu reduciren. Allein diese Hoffnung ist ebensowenig jetzt, wie früher in Erfüllung gegangen.

Als die Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1.96 sp. Gew.) und etwas weissem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—180° erbitzt wurde, erhielt ich nur harzige Producte aus denen chemisch fassbare Verbindungen sich nicht isoliren liessen. — Der Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass allmählig bis

¹⁾ Bull. Soc. chem. XXIV, 359.

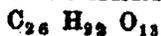
zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure erhitzt wurde. — Binnen 1—2 Stunden hatte sich die braunrothe Masse in eine gelbe verwandelt, deren Farbe auch durch längeres Kochen nicht weiter verändert wurde. — In dem Rückflusskühler hatten sich rechteckige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt. — Die breiige, gelbe Masse wurde in viel Wasser vertheilt und das Lösliche von dem Unlöslichen durch sorgfältiges Auswaschen getrennt. Der so erhaltene neue Körper bildet kleine mikroskopische Nadelchen; dem unbewaffneten Auge erscheint er als ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. — Um ihn rein zu erhalten, versuchte ich denselben umzukrystallisiren; leider löst er sich indessen in keinem der bekannten Lösungsmitteln ohne Zersetzung auf. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit grünlichblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser zu der Lösung fallen grünlichgelbe Flocken, wahrscheinlich des unzersetzten Körpers aus, beim weiteren Erhitzen mit Schwefelsäure schlägt die Farbe in Blau, dann in Violett um. — Bei der Behandlung mit concentrirter sowohl wie verdünnter Salpetersäure verwandelt sich der Körper in Oxalsäure. — In Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam in Berührung, löst er sich nach und nach mit rother Farbe auf. — Mit Zinkstaub destillirt liefert er Anthracen, welches durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (213°) und mittelst der Pikrinsäureverbindung identificirt wurde. — Wird die Substanz in Alkohol oder Eisessig suspendirt und alsdann Brom tropfenweise zugesetzt, so löst sie sich vollkommen auf und die rothbraune Lösung liefert auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken, die sich sehr schnell an der Luft bräunen. — Alle diese Körper eignen sich nicht für die Analyse.

Ein befriedigenderes Resultat wurde gewonnen, als das Reductionsproduct mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde; auf diesem Wege erhält man eine krystallinische Verbindung, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in kleinen grünlichgelben Nadeln anschoss. — Die Eisessiglösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz selbst in der verdünntesten Lösung. — Schwefelsäure löst die Verbindung anfangs mit grüner, dann mit blauer Farbe, Natronlauge mit grüner, dann mit brauner Farbe auf; Wasser fällt aus beiden Lösungen dunkelgefärbte Flocken aus.

Bei den Analysen gab die aus Eisessig auskrystallisirte Verbindung folgende Zahlen:

	I	II	III
C	57.61 pCt.	57.89 pCt.	57.68 pCt.
H	4.30 "	4.57 "	4.44 "

Von den verschiedenen Formeln, welche sich aus diesen Zahlen berechnen lassen, scheint nur der Ausdruck



Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. — Dieser Ausdruck verlangt

O 57.56 pCt.
H 4.06 "

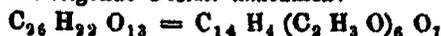
Da die Analyse sowohl für den Kohlenstoff, als auch für den Wasserstoff etwas zu hohe Zahlen geliefert hatte, so wurde die Substanz von Neuem dargestellt.

Bei der Reduction der Rußgallussäure mit Jodwasserstoffsäure und weissen Phosphor erhielt ich diesmal ein dem Aussehen nach viel reineres Product als früher, welches durch methodisches Schlämmen noch weiter gereinigt wurde. — Das reinste Product wurde alsdann in die Acetylverbindung verwandelt, welche diesmal schon nach dem zweiten Umkrystallisiren aus Eisessig in schön hellgelben kleinen Nadeln ankrystallisirte.

Die mit dieser reineren Substanz angestellten Analysen bestätigen nun in unzweideutiger Weise die so eben gegebene Formel:

	Theorie		Versuch		
			I.	II	III
C ₂₆	812	57.56	57.42	57.29	57.38
H ₂₂	22	4.05	4.25	4.34	4.28
O ₁₂	208	38.39	—	—	—
	542	100.00			

Die Formel C₂₆ H₂₂ O₁₂ scheint einer einfachen Deutung fähig zu sein. Bereits oben hab' ich darauf hingewiesen, dass meine Versuche über die Acetylierung der Rußgallussäure den Eintritt von 6 Acetylgruppen in diese Säure allerdings nicht bewiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht haben. — Nehmen wir an, dass auch dem Reductionsproduct die Fähigkeit beiwohnt noch 6 Acetylgruppen aufzunehmen, so würde die obige Formel folgende Gestalt annehmen:

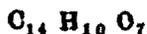


und dem direct durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure aus der Rußgallussäure entstehenden Producte würde die Formel: C₁₄ H₁₀ O₇ zukommen. —

Dass dem wirklich so sei, musste indessen noch durch den Versuch festgestellt werden. — Zu dem Ende wurde das möglichst gereinigte Product — dieselbe Substanz, welche zur Darstellung der mit gutem Erfolge analysirten Acetylverbindung angewandt worden war — der Analyse unterworfen.

Die gewonnenen Zahlen stimmen in der That so nahe mit den von der Theorie verlangten überein, als dies bei der Untersuchung eines Körpers, dessen Reinigung so groasse Schwierigkeiten bietet, überhaupt erwartet werden kann.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₁₄	168	57.93	57.79	57.68
H ₁₀	10	3.44	3.73	3.64
O ₇	112	38.63	—	—
	290	100.00		

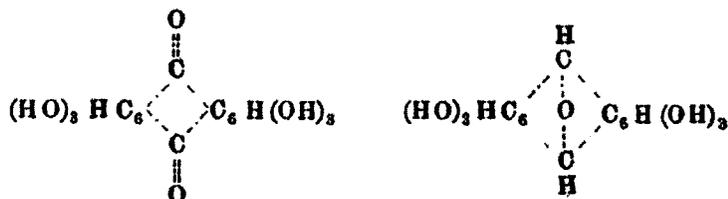
Bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Rufigallussäure ist also 1 Atom Sauerstoff entfernt worden, während 2 Atome Wasserstoff eingetreten sind.

Rufigallussäure C₁₄ H₈ O₈.

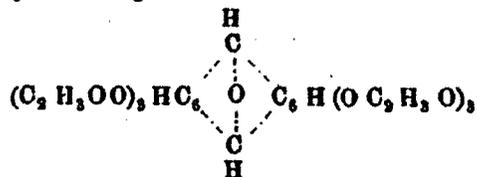
Reductionsproduct C₁₄ H₁₀ O₇.

Zwischen beiden Körpern waltet also der Formel nach das Verhältnis ob, wie zwischen Säure und Alkohol. —

Denkt man sich die Rufigallussäure als aus 2 dreifach hydroxylierten Benzolkernen gebildet, welche durch zwei CO-Gruppen vereint sind, so könnte man die Säure oder das Reductionsproduct durch folgende Formeln darstellen.



und die Acetylverbindung würde



sein.

Es darf jedoch schliesslich nicht unerwähnt bleiben, dass die Annahme von 6 Acetylgruppen in der mit Essigsäure behandelten reducirten Rufigallussäure sich wesentlich auf die Annahme stützt, dass das Molecül der Rufigallussäure fähig ist, bis zu 6 Acetylgruppen aufzunehmen.

Die Zahl der Acetylgruppen in dem Reductionsproduct lässt sich durch die Elementaranalyse des Reductionsproductes ebensowenig mit Sicherheit feststellen, als in der Rufigallussäure selbst; was sich aus folgender Vergleichung ergibt:

Reductionsproduct	
6fach acetyliert	4fach acetyliert
$C_{26} H_{22} O_{12}$	$C_{22} H_{18} O_{11}$
O = 57.56	57.64
H = 4.05	3.93

Es wird daher zum befriedigenden Abschluss dieser Untersuchung darauf ankommen, eine zuverlässige Methode der Acetylbestimmung auszubilden. —

Ich beabsichtigte, statt des Essigsäureradicals das Radical der Monochloressigsäure in die Rufgallussäure einzuführen und zu dem Ende Chloracetylchlorid oder das allerdings erst noch darzustellende Chloressigsäureanhydrid auf die Rufgallussäure einwirken zu lassen. — Die Chlorbestimmung würde in diesem Falle über die Zahl der absorbirten Acetylmoleküle Aufschluss gegeben haben. — Nach den bisher angestellten Versuchen erfolgt indessen die Bildung dieser Chloracetylderivate keineswegs mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die normalen Acetylderivate erhalten werden.

336. B. Proskauer und Eug. Sell: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. COXCIV.)

Schon früher¹⁾ ist die Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföl studirt worden. — Es bildet sich Chlorschwefel und Isocyanphenylchlorid, das sich durch seine grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet.

Brom verhält sich gegen Phenylsenföl ganz anders wie Chlor.

Versetzt man mit dem dreifachen Volum Chloroform verdünntes Phenylsenföl mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls mit drei Volumen Chloroform verdünnten Broms, so zeigt die statthabende Wärmeentbindung sogleich das Eintreten einer Reaction an, als deren Product nach mehreren Stunden eine tief orangerothgefärbte, krystallinische Masse zum Vorschein kommt.

Diese ist in Chloroform nur sehr schwer löslich und wird von Wasser, Alkohol, Eisessig schnell zersetzt, so dass von dem Umkrystallisiren des Körpers Abstand genommen werden musste. Nichtsdestoweniger haben wir die sorgfältig mit Chloroform ausgewaschene Masse nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in drei verschiedenen Darstellungen analysirt.

¹⁾ Sell, diese Berichte VI, 832 und Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.

Bedenkt man, dass es ein Rohproduct war, dessen Analyse angestellt wurde, so glauben wir aus den von uns erhaltenen Zahlen die Berechtigung ableiten zu dürfen, dem in Rede stehenden Körper die Zusammensetzung:



zuzuschreiben, zumal auch die Zersetzungen, welche der letztere erleidet, auf diese Formel hindeuten.

Wir stellen zur Begründung unserer Ansicht den analytischen Zahlen die theoretischen Werthe gegenüber.

	Theorie		Versuch					
			1	2	3	4	5	6
C ₁₄ . . .	168	36.36	36.81	34.78	35.64	—	—	—
H ₁₀ . . .	10	2.16	2.52	2.69	2.57	—	—	—
N ₂ . . .	28	6.08	—	—	—	—	—	—
S ₂ . . .	96	20.77	—	—	—	16.49	17.65	—
Br ₂ . . .	160	34.63	—	—	—	—	—	36.20
	462	100.00						

Bei der Bildung dieses Körpers scheint also ein Molecül Brom auf drei Molecüle Phenylsenföls einzuwirken,

$3(C_6 H_5 NCS) + Br_2 = C_{14} H_{10} N_2 S_2 Br_2 + C_6 H_5 NC$, unter welcher Voraussetzung sich als complementäres Product noch ein Molecül Isocyanphenyl bilden müsste. Dass letzteres in der That auftritt, erkennt man alsbald an dem intensiven Geruch. Wir haben jedoch vergeblich versucht, es aus den riechenden Mutterlangen zu isoliren, da selbst bei dem Abdunsten im luftleeren Raum Ströme von Bromwasserstoff zur Entwicklung kamen, indem ein Harz zurückblieb, das nach der Umkrystallisation neben andern Producten hauptsächlich Tribromanilin lieferte.

Wenn wir für den in Rede stehenden orangerothcn Körper die Constitution:



in Anspruch nehmen, glauben wir durch die im Folgenden zu beschreibenden Zersetzungen zu dieser Annahme berechtigt zu sein.

Während Wasser in der Kälte von keinem bemerkbaren Einfluss auf den rothen Körper ist, findet bei 100° eine lebhaftc Einwirkung statt. Es entweichen grosse Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, indem neben bromwasserstoffsäurem Anilin das bromwasserstoffsäure Salz einer andern Base in Lösung geht.

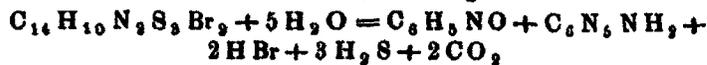
Ausserdem kommt ein im ersten Augenblick harzartiger Körper zum Vorschein, der sehr leicht durch Umkrystallisation aus wässrigem

Alkohol in langen weissen Nadeln erhalten werden kann. Diese hatten dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie diejenigen, welche auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes erhalten und gleichfalls aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt worden waren.

Die Analyse ergab als einfachste Anordnung die Formel $C_6 H_5 NO$:

	Theorie		Versuch				
			1	2	3	4	5
C ₆ . . .	72	67.28	67.37	67.40	67.78	—	—
H ₅ . . .	5	4.67	4.81	4.61	4.66	—	—
N . . .	14	13.08	—	—	—	13.33	12.80
O . . .	16	14.97	—	—	—	—	—
	107	100.00					

Die Bildung der Base neben Anilin aus dem orangerothem Körper erklärt sich demnach durch die Gleichung:



Die weissen Krystallnadeln sind in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und werden am besten durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. Sie werden, wenn auch nur schwierig von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und können aus einer solchen Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt werden. Mit Platinchlorid bilden sie ein schön krystallisirtes Doppelsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156° (uncorr). Wir betrachten das Studium dieses Körpers noch nicht als abgeschlossen, wollen vielmehr sein Verhalten gegen Reductionsmittel untersuchen, auch seine Moleculargrösse bestimmen und seine Beziehungen zu einem eventuellen Dioxyazobenzol feststellen.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man das ursprüngliche orangerothe Product mit Alkohol behandelt.

Hier tritt in der Siedhitze eine heftige Reaction ein, indem Bromäthyl entsteht, Bromwasserstoffsäure entwickelt und gleichzeitig ein Theil des Alkohols oxydirt wird. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schiessen prachtvolle, schwefelgelbe Krystallnadeln an, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol analysirt wurden, wodurch sich für sie die Formel



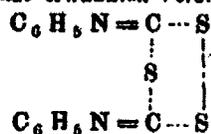
herausstellte.

	Theorie		Versuch			
			1	2	3	4
C ₁₄	168	55.62	55.35	55.40	—	—
H ₁₀	10	3.31	3.63	3.78	—	—
N ₂	28	9.29	—	—	9.39	—
S ₂	96	31.78	—	—	—	31.39
	302	100.00				

Die Krystalle sind vollkommen unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und schmelzen bei 152° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Eisessig auf den orangerothen Körper erhaltene gelbe Krystalle sind mit den bei Einwirkung von Alkohol entstehenden identisch, was durch Analyse und Schmelzpunktsbestimmung ausser Zweifel gesetzt wurde.

Bei der Bildung dieses Körpers giebt der orangerothe sein Brom an den Alkohol ab, indem Bromäthyl und Bromwasserstoff entstehen, während der Sauerstoff des Alkohols oxydirend wirkt. Es möchte daher die Constitution der zuletzt erwähnten Verbindung durch die Formel:



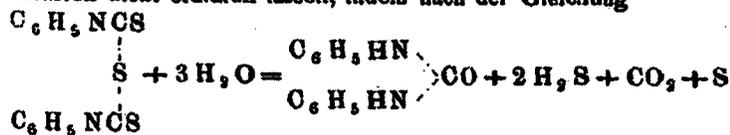
ausgedrückt werden.

Digerirt man dieselbe längere Zeit mit Alkohol, so entweicht Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Ebenso bildet sich Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Anilin, wenn die Krystalle mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 200° erhitzt werden. Mit nasoiendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung liefern sie Anilin neben Mercaptan und einem nicht zu reinigenden Harze.

Bei der Digestion mit Kupferpulver ging ein Theil wieder in Senföl über, gleichzeitig entstand auch noch Isocyanphenyl neben einer Krystallmasse, deren Natur noch festzustellen ist.

Bei der Digestion mit alkalischem Bleihydrat entsteht Diphenylharnstoff, der durch Bestimmung des Schmelzpunktes (235°) und Analyse constatirt wurde.

Auf den ersten Blick möchte sich die Umwandlung in Diphenylharnstoff nicht erklären lassen, indem nach der Gleichung



ein Schwefelatom übrig bleibt.

Ueber den Verbleib dieses Schwefels giebt das unter allen Umständen beobachtete Auftreten von schwefeliger Säure ungewungenen Aufschluss, denn man hat:

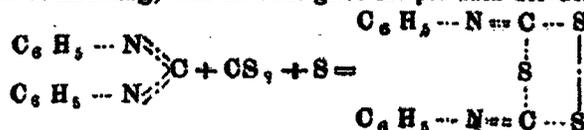


In der Mutterlauge des gelben Körpers wurde die Anwesenheit der Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ durch die Analyse festgestellt.

Nachdem wir eine Ansicht über die Constitution des gelben Körpers gewonnen hatten, haben wir versucht, ihn synthetisch darzustellen, indem wir zunächst Schwefel in Phenylsenföi lösten und das Gemisch einer höheren Temperatur aussetzten.

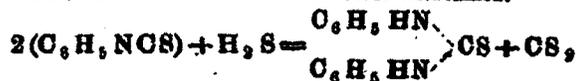
Hierbei erhielten wir negative Resultate, ebenso wie da, wo wir die Einwirkung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Carlodiphenylimid bei 200° vor sich gehen liessen.

Unsere Hoffnung, dass sich der gelbe Körper nach der Gleichung;



bilden werde, wurde getäuscht. Ein anderer Versuch zur Synthese des gelben Körpers gab ein nicht erwartetes Resultat.

In dem Gedanken, dass der Körper vielleicht zwei Wasserstoffatome mehr enthalte, deren Nachweis durch die Analyse nur schwer gelingt, behandelten wir Phenylsenföi mit Schwefelwasserstoff und erhielten schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Einleiten weisse Krystalle die durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch die Analyse als Sulfocarbonylid erkannt wurden. Letzteres bildet sich, indem 2 Moleküle Phenylsenföi 1 Molekül Schwefelkohlenstoff abgeben und 1 Molekül Schwefelwasserstoff aufnehmen.



Wenn wir mit den eben mitgetheilten Resultaten schon jetzt an die Oeffentlichkeit treten, verhehlen wir uns nicht, dass die beschriebenen Reactionen noch in vielen Beziehungen eines eingehenderen Studiums bedürfen. Das Ende des Semesters und der damit verbundene Schluss des Laboratoriums zwingt uns, für die nächste Zeit unsere Untersuchungen zu unterbrechen. Sobald es uns wieder möglich sein wird, werden wir in der angegebenen Richtung weiter arbeiten. Wir wollen nur noch bemerken, dass Brom auch bei seiner Einwirkung auf Aethylsenföi und Allylsenföi ähnliche Körper bildet, deren Studium wir uns vorbehalten.

337. A. Michael: Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat.

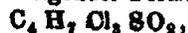
(Aus dem Berl. Univ. Labor. CCXCV; eingegangen am 28. Juli.)

Eine wässrige Lösung von Chloralhydrat, mit etwas Kaliumulfhydrat versetzt, trübt sich unter Schwefelabscheidung, und aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine krystallinische Verbindung ab.

Um selbige darzustellen, verfährt man wie folgt:

Zu einer kalten Lösung von 1 Th. Chloralhydrat in 3—4 Th. Wasser bringt man eine zu vollständiger Umsetzung nicht genügende Menge frisch bereiteter Kaliumsulfhydratlösung, erwärmt nach dem Eintreten der Reaction gelinde, filtrirt und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, worauf sich der gewünschte Körper abscheidet, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Filtrate liefern bei gleicher Behandlung weitere Krystallisationen, doch ist die gesammte Ausbeute sehr gering, nämlich höchstens 3 pCt.

Die Analyse führte zu folgender Formel:



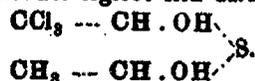
welche sich auf nachstehende Zahlen stützt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie
C	21.70	22.05	—	—	—	—	21.29
H	2.65	2.80	—	—	—	—	3.10
Cl	—	—	47.54	46.97	—	—	47.28
S	—	—	—	—	14.32	15.68	14.19
O	—	—	—	—	—	—	14.19
							<u>100.00</u>

Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung stellt schön ausgebildete, durchsichtige und farblose Rhomboëder dar; sie schmilzt ohne Zersetzung zwischen 96—97° (uncorr.), besitzt einen eigenthümlichen an Mercaptan erinnernden Geruch und ist leicht löslich in Alkohol. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung, durch Ammoniak zerfällt sie unter Abscheidung eines amorphen, flockigen Niederschlags. Ebenso scheint sie durch weitere Einwirkung von Kaliumsulfhydrat eine Zersetzung zu erleiden.

Was die angeführten Analysen betrifft, so ist der Wasserstoffgehalt zwar durchgehende etwas zu niedrig gefunden, dennoch habe ich mich — ohne sie als endgütig festgestellt zu betrachten — für obige Formel entschieden, weil sie die Reaction ungerwungen erklärt.

Als Constitutionsformel ergibt sich darnach folgende:



Bedenkt man die reducirende Wirkung des Kaliumsulfhydrates, so kann man sich leicht eine Vorstellung von der Bildungsweise einer solchen Verbindung machen. Der durch das Kaliumsulfhydrat aus dem Chloralhydrat reducirte Aldehyd verbindet sich im Entstehungszustande mit einem Mol. Chloral und einem Mol. Schwefelwasserstoff. Von dieser Ansicht geleitet, habe ich Schwefelwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Molecüle Aldehyd und Chloral wirken lassen, ohne indess feste Producte dabei zu bekommen. Ebenso wenig führte die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Chloralhydrat zum Ziele; es schied sich dabei eine öartige, sehr unangenehm riechende Masse ab, unter vorheriger Bildung von Trichloroäthylsulfid, wie Wyss¹⁾ schon vermuthet hat; denn dieser Körper geht, einige Wochen mit Wasser in Berührung gelassen, in eine ähnlich riechende öartige Verbindung über. Chloracetyl löst die Verbindung unter Salzsäureentwicklung, doch verhinderte der Mangel an Material zu untersuchen, ob krystallinische Producte dabei entstehen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich die Untersuchung dieser Substanz zu unterbrechen; ich hoffe auf Grund späterer Versuche genauere Angaben über ihre Constitution machen zu können.

338. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXXCVI; vorgez. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit²⁾ den Verlauf der bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in alkalischer Lösung eintretenden Reaction dahin präcisirt, dass dadurch zwei isomere Aldehyde, Orthoxybenzaldehyd und Paroxybenzaldehyd, gebildet werden und dass unter dem wasserentziehenden Einflusse der starken Alkalilauge durch Wechselwirkung zwischen einem Theil der gebildeten salicyligen Säure und dem noch unzersetzten Phenol zugleich ein Farbstoff als Condensationsproduct entsteht. Wir haben den letzteren in Uebereinstimmung mit früher von Hrn. Guareschi gemachten Beobachtungen alsbald als Rosolsäure angesprochen, welche Annahme sowohl durch die von den HH. Liebermann und Schwarzer³⁾ mittlerweile ausgeführte Darstellung von Rosolsäure aus salicyliger Säure und Phenol mittelst

¹⁾ Diese Berichte VII, 211.

²⁾ Diese Ber. IX, 824.

³⁾ Diese Ber. IX, 800.

Schwefelsäure, als auch durch alle von uns mit dem obigen Nebenproducte angestellten Versuche im Allgemeinen bestätigt worden ist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der bei der Chloroformreaction aus Phenol entstehende Farbstoff ausser Rosolsäure ein schmutzig färbendes Harz enthält, von welchem die erstere nur äusserst schwierig zu trennen ist und welches die Krystallisirbarkeit derselben, wie auch ihre Farbennuance, solange noch Spuren davon vorhanden sind, nicht unerheblich beeinflusst. Da, wie wir beobachtet haben, der Paroxybenzaldehyd sich ebenfalls an derartigen farbstoffbildenden Reactionen, wenn auch weit langsamer und unvollständiger als die salicylige Säure, betheiligt und dabei stets unrein färbende Producte liefert, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das oben erwähnte der Rosolsäure hartnäckig anhaftende Harz durch Condensation aus Phenol und dieser Verbindung entstanden ist.

Wir haben die Chloroformreaction Dank der Unterstützung, welche uns bei unseren Versuchen von den im Berliner Universitäts-Laboratorium arbeitenden HH. Hasse, Hersfeld, Lewy, Reimer II. und Schotten geworden ist, inzwischen auf eine grössere Anzahl von Phenolen ausdehnen können und dabei gefunden, dass dieselbe eine allgemeine ist, soweit im Benzolkern hydroxylierte aromatische Verbindungen in Betracht kommen; dagegen sind alle Bemühungen, in das Molecül der der Fettreihe angehörigen Alkohole in analoger Weise eine Aldehydgruppe einzuführen, bis jetzt gescheitert.

Wir haben aus den verschiedenen Kresolen eine Anzahl von Homologen der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds, aus Bronzocatechin den bei 150° schmelzenden Protocatechinaldehyd, aus Resorcin einen bei $134-135^{\circ}$ schmelzenden, gut krystallisirenden Aldehyd, aus Guajacol neben Vanillin einen zweiten isomeren Aldehyd, welcher flüchtiger ist als das Vanillin und dessen Eigenschaften vielfach mit denen der salicyligen Säure übereinstimmen, dargestellt und in letzterer Zeit auch Hydrochinon, Orcin, Thymol, Eugenol und die beiden Naphthole in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Die auf diese Weise sich in grösserer Mannigfaltigkeit ergebenden neuen Verbindungen erfordern jedoch zu ihrer genauen Charakterisirung längere Zeit; wir werden daher im Zusammenhang erst später über dieselben berichten können. Schon jetzt dürfen wir aber aus unseren Versuchen folgern, dass aus den einfacher zusammengesetzten Phenolen gewöhnlich, wie aus dem Phenol *par excellence* selbst, gleichzeitig zwei Aldehyde gebildet werden. Die Eigenschaften der so dargestellten Aldehyde, sowie ihre theilweise bereits erforschten Beziehungen zu Verbindungen von bekannter Constitution weisen deutlich darauf hin, dass sie stets entweder vom Orthoxy- oder vom Paroxybenzaldehyd abgeleitet werden müssen. Auf die vorwiegende Bildung von Derivaten des einen oder anderen Aldehyds üben nach allen bisherigen Beobachtungen

die verschiedenen Alkalien, Kalium- oder Natrium-hydrat, keinen Einfluss aus.

Da die im Benzolkern hydroxylierten aromatischen Verbindungen sämtlich substituierte Phenole sind und sich mithin von dem gewöhnlichen Phenol nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle eines oder mehrerer der an den Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome des letzteren Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in ihren Molekülen vorhanden sind, so ist es natürlich, weil der einfachste Fall, dass die Chloroformreaction bei derartigen Substanzen dann immer genau ebenso wie bei dem Phenol verläuft, dieselben durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest in Abkömmlinge der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds verwaandelnd, wenn in ihren Molekülen die substituierenden Atomcomplexe oder Atome anderer Elemente nicht mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, an welche die Aldehydreste im Phenol treten.

Der umgekehrte Fall, in welchem also bereits vorhandene Wasserstoff ersetzende Gruppen etc. den andringenden Aldehydresten im Wege stehen, kann bei den einfach substituirten Phenolen nur dann eintreten, wenn die substituierende Gruppe sich zum Hydroxyl in der Parastellung befindet, bei den zweifach substituirten, wenn dem Hydroxyl gegenüber eine der beiden substituierenden Gruppen die Parastellung einnimmt oder wenn beide zu demselben in der Orthostellung stehen, u. s. f.

In einem solchen Falle dürfte entweder nur eines der beiden isomeren Aldehydoderivate entstehen oder die Wasserstoff ersetzende Gruppe, welche bereits zugegen war, musste durch den eintretenden Aldehydrest verdrängt werden.

Es ist dabei vorausgesetzt, dass nur das Hydroxyl der Phenole auf die in ihren Molekülen von den eintretenden Aldehydgruppen einzunehmenden Plätze bestimmend einwirkt, dass dagegen anderweitig vorhandene substituierende Gruppen hierbei ohne Einfluss sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Versuchen eine vollständig statthafte, soweit Kohlenwasserstoffreste (wie z. B. bei den Kresolen) und Methoxylgruppen (wie z. B. bei dem Guajacol) in Betracht kommen; aber es war fraglich, ob andere substituierende Gruppen, durch deren Eintritt in das Molekül des Phenols der Charakter des letzteren erheblich verändert wird, ebenfalls ohne Einfluss sein würden.

In dieser Beziehung interessante Körper waren die carboxylierten Phenole, die aromatischen Oxy Säuren, deren Eigenschaften verhältnissmässig weit von denen des gewöhnlichen Phenols abweichen. Nachdem von Hrn. Mendelsohn angestellte Versuche gezeigt hatten, dass Chloroform auf diese Verbindungen noch heftig einwirkt, haben wir die einfachen aromatischen Oxy Säuren alabald der Untersuchung nach der angedeuteten Richtung hin unterworfen. Wir haben dies, umso-

mehr gethan, weil in diesen Substanzen das vor dem Eintritt der Aldehydgruppe vorhandene Carboxyl nach deren Eintritt unschwer entfernt werden kann, und daher in diesem Falle die Frage, ob ausschliesslich Abkömmlinge der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds gebildet werden, leicht experimentell zu beantworten ist.

Die mit der Paroxybenzoesäure angestellten Versuche mussten ausserdem Aufschluss darüber geben, was geschieht, wenn eine Carboxylgruppe dem andringenden Aldehydrest im Wege steht.

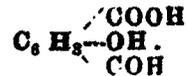
Einwirkung von Chloroform auf Salicylsäure.

14 Theile reiner Salicylsäure wurden mit 25 Theilen festen Natriumhydrats, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser und 15 Theilen Chloroform 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man löste das Reactionsproduct in der 6—8fachen Gewichtsmenge Wasser und fügte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es entstand dadurch ein gelber Niederschlag. Das Ganze wurde darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher die soeben erwähnte Fällung sofort löste. Die durch partielles Abdestilliren des Aethers concentrirten Aetherauszüge schüttelte man mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche die in dem Aether gelösten Verbindungen zum grösseren Theil aufnahm und in ersterem nur unangegriffene Salicylsäure, gemengt mit harigen Verunreinigungen zurückliess.

In der von dem Aether getrennten wässrigen Lösung wurde das Natriumhydrosulfid durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es schied sich dabei eine grössere Menge eines krystallinischen Niederschlages ab. Nachdem die Flüssigkeit vollständig erkaltet war, trennte man dieselbe durch Filtriren von dem Niederschlage.

Paraldehydosalicylsäure

(Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.)



Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in viel siedendem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation gestellt. Es schied sich dabei nach kurzer Zeit eine Verbindung in langen, feinen, gelblich gefärbten Nadeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande erhalten wurde. Der neue Körper schmilzt bei 248—49° (uncorr.), ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, wird dagegen leicht von Aether und heissem Alkohol aufgenommen.

Die wässrige Lösung desselben wird nicht durch Natronlauge, durch Eisenchlorid aber tiefkirschroth gefärbt.

Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Verbindung sublimirbar, jedoch

scheint sie dabei eine geringe Zersetzung zu erleiden, da der Schmelzpunkt des Sublimats stets und zwar unregelmässig einige Grade niedriger gefunden wurde als der des aus Wasser oder Alkohol krystallisirten Körpers.

Die Substanz zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung und geht mit Natriumhydrosulfit leicht eine Verbindung ein, welche jedoch in Wasser unschwer löslich ist und nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen in Krystallen erhalten wird. Die neue Verbindung zeigt daher unverkennbar zugleich das Verhalten einer Säure und eines Aldehyds und der sich daraus ergebende Schluss, dass sie durch Eintritt einer Aldehydgruppe in das Molekül der Salicylsäure entstanden sein muss, wurde durch die damit angestellte Elementaranalyse bestätigt, welche zu folgenden Zahlen führte:

		berechnet	gefunden
C ₈	96	57.83 pCt.	57.65
H ₆	6	3.61 "	3.87
O ₄	64	38.56 "	—
	166	100.00 pCt.	

Es war nun noch festzustellen, von welchem der drei möglichen Oxybenzaldehyde die so erhaltene Aldehydsalicylsäure abzuleiten ist. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge der Säure durch Kochen mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat in ihr primäres Calciumsalz umgewandelt. Dasselbe ist ungemein löslich und erstarrt erst krystallinisch, wenn man das Wasser aus der Lösung durch Verdampfen fast vollständig verjagt hat. Das trockne, fein gepulverte Calciumsalz wurde innig mit einer dem darin vorhandenen Calcium äquivalenten Menge Calciumhydrat vermischt, darauf in dem drei- bis vierfachen Volum reinen Sandes vertheilt und das Gemenge schliesslich in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Man erhielt dabei ein öliges, nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Destillat, welches durch Auflösen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium u. s. f. von kleinen Mengen gleichzeitig gebildeten Phenols befreit wurde. Die so gereinigte Verbindung krystallisirte in feinen weissen Nadeln, zeigte den charakteristischen Geruch des Paroxybenzaldehyds und wurde auch durch den bei 115—116° liegenden Schmelzpunkt als solcher erkannt.

Es unterliegt danach keinem Zweifel, dass die Aldehydgruppe sich in der obigen Aldehydsalicylsäure in der Parastellung zum Hydroxyl befindet, weshalb wir diese Säure als Paraldehydsalicylsäure bezeichnet haben.

Orthoaldehydosalicylsäure
(Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.) C_6H_5 $\begin{matrix} \swarrow COOH \\ \searrow OH \\ \swarrow COH \end{matrix}$

Die von der Paraldehydosalicylsäure abfiltrirte Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren eine Verbindung als weisse, krystallinische Masse, welche in Wasser weit löslicher als die Paraldehydosalicylsäure war und durch ein häufig wiederholtes, rationell geleitetes Umkrystallisiren von Spuren anhaftender Paraldehydosalicylsäure getrennt wurde. Man gebrauchte bei dem Auflösen der Substanz in möglichst wenig siedendem Wasser die Vorsicht, stets eine kleine Menge derselben ungelöst zurückzulassen.

Die so dargestellte Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser, wie die Salicylsäure, beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln, so zwar, dass die Lösung schliesslich zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Sie schmilzt constant bei 166° (uncorr) und ist bei vorsichtigem Erhitzen auf eine etwas höhere Temperatur unzersetzt sublimirbar. Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid roth, jedoch nicht so tief dunkel wie die Paraldehydosalicylsäurelösung gefärbt. Die Substanz zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und vereinigt sich mit saurem, schwefligsaurem Natrium zu einer Doppelverbindung, welche ebenfalls nur bei Anwendung sehr concentrirter Natriumhydroxidlösung in Krystallen erhalten wird.

Die Analyse beseitigte die letzten Zweifel, dass die Verbindung eine mit der Paraldehydosalicylsäure isomere Aldehydosalicylsäure sei; es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

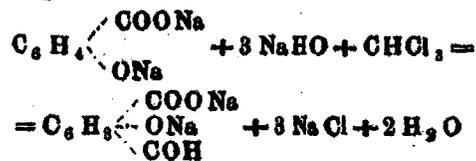
	berechnet	gefunden
C	57.83	57.64
H	3.61	3.98

Um zu entscheiden, ob die zweite Aldehydosalicylsäure, wie man nach den mit anderen Phenolen angestellten Versuchen vermuthen durfte, von dem Orthoxybenzaldehyd abzuleiten sei, wurde ihr primäres Calciumsalz dargestellt. Dasselbe ist in Wasser ebenso leicht löslich, wie das entsprechende Salz der Paraldehydosalicylsäure. Genau in derselben Weise, wie dies Seite 1272 beschrieben ist, der trocknen Destillation unterworfen, lieferte es ein stark nach Salicylaldehyd riechendes, selbst bei längerem Stehen nicht erstarrendes öliges Destillat. Durch Darstellung der Natriumhydroxulfid-doppelverbindung u. s. f. wurde daraus reine salicylige Säure erhalten.

Die zweite Aldehydosalicylsäure ist daher in der That ein Derivat des Orthoxybenzaldehyds, eine Orthoaldehydosalicylsäure. Die Chloroformreaction verläuft also bei der Salicylsäure genau ebenso

wie bei dem Phenol, ohne dass das vorhandene Carboxyl irgend einen Einfluss auf die von den eintretenden Aldehydresten dem Hydroxyl gegenüber einzunehmenden Plätze ausübt.

Die Bildung der Aldehydosalicylsäuren lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Einwirkung von Chloroform auf Paroxybenzoesäure.

14 Theile Paroxybenzoesäure wurden mit 25 Theilen festen Natriumhydrats, welche man zuvor in 50 Theilen Wasser gelöst hatte, und 15 Theilen Chloroform 8—9 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dem mit der 5—6 fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Reactionsproduct entzog man nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Hilfe von Aether die darin enthaltenen organischen Verbindungen. Die ätherische Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt und hinterliess danach beim Abdestilliren des Aethers nur unangegriffene Paroxybenzoesäure, welcher Spuren eines amorphen Harzes beigemischt waren¹⁾. Die von der ätherischen Lösung getrennte natriumhydrogensulfithaltige Lösung versetzte man im gelinden Ueberschuss mit verdünnter Schwefelsäure und leitete Wasserdampf ein, bis die in Freiheit gesetzte schweflige Säure nahezu vollständig verjagt war. Es krystallisirte dabei eine Verbindung in graugelben Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrte. Nach längerem Stehen trennte man die ausgeschiedene Substanz durch Abfiltriren von der Lösung.

Orthoaldehydoxydracylsäure
(Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.) $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{OH} \\ \text{COH} \end{array}$

Die auf dem Filter zurückgebliebene Verbindung wurde nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt; bei dem Erkalten schied sie sich in dünnen, baumartig verwachsenen, hellgelb gefärbten, prismatischen Krystallen

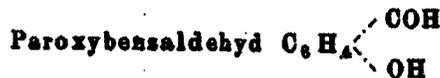
¹⁾ Es ist bemerkenswerth, wie sehr derartige harzige Verunreinigungen, wenn sie auch nur spurenweise vorhanden sind, die kasserlichen Eigenschaften der organischen Säuren ändern; wir haben die nämliche Beobachtung nicht nur bei der Salicylsäure, von der dies bekannt ist, sondern auch bei der Paroxybenzoesäure und Vanillinssäure gemacht und sind dadurch zuweilen vorübergehend zu der irrthümlichen Annahme veranlasst worden, es nicht mit diesen Säuren selbst, sondern mit Umwandlungsproducten derselben zu thun zu haben.

aus. Dieselben schmelzen bei 243—244° (uncorr) und sublimiren, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, unzersetzt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Die Substanz ist in Chloroform und kaltem Wasser wenig, mehr in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Sie zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und verbindet sich mit Natriumhydroxylit; die so entstehende Doppelverbindung ist leicht löslich und bis jetzt nicht in fester Form beobachtet worden.

Nach dem beschriebenen Verhalten muss auch diese Säure als eine Aldehydoxybenzoesäure angesprochen werden, welche Schlussfolgerung durch die Analyse vollkommen bestätigt worden ist. Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57.88 pCt.	57.64.
H	3.61 „	3.86.

Das primäre Calciumsals der Aldehydoparoxybenzoesäure, durch Kochen der Säure mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat dargestellt, ist schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus, wenn man Lösungen desselben eindampft, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne krystallinische Schicht zeigt. Aldehydoparoxybenzoesaures Calcium liefert, in geeigneter Weise der trocknen Destillation unterworfen, salicylige Säure neben kleinen Mengen von Phenol, ein Beweis, dass in der Aldehydoparoxybenzoesäure der Aldehydrest und die Hydroxylgruppe sich in der nämlichen Stellung zueinander wie im Salicylaldehyd befinden; wir haben die Verbindung daher Orthoaldehydoxydracylsäure genannt.



Die von der Orthoaldehydoxydracylsäure abfiltrirte Lösung wurde durch mehrfaches Ausschütten mit Aether erschöpft.

Die vereinigten Aetherauszüge hinterliessen beim Abdestilliren des Aethers eine krystallinische, gelblich gefärbte Masse, welche noch erhebliche Mengen der Orthoaldehydoxydracylsäure enthielt, welche aber durch einen, wenn auch schwachen, so doch charakteristischen Geruch die gleichzeitige Anwesenheit eines zweiten Körpers, des Paroxybenzaldehyds, verrieth. Letzterer war, obschon er in Wasser leichter löslich ist als die Orthoaldehydoxydracylsäure, von dieser durch blosses Umkrystallisiren nicht vollständig zu trennen. Die Trennung beider voneinander gelang schliesslich in folgender Weise: Ein fein gepulvertes, allem Anschein nach an Paroxybenzaldehyd reiches Material, welches man durch wiederholtes Auflösen des obigen Gemisches in wenig

Wasser unter Zurücklassung der schwerlöslichen Antheile und nachheriges Abdampfen erhalten hatte, wurde mit 80—100 Theilen kalten Wassers übergossen und die Flüssigkeit darauf nach und nach mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, als das am Boden befindliche Pulver sich noch unter Aufperlen auflöste. Man brachte die letzten Reste durch gelindes Erwärmen in Lösung und fügte schliesslich einen sehr geringen Ueberschuss von Sodalösung hinzu, indem man jedoch wohl Acht gab, dass die Lösung auf Lackmuspapier noch deutlich sauer reagirte.

Wässrige Lösungen des Paroxybenzaldehyds geben den letzteren beim Schütteln leicht an Aether ab und zeigen eine deutlich saure Reaction; wenn man sie aber, bis das nicht mehr der Fall ist, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, so ist denselben der Paroxybenzaldehyd, obwohl dieser, ebenso wie Phenol, Sodalösung nicht unter Aufbrausen zersetzt, durch Schütteln mit Aether nicht mehr vollständig zu entziehen.

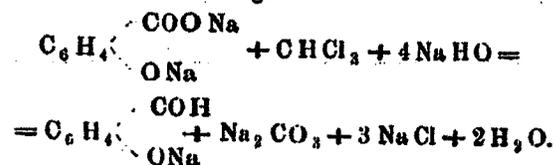
Ein solcher Fall konnte bei der in der oben beschriebenen Weise bereiteten Lösung nicht eintreten; in derselben musste die gesammte Menge der Aldehydparoxybenzoesäure als primäres, in Aether unlösliches Natriumsalz, der Paroxybenzaldehyd aber als solcher in freiem Zustande vorhanden sein. Letzterer musste beim Schütteln der noch sauer reagirenden Lösung mit Aether in diesen übergehen. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch in willkommener Weise bestätigt worden.

Die Aetherauszüge der obigen Lösung hinterliessen beim Verdunsten reinen bei 115—116° schmelzenden Paroxybenzaldehyd, dessen wässrige Lösung Eisenchlorid schwach blauviolett und daraus nicht mehr roth färbte, wie dies geschehen sein würde, wenn noch Spuren der Orthoaldehydoxydracylsäure zugegen gewesen wären. Die Färbung, welche Eisenchlorid in Lösungen des Paroxybenzaldehyds hervorruft, ist eine sehr wenig intensive und ähnelt noch am meisten der durch Eisenchlorid in wässrigen Phenollösungen erzeugten Farbe.

Der in der obigen Weise dargestellte Paroxybenzaldehyd lieferte, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser der Elementaranalyse unterworfen, die folgenden Zahlen:

		berechnet	gefunden
C,	84	68.85	68.64
H,	6	4.92	5.31
O,	32	26.23	—
	<u>122</u>		

Der Paroxybenzaldehyd¹⁾ entsteht aus der Paroxybenzoesäure in diesem Falle nach der Gleichung:



Diese im ersten Augenblicke überraschende Rückbildung eines Aldehyds aus der correspondirenden Säure erscheint weniger sonderbar, wenn man bedenkt, dass auch bei der Darstellung von Aldehyden aus den Calciumsalzen ihrer Säuren mittelst Ameisensäuren Calciums die Carboxylgruppe ebenfalls durch einen von der Ameisensäure (u. d. i. auch Chloroform in Gegenwart überschüssigen Alkalis wirkend) herzustammenden Aldehydrest ersetzt wird; in letzterem Falle nur unter erschwerenden Umständen, da die verschiedenen Agentien dabei nicht in Lösung, sondern in fester Form aufeinander einwirken.

Aus der Paroxybenzoesäure wird mithin durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen einen Aldehydrest nur eine Aldehydosäure, die Orthoaldehydoxydraeilsäure, also ein Abkömmling der salicyligen Säure gebildet, und an Stelle des bei andern substituirten Phenolen auftretenden isomeren Derivats des Paroxybenzaldehyds, d. i. ihres eigenen Aldehyds, wird dieser selbst zurückgebildet, indem die zum Hydroxyl in der Parastellung befindliche Carboxylgruppe durch den Aldehydrest verdrängt wird. Von einem Einfluss der Carboxylgruppe auf die von den eintretenden Aldehydresten im Molecul einzunehmenden Plätze kann daher auch hier nicht die Rede sein.

Mit dem Stadium der Einwirkung des Chloroforms auf Methoxybenzoesäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt und werden danach weiter zu erforschen versuchen, ob die in den Phenolsulfosäuren und Nitrophenolen vorhandenen Wasserstoff ersetzenden Gruppen ebenfalls ohne Einfluss auf den Verlauf der Chloroformreaction sind.

Die obigen Aldehydosäuren sind Halbaldehyde hydroxylierter Phtalsäuren und werden durch Oxydation in letztere überzuführen sein.

Die leicht erfolgende und glatt verlaufende Einwirkung von Chloroform auf aromatische Oxysäuren machte es unwahrscheinlich, dass

¹⁾ Es ist dies die vierte Bildungsweise des Paroxybenzaldehyds, welche seit Kurzem aufgefunden worden ist. Dieser Körper kann aus Anisaldehyd, Phenol, Paraldehydsalicylsäure und Paroxybenzoesäure dargestellt werden. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Herzfeld seit längerer Zeit eine Untersuchung der nächsten Umwandlungsproducte des Paroxybenzaldehyds (des dazu gehörigen Alkohols, seiner Acetyl- und Methyl-Derivate u. s. f. ausgeführt und wird sich erlauben, über diese Arbeit, welche schon jetzt fast zum Abschluss gebracht ist, der Gesellschaft nach den Ferien weiter zu berichten.

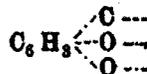
durch die obige Reaction aus Phenol, Salicyl- und Paroxybenzaldehyd als Endproducte entstehen und veranlasste uns, zu versuchen, aus den genannten Aldehyden, indem wir von Neuem Chloroform in alkalischer Lösung darauf einwirken liessen, dialdehydirte Phenole, d. h. reine Aldehyde der Oxyphthalensäuren darzustellen. Die mit der salicyligen Säure angestellten Versuche haben alsbald gezeigt, dass dies möglich ist; aber wir haben noch nicht Zeit gefunden, die dabei gebildeten Verbindungen (allem Anschein nach sind auch in diesem Falle zwei isomere dialdehydirte Phenole entstanden) näher zu untersuchen und ihre Beziehungen zu den obigen Aldehydoxybenzoesäuren, so wie den daraus entstehenden Oxyphthalensäuren festzustellen.¹⁾

Wir setzen unsere Versuche nach den angedeuteten Richtungen hin fort und hoffen der Gesellschaft in Bälde über weitere Resultate berichten zu können.

339. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in diesen Berichten²⁾ eine Zusammenstellung der wichtigsten Repräsentanten der obigen beiden Reihen gegeben. Er hat gezeigt, dass die Glieder der Coniferylreihe (Eugenol, Coniferylalkohol, Ferulasäure etc.) als Abkömmlinge des Phenylpropylens, die der Vanillinreihe (Kreosol, Vanillylalkohol, Vanillin, Vanillinsäure u. s. f.) als Abkömmlinge des Toluols aufzufassen sind, und ferner auf Grund von eigenen und in Gemeinschaft mit Freunden ausgeführten Versuchen nachgewiesen, dass die genannten Verbindungen zugleich sämmtlich von der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylierten Benzoesäure, abgeleitet werden lassen, da sie alle den Protocatechusäurerest:



enthalten. In der angezogenen Abhandlung ist weiter ausgeführt, dass

¹⁾ Hr. H. Ost hat neuerdings (Journ. pr. Chem. 1876, Bd. 14, 98), indem er auf basisch salicylsaures Natrium bei höherer Temperatur Kohlensäure einwirken liess, eine Oxyphthalensäure (Phenoldicarbonsäure) dargestellt. Voraussichtlich wird man auf die nämliche Verbindung bei der Oxydation einer der obigen Aldehydoxybenzoesäuren stossen und auch den dazu gehörigen reinen Aldehyd unter den aus der salicyligen Säure oder dem Paroxybenzaldehyd entstehenden Dialdehyden auffinden.

²⁾ Diese Berichte IX. 409.

bei allen Gliedern der Coniferyl- und Vanillinreihe die freie Affinität des einen der beiden Sauerstoffatome des obigen Protocatechusäurerestes durch Wasserstoff, die des anderen durch Methyl gesättigt ist, und schliesslich festgestellt, dass die Methoxyl- und Hydroxylgruppen bei allen hier in Betracht kommenden Verbindungen sich genau in derselben relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure befinden. Nur die Frage nach der absoluten Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppen, die Frage, ob die obigen Körper parahydroxylirte, metamethoxylirte oder umgekehrt paramethoxylirte, metahydroxylirte Benzoesäurederivate sind, blieb eine offene.

Wir haben versucht, eine Beantwortung für diese Frage durch Umwandlung des Kreosols in ein Methylkresol, durch Umwandlung der Vanillinsäure in eine gechlorte Methoxybenzoesäure u. s. f. zu finden; aber noch ehe die nach dieser Richtung unternommenen Arbeiten zum völligen Abschluss gediehen sind, ist es uns, indem wir uns gleichzeitig auf Resultate stützten, welche Reimer und der eine von uns bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf Phenole in alkalischer Lösung erhalten haben, gelungen, den in Bezug auf die Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen noch dunkelen Punkt auf indirectem Wege aufzuklären.

Zu den Gliedern der Protocatechusäurereihe stehen, wie die H. H. Beckett und Alder Wright¹⁾ nachgewiesen haben, einige aus dem Narcotin durch Oxydation darstellbare Verbindungen in naher Beziehung; nach den Untersuchungen der genannten Herren kann z. B. Hemipinsäure als eine carboxylirte Dimethylprotocatechusäure, Opiansäure als eine Aldehyddimethylprotocatechusäure oder als ein carboxylirtes Dimethylvanillin, Methylnorhemipinsäure als eine carboxylirte Monomethylprotocatechusäure aufgefasst werden.

Verbindungen von der Zusammensetzung der Opiansäure, der Hemipinsäure u. s. f. waren aber darzustellen, sobald es gelang, in methoxylirte, hydroxylirte Benzoesäuren eine Aldehyd- resp. Carboxylgruppe einzuschleiben; es sollten dabei zunächst hydroxylirte, methoxylirte, aldehydirte Benzoesäuren, resp. hydroxylirte, methoxylirte Phtalsäuren entstehen, welche durch Methylierung voraussichtlich leicht in dimethoxylirte Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie die obigen Spaltungsproducte des Narcotins übergeführt werden konnten.

Es war denkbar, dass in alkalischer Lösung Chloroform auf aromatische Oxysäuren in derselben Weise wie auf Phenol, d. i. unter Einschlebung einer Aldehydgruppe, einwirkte; man durfte hoffen, so vielleicht die von Beckett und Alder Wright untersuchten Verbindungen entweder selbst zu synthetisiren oder doch zum Aufbau damit isomerer Substanzen zu gelangen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. March 1876, 281.

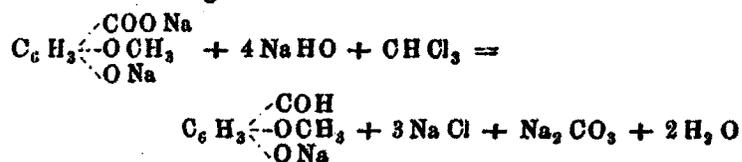
Wir haben in Uebereinstimmung mit Hrn. Reimer diese Reaction alsbald mit der Vanillinsäure auszuführen versucht, da diese, wenn eine Einwirkung in dem gewünschten Sinne überhaupt erfolgte, sofort eine der Opiansäure nahestehende Verbindung zu liefern versprach.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Mol. reiner, bei 207° schmelzender Vanillinsäure mit 5 Mol. Natriumhydrat, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser, und 1 Mol. Chloroform 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man löste darauf das Reactionsproduct in der 5—8fachen Menge Wasser und fügte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es wurde dadurch eine schwerlösliche Verbindung gefällt, welche man nach mehrstündigem Stehen durch Filtriren von der Flüssigkeit trennte.

Vanillin.

Das Filtrat schüttelte man wiederholt mit Aether aus und concentrirte die vereinigten Aetherauszüge durch partielles Abdestilliren des Aethers. Die concentrirte ätherische Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt; es ging dabei fast die gesammte Menge einer in dem Aether gelösten öligen Verbindung in die wässrige Lösung über und in dem Aether blieb nur eine kleine Menge unveränderter Vanillinsäure zurück. Die natriumhydrosulfithaltige Lösung gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure einen Körper an Aether ab, welcher beim Verdunsten des letzteren als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb. Die Verbindung liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser leicht von Spuren eines anhaftenden, schwerlöslichen Körpers (siehe die im Folgenden beschriebene Aldehydovanillinsäure) befreien und wurde nun durch den bei 81° liegenden Schmelzpunkt, den charakteristischen Geruch und Geschmack, so wie alle übrigen Eigenschaften unzweifelhaft als Vanillin erkannt.

Dasselbe ist aus der reinen, von Vanillin absolut freien Vanillinsäure durch Verdrängung der Carboxylgruppe durch den Aldehydrest nach der Gleichung:



entstanden.

Aldehydovanillinsäure.

Vanillin ist jedoch nicht die einzige Verbindung, welche unter den angegebenen Bedingungen aus der Vanillinsäure gebildet wird. Oben ist erwähnt, dass bei dem Ansäuern des in Wasser gelösten

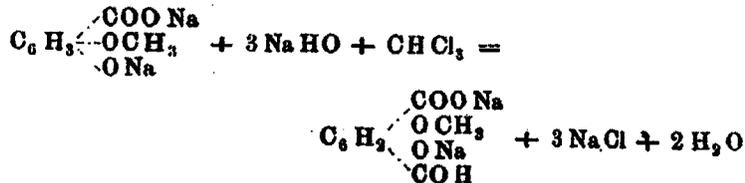
Reactionsproductes aus in überschüssiger Alkallauge gelöster Vanillinsäure und Chloroform eine schwer lösliche Verbindung gefällt wird. Wenn man dieselbe in Aether löst und die ätherische Lösung mit einer wässrigen Natriumhydrosulfidlösung schüttelt, so wird an die letztere eine vom Vanillin durchaus verschiedene, in Wasser weit schwieriger lösliche Substanz abgegeben und in dem Aether bleibt eine grössere Menge unveränderter Vanillinsäure zurück.

Der neue Körper kann der wässrigen Lösung, nachdem man das darin enthaltene saure, schweflige saure Natrium durch Schwefelsäure zerstört hat, mittelst Aether leicht wieder entzogen werden.

Derselbe bleibt beim Abdestilliren des Aethers als gelb gefärbte harte Krystallmasse zurück; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird er in feinen, seidenglänzenden Nadeln von schwach gelber Farbe, welche bei 221 — 222° (uncorr.) schmelzen, gewonnen.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, sehr schwer in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser löslich. Sie zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und verbindet sich, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, mit saurem, schwefligsaurem Natrium; sie besitzt also zugleich in ausgesprochener Weise die Eigenschaften eines Aldehyds und einer organischen Säure.

Die Erwartung, dass in diesem Falle eine Aldehydsäure entstanden sei, dass also neben der bereits angeführten auch die folgende Reaction:



verlaufe, ist durch die Analyse in willkommener Weise bestätigt worden. Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

		berechnet	gefunden
C ₉	108	55.10	54.85
H ₈	8	4.08	4.57
O ₄	80	40.82	
	196	100.00	

Bei der Einwirkung von Chloroform auf Vanillinsäure in alkalischer Lösung werden mithin zwei Verbindungen, und zwar: Vanillin C₉H₈O₃ und Aldehydvanillinsäure C₉H₈O₄ gebildet.

Reimer und der eine von uns haben inzwischen nachgewiesen (siehe die vorstehende Mittheilung), dass durch die Chloroformreaction aus den verschiedenen Phenolen und phenolartigen Substanzen

fast immer zwei verschiedene mit einander isomere Aldehyde oder Aldehydderivate erhalten werden.

Aus den mit dem Phenol und der Salicylsäure angestellten Versuchen, mit deren Resultaten die bei anderen Phenolen (den Kresolen Guajacol, Brenzcatechin u. s. f.) bis jetzt gemachten Erfahrungen vollständig übereinstimmen, darf man folgern, dass die mit Hilfe von Chloroform aus den Phenolen im Allgemeinen darstellbaren Aldehyd-derivate stets Abkömmlinge entweder der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds sind, so zwar dass auch von den aus dem nämlichen Phenole entstehenden zwei isomeren Aldehyden der eine sich von dem Salicyl-, der andere von Paroxybenzaldehyd ableitet.

Wenn aber auch aus einer grösseren Anzahl von Versuchen hervorging, dass die Chloroformreaction im Allgemeinen die gleichzeitige Bildung eines Paroxy- und eines Orthoxybenzaldehydabkömmlings aus ein und demselben Phenole veranlasste, so konnte sie doch gleichwohl nicht genau in derselben Weise bei parasubstituirten Phenolen verlaufen. Aus diesen Verbindungen konnte wohl ein Derivat des Orthoxybenzaldehyds nicht aber, ohne dass tiefer gehende Veränderungen eintraten, auch ein Abkömmling des Paroxybenzaldehyds entstehen, da nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen und den darauf gestützten zur Zeit herrschenden theoretischen Ansichten die Parastellung im Benzol nur einmal vorkommt und mithin nicht ohne Weiteres von einer neu hinzutretenden Gruppe eingenommen werden kann, wenn sie bereits von einer Atomgruppe oder einem Element besetzt ist, welche fester haften als das sonst vorhandene Wasserstoffatom. In voller Uebereinstimmung mit den sich so ergebenden Schlussfolgerungen hat sich, wie aus der vorstehenden Mittheilung ersichtlich ist, gezeigt dass die Paroxybenzoesäure, der Chloroformreaction unterworfen, nur eine Aldehydsäure und zwar eine Orthoaldehydoxydracylsäure (wenn man die Ortsbezeichnung der Aldehydgruppe auf die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern bezieht) liefert; zugleich aber ist festgestellt worden, dass an Stelle des bei den übrigen Phenolen auftretenden Paroxybenzaldehydderivats aus der Paroxybenzoesäure ihr Aldehyd selbst zurückgebildet wird, indem ein Aldehydrest die Carboxylgruppe derselben verdrängt.

Genau ebenso verhält sich die Vanillinsäure; der Schluss ist daher durchaus berechtigt, dass auch sie eine Paraoxysäure ist, d. h., dass auch in ihrem Molecüle die Carboxylgruppe dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung einnimmt. Aus diesem Grunde und nach den im Anfang dieser Mittheilung gegebenen Erläuterungen muss daher die Vanillinsäure als eine metamethoxylierte Paroxybenzoesäure und Vanillin als ein metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd aufgefasst werden.

Zu der nämlichen Schlussfolgerung führt auch die von Reimer und dem einen von uns aufgefundene Bildung des Vanillins aus Guaja-

col,¹⁾ dem Orthoxymethoxybenzol, wenn man sich erinnert, dass nach den vorliegenden Erfahrungen durch die Chloroformreaction aus den orthosubstituirten Phenolen (Salicylsäure), wie aus dem Phenol *par excellence*, gleichzeitig Derivate sowohl des Orthoxy- als auch des Paroxybenzaldehyds gebildet werden, dass aber ausserdem ein dritter isomerer Aldehydabkömmling, welcher von dem noch unbekanntem Methoxybenzaldehyd abgeleitet werden müsste, nie beobachtet worden ist.

Aus dem Guajacol entsteht, wie neuere Versuche gezeigt haben, in Uebereinstimmung mit den bei der Salicylsäure gemachten Erfahrungen neben Vanillin ein zweiter Aldehyd, welcher flüchtiger als das erstere ist und mit dessen genauerer Untersuchung Reimer und der eine von uns noch beschäftigt sind. Der eine dieser Aldehyde muss nach dem Vorhergehenden als ein metamethoxylierter Orthoxybenzaldehyd, der zweite als ein metamethoxylierter Paroxybenzaldehyd angesprochen werden. Die Constitution des Vanillins kann aber nur die des zuletzt erwähnten Aldehyds sein, denn nur dieser erweist sich wie das Vanillin selbst als ein Abkömmling der Protocatechusäure; ein Körper von der Zusammensetzung des zweiten Aldehyds muss dagegen von einer Oxysalicylsäure abgeleitet werden.

Es ist daher nicht mehr zweifelhaft, dass die Glieder der Coniferyl- und Vanillinreihe parahydroxylierte metamethoxylierte Benzoesäurederivate sind und hoffen wir, dass es nun auch gelingen wird, die aus der Vanillinsäure bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehende Chlormethoxybenzoesäure als Parachlormetameiboxybenzoesäure zu charakterisiren, sowie aus dem Krescol durch Eliminiren des Hydroxyls ein Methylmetakresol darzustellen.

Was nun die Aldehydovanillinsäure anbetrifft, so darf man dieselbe nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres als ein Derivat der salicyligen Säure als eine Orthoaldehydovanillinsäure ansprechen, indem man für die zuletzt gebrauchte Ortsbezeichnung der Aldehydgruppe die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern maassgebend sein lässt. In der That zeigt die Aldehydovanillinsäure die in der Mittheilung von Reimer und Tiemann erwähnten, für die Abkömmlinge der salicyligen Säure charakteristischen Reactionen, d. h. sie giebt, mit Natronlauge übergossen, eine intensiv gelb färbende Lösung und ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid, wenn auch etwas schmutzig, so doch deutlich rothviolett gefärbt.

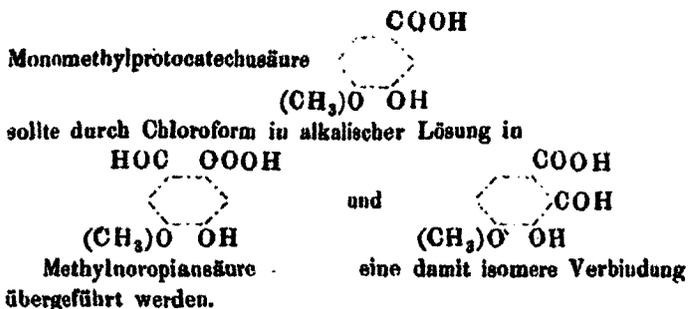
Durch Kohlensäureabspaltung wird daraus wahrscheinlich dasselbe sich von einer Oxysalicylsäure ableitende isomere Vanillin entstehen, welches neben Vanillin bei der Einwirkung von Chloroform auf Guajacol erhalten wird.

Wenn man den Wasserstoff des am Benzolkern haftenden Hy-

¹⁾ Diese Ber. IX, 424.

droxyls der Aldehydvanillinsäure durch Methyl ersetzt, so muss ein Körper von der Zusammensetzung der Opiansäure gebildet werden; aber schon jetzt darf man nicht mehr hoffen, dass die so dargestellte Substanz mit der Opiansäure identisch sein wird, da diese nach Beckett und Alder-Wright durch Kohlensäureabspaltung in Dimethylvanillin, einen Protocatechusäureabkömmling, und nicht in ein von einer Oxysalicylsäure sich ableitendes isomeres Methylvanillin, wie es aller Wahrscheinlichkeit nach aus der methylirten Aldehydvanillinsäure entsteht, umgewandelt wird.

Dagegen sollte eine mit der Opiansäure nahe verwandte Verbindung, welche, wenn man die von den HH. Beckett und Alder-Wright in ihrer Abhandlung angewandte Nomenclatur gebrauchen will, als Methylnoropiansäure (d. i. eine Opiansäure, in welcher das Methyl in einer der beiden Methoxygruppen gegen Wasserstoff ersetzt ist) zu bezeichnen sein wird, aus der mit der Vanillinsäure isomeren bei 250—51° schmelzenden Monomethylprotocatechusäure, der Paramethoxymetahydroxybenzoesäure zu erhalten sein. Aus der zuletzt genannten Säure werden nämlich durch die Chloroformreaction voraussichtlich zwei Aldehydsäuren entstehen, deren Bildung, in der Form der zur Zeit üblichen Darstellungsweise ausgedrückt, sich durch das folgende Schema versinnlichen lässt. Die bei 250° schmelzende



Man sieht alsbald, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung der ersteren Substanz durch Kohlensäureabspaltung in ein Glied der Protocatechureihe überzuführen ist und daher die Reaction gehen wird, welche für die Opiansäure nach Beckett und Alder-Wright charakteristisch ist.

Wir werden die gemachten Folgerungen einer weiteren genaueren experimentellen Prüfung unterwerfen und namentlich versuchen, die stickstofffreien Spaltungsproducte des Narcotins, sowie deren Isomere auf den angedeuteten Wegen synthetisch darzustellen. Wir hoffen, der Gesellschaft hierüber in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

340. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung (Bildung von Salicylsäure und Paroxybenzoesäure).

Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVIII; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die Thatsache, dass in überschüssiger Alkalilauge gelöste Phenole durch Chloroform (Trichlormethan) in Oxyaldehyde umzuwandeln sind, hat uns veranlasst, zu versuchen, ob Chlorkohlenstoff (Tetrachlormethan) unter ähnlichen Bedingungen in analoger Weise auf diese Verbindungen einwirkt. Wenn in diesem Falle überhaupt eine Reaction eintrat, so durfte man erwarten, dass dadurch aromatische Oxy Säuren gebildet würden.

Diese Vermuthung ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.

Chlorkohlenstoff wird durch eine wässrige, mit überschüssigem Alkali versetzte Phenollösung allerdings nur sehr langsam zersetzt; der Process verläuft aber in erwünschter Weise, wenn man statt der wässrigen, eine verdünnte alkoholische Lösung anwendet. Wir haben bei unseren bisherigen Versuchen die folgenden Verhältnisse innegehalten:

28 Theile Natriumhydrat oder 36 Theile Kaliumhydrat wurden in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit soviel Alkohol verdünnt, dass Chlorkohlenstoff darin keine Trübung mehr hervorbrächte. Man fügte darauf 10 Theile krystallisirtes Phenol und 17 Theile Chlorkohlenstoff hinzu und erhitze das Gemisch 2—5 Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Schon nach wenigen Stunden begann Chlornatrium resp. Chlorkalium sich auszuscheiden, dessen Menge nach Ablauf der oben angegebenen Zeit nicht mehr zunahm. Der Röhreninhalt färbte sich während des Digerirens hellroth und behielt diese Farbe bis zu Ende, wenn die Operation richtig geführt worden war; wurde aber schwarz, wenn man zu starke Alkalilauge angewandt oder die Temperatur zu hoch gesteigert hatte.

Man verdünnte das Reactionsproduct mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser und verjagte den Alkohol, sowie kleine Mengen unangegriffenen Chlorkohlenstoffs durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Lösung wurde durch Filtriren von ausgeschiedenen harzigen Producten getrennt und mit Salzsäure stark angesäuert. Man destillirte danach das unzersetzte Phenol im Dampfstrom ab und schüttelte die zurückbleibende, nach dem Erkalten trübe Lösung mit Aether aus. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, welche, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine intensive Salicylsäurereaction gab.

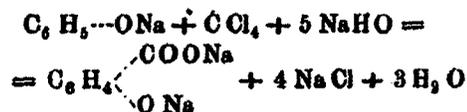
Um Salicylsäure von eventuell gleichzeitig gebildeten isomeren

Oxybenzoesäuren zu trennen, wurde die soeben erwähnte Krystallmasse gepulvert und nach dem Vorgange von Hrn. Ost¹⁾ wiederholt mit Chloroform ausgekocht. Es blieb dabei eine Säure in grösserer Menge zurück, welche in Wasser gelöst, die charakteristische Salicylsäure-reaction nicht mehr zeigte. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in durchsichtigen Prismen erhalten, welche bei 100° unter Krystallwasserverlust verwitterten und genau bei 210° schmolzen. Die Eigenschaften der Calcium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze etc. der obigen Säure stimmten mit denen der entsprechenden paroxybenzoesauren Salze vollständig überein; die Säure ist somit als Paroxybenzoesäure charakterisirt.

Da der Schmelzpunkt der bei verschiedenen Operationen dargestellten Säure immer sofort bei 210° beobachtet worden ist, so bleibt eine Verunreinigung derselben mit Metoxybenzoesäure, welche zwar auch in Chloroform schwer löslich ist, die aber bei 200°, d. i. 10° niedriger schmilzt, ausgeschlossen.

Der Chloroformauszug der obigen Krystallmasse hinterliess bei dem Verdunsten des Chloroforms röthlich gefärbte Salicylsäure, welche durch Ueberführen in ihr Calciumsalz, Zersetzen desselben und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, den Schmelzpunkt, die Krystallform, sowie alle übrigen Eigenschaften der aus Phenol dargestellten Salicylsäure zeigte.

Durch die beschriebene Reaction wird Phenol mithin gleichzeitig in Paroxybenzoesäure und Salicylsäure umgewandelt; die Bildung dieser Säuren lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Auf die vorwiegende Bildung der einen oder anderen Verbindung üben die verschiedenen Alkalien, wie es scheint, keinen Einfluss aus; bei den bisher angestellten Versuchen ist sowohl bei Anwendung von Kalium-, als auch von Natriumhydrat Paroxybenzoesäure neben Salicylsäure gebildet worden. Wir haben von der ersteren gewöhnlich eine etwas grössere Menge im reinen Zustande erhalten; aber man darf daraus nicht folgern, dass sie vorwiegend auch ursprünglich entstanden ist, da bei dem von uns eingeschlagenen Wege die Paroxybenzoesäure alsbald fast rein gewonnen wird, während die in Chloroform übergegangene Salicylsäure von gleichzeitig gelösten harzigen Verunreinigungen getrennt werden muss, eine Operation, welche bei

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. XI, 339.

Verarbeitung verhältnissmässig kleiner Quantitäten nicht ohne einen beträchtlichen Verlust an Substanz auszuführen ist.

Kaliumhydrat wirkt in alkoholischer Lösung etwas stärker verharzend als Natriumhydrat auf Phenol und die daraus gebildeten Oxy Säuren ein; man hat daher bei Anwendung dieses Alkalis besonders Acht zu geben, dass eine genügend verdünnte Lauge angewandt und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werde.

Die Chlorkohlenstoffreaction wird für die technische Gewinnung von Salicylsäure, dem leicht im grossen Maassstabe ausführbaren und sofort ein einheitliches Product liefernden Kolbe'schen Verfahren gegenüber, voraussichtlich ohne Bedeutung sein; sie wird aber, da sie schon bei niedriger Temperatur eintritt, vielleicht die Einführung von Carboxylgruppen auch in complicirter zusammengesetzte substituirte Phenole ermöglichen, bei denen die Kohlensäurereaction die Dienste versagt; sie wird ferner wahrscheinlich neben der Bildung der auch mittelst Kohlensäure darstellbaren Oxy Säuren das Entstehen einer Reihe von isomeren Verbindungen veranlassen.

Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Phenol in alkalischer Lösung entspricht genau der des Chloroforms, denn es werden dadurch direct diejenigen Säuren gebildet, welche auch durch Oxydation der bei der Chloroformreaction entstehenden Aldehyde dargestellt werden können. Die Thatsache aber, dass die nämlichen Verbindungen (Salicylsäure und Paroxybenzoesäure) aus dem Phenol, sowohl bei Anwendung von Kohlensäure, als auch von Chlorkohlenstoff dargestellt werden können, ist eine weitere Stütze für die früher von uns ausgesprochene Ansicht¹⁾, dass bei der soeben erwähnten Aldehydbildung die aus dem Chloroform unter dem Einfluss der starken Alkalilauge entstehende Ameisensäure die eigentlich wirkende Substanz sei. Es fragt sich nun, ob es nicht auch gelingen wird, aus Alkaliphenolaten und Ameisensäure direct aromatische Oxyaldehyde darzustellen! Wir werden uns bemühen, eine experimentelle Beantwortung dieser Frage aufzufinden.

341. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber die Bestandtheile der natürlichen Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIX).

Wir haben vor einem Jahre ein Verfahren²⁾ zur quantitativen Bestimmung des in der natürlichen Vanille enthaltenen Vanillins an-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 826.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 1115.

gegeben. Dasselbe beruht darauf, dass das Vanillin den zerkleinerten Vanilleschoten durch Aether vollständig entzogen wird, dass der so bereitete Vanilleauszug, welcher ausser Vanillin Harze, Fette etc. enthält, beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von saurem, schweflig-saurem Natrium seinen gesammten Vanillingehalt an die letztere abgibt und dass aus der wässrigen Lösung, nachdem man die darin vorhandene Doppelverbindung des Vanillins mit Natriumhydrogensulfid durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt hat, das Vanillin durch Ausschütteln mit Aether quantitativ und in chemisch reinem Zustande wiedergewonnen werden kann.

Wir haben nach dieser Methode inzwischen eine grössere Anzahl von Vanillesorten, welche verschiedenen Ländern entstammen, untersucht und stellen im Folgenden die Resultate der in der letzten Zeit ausgeführten Analysen zusammen.

Es ergaben:

I. Mexico-Vanille.

1) beste Qualität	1873er Ernte	1.69 pCt. Vanillin,
2) " "	1874er " "	1.86 " "
3) mittlere " "	" "	1.32 " "

II. Bourbon-Vanille.

1) beste Qualität	1874er Ernte	2.48 pCt. Vanillin,
2) " "	" "	1.91 " "
3) " "	" "	2.90 " "
4) " "	1875er " "	1.97 " "
5) " "	" "	2.48 " "
6) mittlere " "	" "	1.19 " "
7) geringe " "	1874er " "	1.55 " "
8) " "	1875er " "	0.75 " "

III. Java-Vanille.

1) beste Qualität	1873er Ernte	2.75 pCt. Vanillin,
2) mittlere " "	1874er " "	1.56 " "

Es wird durch die obigen Resultate eine Folgerung aus früheren Versuchen bestätigt, dass, wenn auch das bessere oder schlechtere Aussehen, nach welchem vornehmlich man verschiedene Qualitäten der Vanille unterscheidet, nicht immer genau einem höheren oder geringeren Vanillingehalt entspricht, die besten Qualitäten der Vanille doch im Durchschnitt 1.5–2.5 pCt. Vanillin enthalten.

Der Geruch und Geschmack des Vanillins machten es von vornherein unzweifelhaft, dass diese Verbindung das eigentlich aromatische Princip der Vanille sei; aber als man anfang, reines Vanillin in den Handel einzuführen, um dadurch die Vanille in ihren technischen An-

wendungen zu ersetzen, stellte sich nichts destoweniger immer mehr die Nothwendigkeit heraus, experimentell festzustellen, ob das Vanillin die einzige von den in der natürlichen Vanille vorkommenden Verbindungen sei, welche in hervorragender Weise Geruch und Geschmack besitzt, oder ob neben dem Vanillin noch ein zweiter Körper vorhanden sei, durch welchen das Aroma wesentlich beeinflusst werden kann.

Erst wenn man sich auf eine genaue Kenntniss aller dieser Verhältnisse stützen konnte, durfte man hoffen, den Vorurtheilen, welche von dem grossen Publicum jedem neuen industriellen Product und noch mehr jeder neuen durch die Industrie geschaffenen Form eines alten Naturproductes entgegengebracht werden, wirksam zu begegnen.

Wir haben bereits in der oben erwähnten Mittheilung angeführt, dass den zerkleinerten Vanilleschoten die riechenden Substanzen durch Aether vollständig entzogen werden; Körper, welche an dem Aroma der Vanille irgend einen Antheil haben konnten, mussten sich daher in dem ätherischen Auszuge befinden.

Frühere Forscher, wollen in der Mexico-Vanille etc. Benzoesäure in grösserer Menge gefunden haben.

Um zu entscheiden, ob diese oder irgend eine andere, namentlich riechende organische Säure vorhanden sei, wurde der von Vanillin befreite Aetherauszug mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt.

Der von der Aetherschicht getrennten wässrigen Lösung entzog reiner Aether nach dem Ansäuern allerdings eine krystallisirbare organische Säure; aber diese wurde, nachdem man sie durch Ueberführen in ihr Bleisalz, Zersetzen des letzteren durch Schwefelwasserstoff und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt hatte, durch den bei 207° liegenden Schmelzpunkt, die Krystallform, das Verhalten ihrer Salze u. s. f. als Vanillinsäure erkannt. Die früher für Benzoesäure gehaltene Substanz wird daher wahrscheinlich Vanillinsäure oder ein Gemisch von Vanillinsäure und Vanillin, ihrem Aldehyd, gewesen sein.¹⁾

Wenn man von dem ätherischen, zuvor mit Natriumhydroxidf- und Natriumcarbonat-Lösung behandelten Vanilleauszug den Aether abdestillirt, so bleibt eine fade schmeckende, fettige, harzige Masse zurück, welche zuweilen stechend ranzig, meist aber schwach aromatisch riecht. Ein Theil derselben, der trocknen Destillation unterworfen, lieferte namhafte Mengen von Acrolein, ein Beweis, dass darin Fette

¹⁾ Dies gilt natürlich nur von unverfälschter Vanille; denn es ist bekannt, dass man die Vanilleschoten häufig mit Benzoesäure überstreut, um einen nicht vorhandenen Krystallüberzug zu ersetzen.

enthalten sind.¹⁾ Man kochte die obige Masse, um die Fette durch Verseifen zu entfernen, längere Zeit mit Alkalilauge aus; es hinterblieb dabei ein Harz, welches selbst von concentrirtester Kalilauge nur schwierig angegriffen wurde. Dasselbe zeigt namentlich beim Erhitzen einen charakteristischen Geruch, welcher sich, obwohl er weit schwächer ist, nur mit dem des Biebergeils vergleichen lässt. Es ist uns jedoch nicht gelungen, daraus ein krystallisirtes, chemisch fassbares, einfaches Umwandlungsproduct darzustellen.

Ausser dem soeben erwähnten Harz (die Vanillinsäure ist nahezu geruchlos) und zuweilen ranzig gewordenen Fetten haben wir riechende Verbindungen in dem von Vanillin befreiten aetherischen Vanilleauszug nicht auffinden können.

Die in Zersetzung begriffenen Fette, welche sich nur in verdorbenen oder theilweise verdorbenen Vanillen befinden, kommen bei der Beurtheilung der das Aroma einer normalen Vanille beeinflussenden Substanzen nicht in Frage.

Das obige fade schmeckende und in Wasser nahezu unlösliche Harz ist bei der Anwendung der Vanille zum Würzen ganz ohne Bedeutung und kann auch in den Vanilleparfüms eine nur sehr untergeordnete Rolle spielen, da sein Geruch vornehmlich erst beim Erhitzen hervortritt und in der Kälte von sehr geringen Mengen Vanillin vollständig verdeckt wird.

Die nämlichen Beobachtungen sind sowohl bei der Mexico-Vanille, als auch bei der Bourbon- und Java-Vanille gemacht worden, und es darf daher aus den beschriebenen Versuchen gefolgert werden, dass in den genannten Vanillesorten neben Vanillin keine andere Substanz vorhanden ist, welche dessen Aroma wesentlich zu beeinflussen vermag.

Dies ist nicht in gleicher Weise bei einer vierten Vanillesorte, dem sogenannten Vanillon der Fall. Man bezeichnet mit diesem Namen die dicken, fleischigen Früchte (nach botanischem Sprachgebrauch Kapseln) einer vornehmlich auf den westindischen Inseln wachsenden Vanillepflanze. Dieselben sind meist von langen, zähen Pflanzenfasern künstlich spiralförmig umwunden, riechen nicht sowohl nach Vanille als vielmehr nach Heliotrop und werden ausschliesslich für Zwecke der Parfümerie zur Herstellung von Heliotropessenzen verwandt.

Der Geruch des Vanillons stimmt auffallend mit dem verdünnter Piperonalösungen überein, und wir vermutheten daher zuerst, dass in demselben das Vanillin, der Methylprotocatechualdehyd, durch das nah verwandte Piperonal, den Methylenprotocatechualdehyd vertreten

¹⁾ Die Fette werden zum Theil bei der Zubereitung der abgereteten Vanillefrüchte für den Transport künstlich eingeführt.

sein möchte. Diese Vermuthung ist durch den Versuch nicht bestätigt worden; als Hauptträger des Aromas haben wir auch in dem Vanillon Vanillin (im Durchschnitt 0.4 - 0.7 pCt.) aufgefunden. Allein das nach dem obenerwähnten Verfahren dargestellte Vanillin wurde in diesem Falle nie, wie aus den übrigen Vanillesorten, sofort in reinem Zustande erhalten, sondern es haftete demselben ein öliger Körper, wahrscheinlich ein zweiter Aldehyd, hartnäckig an, der nicht in genügender Menge vorhanden war, um ihn isoliren und als besondere Verbindung charakterisiren zu können. Es wurde jedoch beobachtet, dass das von Filtrirpapier beim Pressen der unreinen Vanillinkrystalle aufgesogene Oel durchaus nicht den penetranten Geruch der Piperonals zeigte, so dass selbst ein gleichzeitiges Vorhandensein kleiner Mengen dieser Verbindung im Vanillon ausgeschlossen zu sein scheint; der Geruch des abgepressten Oeles erinnerte vielmehr an den des Bittermandelöls.¹⁾ Die aus dem Vanillon dargestellte Vanillinsäure war allem Anschein nach ebenfalls von einer zweiten Substanz, scheinbar Benzoesäure (darauf deutet auch hier der Geruch des erhaltenen Products hin) verunreinigt. Vielleicht rührt daher das heliotropartige Aroma des Vanillons von Vanillin her, welchem kleine Mengen von Benzaldehyd beigelegt sind. Die Praxis wenigstens liefert eine Stütze für diese Vermuthung; die Parfümeure pflegen nämlich bei der Bereitung von Heliotropessenzen den Vanillonauszügen geringe Mengen von Bittermandelöl hinzuzusetzen, um den Heliotropgeruch derselben hervorstechender zu machen.

Auffallend ist aber, dass bei dem Vermischen reiner Vanillinlösungen mit Spuren von Bittermandelöl die Gerüche beider Substanzen lange Zeit deutlich neben einander zu erkennen sind und erst nach monatelangem Stehen zu einem mehr einheitlichen heliotropartigen Geruch verschmelzen.

Nachdem man die zerkleinerten Vanilleschoten mit Aether vollständig erschöpft hat, bleibt eine holzfaserartige, mit einer grossen Anzahl schwarzer Samenkörnchen erfüllte Masse zurück. Wenn man dieselbe mit Wasser auskocht, so erhält man eine fade süslich schmeckende Lösung, welche stark reducirend auf alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) einwirkt, in welcher also durch diese Reaction das Vorhandensein von Traubenzucker angezeigt wird. Wenn man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und einige Zeit kocht, so wird ein gelbes Harz gefällt; es ist daher möglich, dass in die wässrige Lösung ein durch Schwefelsäure zersetzbares Glucosid über-

¹⁾ Die absolute und inzwischen von vielen Personen constatirte Identität des Geruchs der Heliotropblüthen und des Piperonals macht es fraglich, ob nicht in den ersteren Piperonal vorhanden ist; wir werden versuchen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

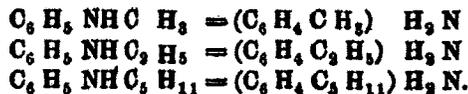
geht, welches vielleicht auch mit der Bildung des Vanillins durch den Lebensprocess der Vanillepflanze in irgend einem Zusammenhang steht.

Wir haben unsere Untersuchung der natürlichen Vanille vorläufig abgeschlossen und theilen die zuletzt erwähnten Beobachtungen nur deshalb mit, weil die sich darats ergebenden Andeutungen bei späteren, von anderen Gesichtspunkten aus mit der natürlichen Vanille anzustellenden Versuchen vielleicht in irgend einer Weise zu verwerthen sind.

342. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Xylidine.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. 000.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass sich im Methyl-, Aethyl- und Amylanilin durch starkes Erhitzen ihrer Chlor-, Brom- oder Jodhydrate eine Verschiebung des Alkoholradicals aus der Amidgruppe in den Benzolkern bewerkstelligen lässt, so zwar, dass aus den secundären Monaminen primäre von höherem Kohlenstoffgehalt entstehen:



Neuerdings habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, einerseits um die noch wenig erforschten höheren Homologen des Anilins einem genaueren Studium zu unterwerfen, andererseits aber, um die zahlreichen Nebenproducte, welche bei so hoher Temperatur entstehen — die Reaction vollzieht sich bei 300 bis 330° — näher kennen zu lernen.

Für die Darstellung der höchsten Homologen des Anilins, der Amine z. B. mit vier- und fünffach methylirter Phenylgruppe, schien es zweckmässig, nicht von dem Anilin selbst auszugeben, sondern vielmehr die in den rohen Anilinölen bereits vorhandenen, mehrfach methylirten Amine, also die verschiedenen Toluidine, namentlich aber Xylidine anzuwenden, insofern in dieselben nur noch eine geringere Anzahl von Methylgruppen einzuführen war.

Ich behalte mir vor, später eingehender über diese Versuche zu berichten, und will heute nur einige Beobachtungen mittheilen, welche bei der Darstellung der Xylidine gemacht wurden. Angesichts der verschiedenen Isomeren, welche die Theorie hier in Aussicht stellt, war es vor Allem wünschenswerth, über eine grössere Quantität Material zu verfügen, und ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Hrn. Weiler meinen verbindlichsten Dank für die lebenswürdige Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher mir derselbe nicht nur

grössere Mengen hochsiedender Anilinöle, welche sich in der Fabrikation angesammelt hatten, zur Verfügung gestellt, sondern auch erlaubt hat, dieselben in seinen Werkstätten in Ehrenfeld selbst zu verarbeiten. Bei diesen Versuchen in grösserem Massstabe habe ich mich der ebenso thatkräftigen wie kenntnisvollen Mitwirkung des Chemikers des Etablissements, Hrn. L. R. Braun, zu erfreuen gehabt, dem ich gleichfalls zu bestem Danke verpflichtet bin.

Da ich mich, in Folge dieser glücklichen Combination, etwas eingehender mit der Untersuchung der hochsiedenden Anilinöle beschäftigen will, so habe ich vor Allem die schon sehr umfassende und etwas zerstreute Literatur des Gegenstandes genauer durchgesehen, und es möge hier zunächst das über Xylidin Vorliegende kurz zusammengefasst werden.

Ein Xylidin ist zuerst von Cahours¹⁾ (1850) aus dem bei 128—130° siedenden Kohlenwasserstoffe des Holzgeistes erhalten worden; später hat Church²⁾ (1855) die Base aus bei 128° siedendem Steinkohlenxyloöl dargestellt. Von beiden liegen indessen nähere Mittheilungen über den Körper nicht vor. Die erste Angabe über den Siedepunkt des Xylidins rührt von Deumelandt³⁾ (1867) her. Das von ihm untersuchte Xylidin stammte von einer bei 240° siedenden Nitroverbindung, welche aus einem bei 140° siedenden Steinkohlenxyloöl erhalten worden war. Das so gewonnene Xylidin siedete bei 214—216°. Mit Salzsäure bildete es ein leicht krystallisirbares Salz. Etwas später (1869) haben wir, Hr. Martius und ich⁴⁾, grössere Mengen Xylidin aus dem hochsiedenden Anilinöl dargestellt. Zur Reinigung diente ein ziemlich schwerlösliches, leicht krystallisirbares Nitrat. Aus dem vielfach umkrystallisirten Salze wurde die Base vom Siedepunkte 212° abgeschieden. Von der durch Nitrirung und Amidirung von Aethylbenzol dargestellten Base, von gleicher Zusammensetzung und gleichem Siedepunkt, unterschied sich dieses Xylidin durch seine Fähigkeit, bei der Oxydation in Gegenwart von Anilin einen rothen Farbstoff zu liefern, welche dem aus Aethylbenzol dargestellten Körper völlig abgeht. Von einem aus ähnlicher Quelle wie das unserige erhaltenen Xylidin hat später Genz⁵⁾ die Acetverbindung dargestellt; als Schmelzpunkt des Acetkörpers giebt er 112—113° an. Die Existenz zweier isomerer Xylidine wurde zuerst durch die Untersuchungen von Tawildarow⁶⁾ (1870) angedeutet. Er stellte aus gereinigtem Steinkohlenxyloöl Nitroxylol (α) und aus diesem Xylidin dar, dessen Vol.-Gew. bei 18.5° zu 0.985, dessen Siedepunkt

¹⁾ Cahours, Compt. Rend. XXX, 319.

²⁾ Church, Phil. Mag. [4] IX, 458.

³⁾ Deumelandt, Zeitschr. f. Chem, 1866, 21.

⁴⁾ Martius und Hofmann, diese Berichte II, 412.

⁵⁾ Genz, diese Berichte II, 686.

⁶⁾ Tawildarow, diese Berichte II, 538. Zeitschr. f. Chem. 1870, 416.

bei 216° gefunden wurde. Es bildete eine bei 123° schmelzende Acetylverbindung. Das Xylol wurde alsdann in eine wohlcharakterisirte krystallisirte Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 93°) verwandelt, aus dieser durch Partialreduction das bei 123° schmelzende Nitramin gewonnen und letzteres durch die Diazoverbindung hindurch in ein neues Nitroxylol (β) übergeführt, welches in der Kälte erstarrte, bei +2° schmolz und bei 237° siedete. Von dem aus β -Nitroxylol durch Reduction entstehenden Xylidin (β) wird nur bemerkt, dass es gleichfalls eine bei 123° schmelzende Acetylverbindung liefert. Der Siedepunkt des β -Xylidins ist nicht anzugeben, auch fehlen anderweitige, charakteristische Unterscheidungsmerkmale, so dass die Verschiedenheit vorzugsweise aus der verschiedenen Natur der Nitroxylole erschlossen zu sein erscheint, von denen beide Basen abstammten.

Bei einer Darstellung des Xylidins im Grossen, welche wir Hr. Braun und ich, in der Weiler'schen Fabrik ausführten, wurden 42 Kg. eines zwischen 200 und 240° siedenden Rohöls mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 36° B. (1.3003 Vol.-Gew.) langsam gemischt; die sehr heiss gewordene Flüssigkeit hatte nach dem Erkalten reichliche Mengen eines röthlich gefärbten Salzes ausgeschieden, welches, in Leinwandsäcken gesammelt, in einer Centrifuge ausgeschleudert wurde. Man erhielt auf diese Weise 50 Kg. eines nahezu weissen Salzes. 40 Kg. dieses Salzes wurden in Wasser vertheilt und durch einen Dampfstrom in Lösung gebracht. Die erkaltete Lösung hatte eine zweite Krystallisation abgesetzt, welche nach dem Ausschleudern 25 Kg. wog.

Durch diese Behandlung war eine bemerkenswerthe Scheidung erfolgt. Als man die letzterwähnte Krystallisation mit Natronlauge zersetzte, wurde ein zwischen 202° und 230° destillirendes, basisches Oel erhalten, welches nicht nur mit Salpetersäure, sondern auch mit Salzsäure alsbald Krystalle lieferte; die aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation abgeschiedene Base, zwischen ähnlichen Temperaturgrenzen siedend, gab noch, wie dies nicht anders zu erwarten war, mit Salpetersäure ein krystallinisches Salz; dagegen lieferte sie mit Salzsäure keine sofort krystallisirende Verbindung. In der aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation abgeschiedenen Base brachte weder Salpetersäure noch Salzsäure eine krystallinische Ausscheidung hervor.

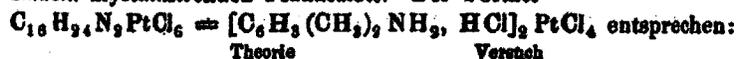
Man war auf diese Weise zu zwei wesentlich von einander verschiedenen Xylidinen gelangt, von denen das eine — ich will es für den Augenblick α -Xylidin nennen — sowohl ein schwerlösliches Nitrat wie auch Chlorhydrat liefert, während das zweite — es möge vorläufig β -Xylidin heissen — ein schwerlösliches salpetersaures, aber ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet.

Ich habe zunächst nur das erstere genauer untersucht

α -Xylidin.

Das Salz, welches oben als „zweite Krystallisation“ bezeichnet wurde, hatte bei der Behandlung mit Alkali ein Oel geliefert, welches wie bereits bemerkt, zwischen 202 und 230° destillierte, also weit entfernt war, ein einfaches Product zu sein. Die grössere Menge des Oels siedete zwischen 208 und 216°, und es war somit nicht zu bezweifeln, dass es reich an Xylidin war, allein wie oft man fractionirte, es gelang nicht einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Da der Versuch gezeigt hatte, dass sich das Oel leicht acetyliren liess, so suchte man auf diesem Wege eine reine Verbindung zu erreichen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Nach 3—4stündigem Kochen mit Eisessig verwandelte sich die Base in ein Gemenge von Acetverbindungen, welches beim Erkalten zu einer schönen Krystallmasse erstarrt. Mit jeder Umkrystallisation dieses Gemenges aus siedendem Wasser steigt der Schmelzpunkt der beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle, bis er endlich bei 127—128° constant wird.

Das so erhaltene reine Acetylidid stellt schöne weisse, abgeplattete, mehrere Centimeter lange Nadeln dar, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, viel weniger löslich in kaltem sind. In Alkohol lösen sie sich leicht. Wird das Xylidid einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht, so hat es sich unter Rückbildung von Essigsäure in salzsaures Xylidin verwandelt. Man erkennt den Uebergang alsbald daran, dass die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse sich in Wasser auch schon in der Kälte löst. Die aus dem Salze ausgeschiedene Base ist ein farbloses, aber schnell dunkelndes Oel, welches bei 212° (uncorr.) absolut constant siedet; (das Thermometer zeigte im Anilindampfe 185°, im Naphtalindampfe 218°.) Das Vol.-Gew. dieser Base ist 0.9184 bei 25°. Dass man es in der That mit Xylidin zu thun hatte, ergab sich aus der Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes. Der Formel



Platin	Theorie	Versuch	
		I.	II.
30.16		30.02	30.11.

Ein Xylidin von genau denselben Eigenschaften wie das aus den hochsiedenden Anilinen dargestellte ist das durch Methylierung des Paratoluidins bei hoher Temperatur gewonnene. Die durch Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf 300° gebildete Base,

Platin	Theorie	Versuch	
		I.	II.
30.16		30.02,	

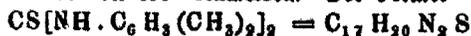
liefert mit Eisessig dasselbe bei 127—128° schmelzende Acetylderivat.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Xylidin, welches wir Hr. Martius und ich vor mehreren Jahren in Händen hatten, obwohl

es denselben Siedepunkt (212°) zeigte, dennoch wohl nur ein Gemenge von α - und β -Xylidin gewesen sein mag. Ich besass leider keine Probe mehr davon, um die Acetverbindung darzustellen. Die Angaben Deumelandt's und Tawildarow's über die Eigenschaften des Xylidins stimmen mit meinen Beobachtungen nicht vollkommen überein, obwohl sie denselben nahe kommen, so dass ich es für den Augenblick unentschieden lasse, ob diese Chemiker mit demselben oder einem anderen Xylidin gearbeitet haben.

Da mir durch die mit Hrn. Braun im Grossen ausgeführten Versuche eine erhebliche Menge von reinem α -Xylidin zur Verfügung stand, so sind einige Derivate dieses Körpers dargestellt worden.

Disylylsulfoharnstoff wird durch Digestion von Xylidin mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, erhalten. Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich, auch in Alkohol, selbst in der Siedhitze löst er sich nur spärlich. Beim Erkalten setzen sich blendend weisse, harte Krystalle ab, welche bei 152° bis 153° schmelzen. Der Formel



entsprechen

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	71.83	72.40
Wasserstoff	7.04	7.29

Xylylenöl. Der Xylidyl-Sulfoharnstoff geht bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, gerade so, wie ich dies früher bei dem Diphenylsulfoharnstoff gezeigt habe, in das entsprechende Senföl über. Durch Salzsäure wird der Sulfoharnstoff nicht verändert. Das aromatisch nicht unangenehm riechende Senföl des α -Xylidins ist bei gewöhnlicher Temperatur ein starrer Körper, der aber schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt. Ich habe bisher keine hinreichende Menge dargestellt, um den Schmelz- und Siedepunkt mit Zuverlässigkeit bestimmen zu können. Doch will ich hier bemerken, dass ich ein Senföl schon früher aus dem von Hrn. Martius und mir dargestellten Xylidin gewonnen hatte. Das Präparat war in meinen Noten als eine Flüssigkeit verzeichnet; als es aber bei dieser Gelegenheit mit dem aus reinem α -Xylidin dargestellten Senföl verglichen wurde, zeigte es sich, dass das Öl schöne äusserst leicht schmelzbare Krystalle abgesetzt hatte, ein hinreichender Beweis, dass man damals mit einer Mischung von Xylidinen gearbeitet hatte.

Disylylguanidin. Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs mit Bleioxyd in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Verdampft man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene und krystallisirt alsdann mehrfach aus heissem Alkohol um, so erhält man feine, weisse, in Wasser vollkommen unlösliche Nadeln, welche bei 156 -- 158°, aber wie es scheint nicht

ohne Zersetzung schmelzen. In Säuren löst sich das Xylylguanidin auf; es bildet aber keine besonders gut krystallisirten Salze. Die Formel



wurde durch die Analyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	76.40	76.22
H ₂₁	21	7.87	8.37
N ₃	42	15.73	—
	267	100.00	

Auch in Gegenwart des Xylidins wird die alkoholische Lösung des Sulfoharstoffes durch Bleioxyd entschweifelt. Das so gebildete Trixylylguanidin habe ich noch nicht näher untersucht.

Nitroacetylidid. Die mehrfach erwähnte Acetverbindung wird in kleinen Portionen in eine abgekühlte Mischung von 5 Th. rauchender und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure eingetragen. Die auf Zusatz von wenig Wasser aus der Lösung gefällte krystallinische Masse liefert, aus siedendem Wasser krystallisirt, gelbliche Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 172—173° zeigen. Auch aus Alkohol, in dem sie leichter löslich sind, lassen sie sich umkrystallisiren.

Die Formel

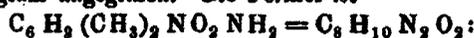


wurde durch die Analyse festgestellt:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	57.69	57.75
Wasserstoff	5.77	5.88

Eine Bildung Isomerer bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetylidid wurde nicht wahrgenommen.

Nitroxylidin (Nitramidoxylo) entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn dieselbe mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Setzt man alsdann Wasser zu, so scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Alkohol in schöne, orangerothe Nadeln von dem Schmelzpunkte 69° übergeht. Schwerlöslich in kaltem Wasser, viel leichter in kaltem Alkohol; Wärme erhöht die Löslichkeit in beiden. Das Nitroxylidin ist der Salzbildung noch fähig, die Salze werden aber schon durch viel Wasser zersetzt. Von siedender Natronlauge wird die Base nur äusserst langsam angegriffen. Die Formel ist



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	57.83	57.74
Wasserstoff	6.02	6.09

Das aus dem Xylidin dargestellte Nitroxylidin ist verschieden von zwei isomeren Nitroxylidinen, welche beide durch partielle Amidirung von Dinitroxyliden erhalten wurden, das eine bei 123° schmelzende einerseits von Luhmann¹⁾, andererseits von Fittig, Ahrens und Mattheides²⁾ aus einem bei 93° schmelzenden dinitrirten Steinkohlenxylol, das andere bei 96° schmelzende, von den drei letztgenannten Forschern aus einem bei 123.5° schmelzenden Dinitroderivat des synthetisch erhaltenen Dimethylbenzols dargestellt.

Xylendiamin (Diamidoxylo), Vermischt man Nitroxylidin mit einem Ueberschusse metallischen Zinns und übergiesst die Mischung nach und nach mit Salzsäure, so erfolgt eine stürmische Reaction, die man durch Abkühlen mässigen muss. Sobald die Einwirkung nachgelassen hat, erwärmt man, um den Process zu Ende zu führen. Die von dem unangegriffenen Zinn abgegossene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade von dem Ueberschusse von Salzsäure befreit und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die entzante Lösung wird dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und mit Alkali versetzt, wodurch das Diamin in feinen glänzenden Blättchen ausgeschieden wird. Es bleibt eine nicht unerhebliche Menge im Wasser gelöst, so dass es sich empfiehlt, die alkalische Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, in welchen das Diamin leicht löslich ist, kann es vollkommen rein erhalten werden. Es stellt dann glänzende Blättchen oder feine, weisse Nadeln dar, welche bei 74—75° schmelzen. In trockner Luft halten sich diese unverändert; in feuchter bräunen sie sich, aber lange nicht so schnell, wie die entsprechenden Derivate der Phenyl- und Toluylreihe. Das Diamin ist eine schwach alkalisch reagirende Base, welche krystallisirbare Salze bildet. Das salzsaure Salz namentlich ist gut krystallisirt; weniger leicht ist das Platinsalz in guten Krystallen zu erhalten. Die Analysen entsprechen genau der Formel:



Theorie		Versuch	
		I.	II.
C ₈	96	70.51	70.41
H ₁₃	12	8.81	9.12
N ₂	28	—	—
	136	100.00	

Das Diamidoxylo wurde zumal in der Hoffnung dargestellt daraus einen chinonartigen Körper zu gewinnen. Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass Phenylendiamin (die aus Anilin durch Nitrirung und Amidirung dargestellte Modification von dem Schmelzpunkt 140°

¹⁾ Luhmann; Ann. Chem. Pharm. CXLIV, 274.

²⁾ Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 15.

und dem Siedepunkt 252°) durch Oxydation mit Leichtigkeit in Chinon übergeht¹⁾. Oxydationsmittel wirken auch in der That mit Heftigkeit auf das Xylendiamin ein; es entstehen tief braunroth gefärbte Flüssigkeiten, allein es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob sich aus denselben ein Chinon isoliren lässt.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass ein anderes Diamidoxylole bereits bekannt ist; es wurde von Lubmann²⁾ und später genauer von Fittig, Ahrens und Mattheides³⁾ beschrieben. Man hat es durch vollständige Reduction aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylole erhalten. Durch seinen Schmelzpunkt (152°) ist es hinlänglich von dem aus dem Xylidin dargestellten Körper unterschieden.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche, die ich weiter fortzusetzen gedenke, hat mich Hr. Joseph Conen mit eben so grossem Eifer als Geschick unterstützt; ich bin demselben für seine werthvolle Hilfe zu bestem Danke verpflichtet.

343. A. W. Hofmann: Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. 6001.)

Im Laufe einer eingehenderen Untersuchung der isomeren Xylidine, deren Erstlingsergebnisse der Gesellschaft gleichzeitig vorliegen, mussten nacheinander die verschiedenen Reactionen studirt werden, mittelst deren sich diese Monamine entweder auf bekannte und, was ihre Stellung im Systeme anlangt, wohl erforschte Körper oder wenigstens auf Substanzen zurückführen liessen, welche man, von solchen bekannten Körpern ausgehend, auf einfachen Wegen erreichen konnte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten der Monamine zu Oxydationsmitteln einer erneuten Prüfung unterworfen.

Lässt man Kaliumpermanganat direct auf Anilin einwirken, so wird bekanntlich der Wasserstoff der Amidgruppe oxydirt und die Fragmente zweier Molecule treten zu Azobenzol zusammen. Aehnliches ist bei dem Toluidin beobachtet worden. Nach einigen vorläufigen Versuchen vollzieht sich auch bei dem Xylidin die Reaction in diesem Sinne. Wie aber, wenn man statt der Amine die acetylrten Derivate derselben zu oxydiren versuchte?

Es ist allbekannt, dass sich diese Verbindungen in erwünschter Weise chloriren, bromiren und nitriren lassen, während die Amine

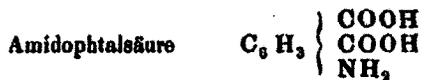
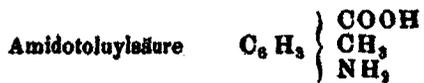
¹⁾ Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 639.

²⁾ Loc. cit. sup.

³⁾ Loc. cit. sup.

selbst, der Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure unterworfen, sehr tiefgreifende Veränderungen erleiden. War es nicht wahrscheinlich, dass die Acetylgruppe die Stabilität dieser Verbindungen auch unter dem Einflusse oxydirender Agentien erhöhen werde?

Je höher gegliedert ein Amin, um so mannichfacher die Reihe der Verbindungen, welche durch Oxydation entstehen kann. Bei der Oxydation des Acetylids liessen sich, je nachdem sich die Oxydation auf eine oder zwei Methylgruppen erstreckte, je nachdem die Acetylgruppe dem Oxydationsproducte verblieb oder während des Processes als Essigsäure austrat, folgende Säuren erwarten:

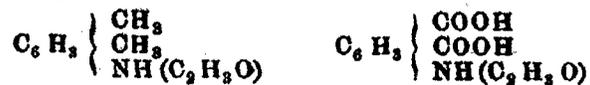


Aus dieser Reihe ist bisher allerdings nur ein Glied, die Acetamidophtalsäure, wirklich erhalten worden, allein die bereits beobachteten Erscheinungen deuten unzweideutig darauf hin, dass es sich nur darum handelt, die Arbeit in grösserem Maassstabe auszuführen, um auch zu den übrigen Gliedern zu gelangen.

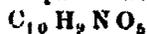
Zum Versuche diente das schon in einem früheren Aufsätze mehrfach erwähnte Acetylidid vom Schmelzpunkt 127—128°. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung dieses Körpers mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat, bis sich eine neu zugesetzte Portion erst nach einiger Zeit entfärbt, so giebt sich die Bildung einer Säure alsbald zu erkennen, wenn man zu der von dem Hyperoxyd abfiltrirten schwach alkalisch gewordenen Flüssigkeit Salzsäure setzt; augenblicklich scheidet sich eine weisse, krystallinische Masse aus, welche sich in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit Leichtigkeit wieder auflöst. Allein die so gewonnene Substanz scheint ein Gemisch verschiedener Säuren zu sein, wahrscheinlich — hierfür sprechen einige Verbrennungen — von Acetamidotoluylsäure und Acetamidophtalsäure. Es gelingt aber, eine Scheidung zu bewerkstelligen, wenn man nach der Oxydation die Lösung mit Kupferacetat versetzt; alsdann fällt ein unlösliches, hellblaues Kupfersalz, während die blaugefärbte Lösung ein anderes Salz enthält, dessen Säure durch die Einwirkung einer

Mineralsäure ausgeschieden wird. Suspendirt man das unlösliche Kupfersalz nach dem Waschen in Wasser und zerlegt es dann mit Schwefelwasserstoff, so scheiden sich aus der über dem Kupfersulfid stehenden Flüssigkeit Krystalle ab; eine weitere Menge erhält man durch Auskochen des Sulfids mit Alkohol.

Die so gewonnene Säure ist äusserst schwer löslich selbst in siedendem Wasser, sie ist leichter löslich in Alkohol. Aus einer siedenden Mischung beider lässt sie sich in schönen, kleinen, weissen Krystallen erhalten. Die Säure schmilzt leider nicht ohne Zersetzung — diese erfolgt zwischen 270 und 280° — so dass man auf dieses wichtige Kriterium der Reinheit verzichten musste. Das zur Analyse zu verwendende Präparat konnte daher nur durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Analyse ergab, dass sich die in Rede stehende Substanz einfach durch Oxydation der beiden in dem Xylidin vorhandenen Methylgruppen gebildet hatte; das in der Amidgruppe befindliche Acetyl war durch den Oxydationsprocess nicht verändert worden.



Die Formel der Acetamidophtalsäure



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	53.81	53.65	53.62	—
H ₉	9	4.04	4.50	4.26	—
N	14	6.27	—	—	6.42
O ₅	80	35.88	—	—	—
	223	100.00			

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Acetylgruppe aus dieser Säure zu entfernen, um eine Amidophtalsäure zu gewinnen. Die Säure lässt sich längere Zeit mit concentrirter Salzsäure kochen, ohne sich zu verändern. Schliesst man sie mit Salzsäure ein, so geht auch bei 120° noch keine Umsetzung vor sich. Bei höherer Temperatur, in der Nähe von 200°, erfolgt nun allerdings Zersetzung, allein nicht mehr in der erwünschten einfachen Form. Erheblicher Druck in den Röhren, von Kohlensäure herrührend, deutet eine tiefer gehende Um- bildung an. Das Product scheint eine Amidobenzoësäure zu sein; in einzelnen Fällen hatte sich sogar etwas Anilin gebildet. Man kann sich vorstellen, dass die in erster Instanz gebildete Amidophtalsäure sich unter Abspaltung eines oder zweier Molecul Kohlensäure weiter zersetzte. Ich habe mir vorgenommen später, wenn mir grössere Mengen der Acetamidophtalsäure — die Ausbeute ist gering, da offen-

bar erhebliche Mengen Acetylidid vollständig verbraucht werden -- zu Gebote stehen, diese Reaction noch einmal etwas eingehender zu studiren.

Auch der Versuch, das erste Oxydationsproduct des Acetylidids, die Acetamidotolylsäure und daraus die Amidotolylsäure zu gewinnen, hat bis jetzt nicht gelingen wollen. Versetzt man eine abgewogene Menge des Xylidids mit etwa der Hälfte von Permanganat, welche zur Erzeugung der Acetamidophtalsäure nöthig ist, so bleiben beträchtliche Mengen des Xylidids unangegriffen, und man erhält eine Säure, welche sich von der Acetamidophtalsäure wesentlich, zumal durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, unterscheidet. Ich halte diesen Körper für die gesuchte Acetamidotolylsäure; die Reindarstellung ist aber wesentlich durch den Umstand erschwert, dass auch diese Säure keinen Schmelzpunkt zeigt. Zur näheren Feststellung der Natur dieses Oxydationsproductes sind daher noch weitere Versuche nöthig.

Die Lückenhaftigkeit dieser Resultate ist Veranlassung gewesen, die Reaction, um die es sich hier handelt, unter einfacheren Bedingungen zu wiederholen. Oxydirte sich das Acetylidid in ähnlicher Weise, so musste eine Acetamidobenzoëssäure entstehen, aus welcher man eine bekannte Amidobenzoëssäure zu erhalten hoffen durfte. Dies hat sich denn auch bestätigt. Behandelt man das Oxydationsproduct des Acetparatoluidids (Schmelzpunkt 145°) mit Kupferacetat, so gewinnt man aus dem Kupferniederschlag mittelst Schwefelwasserstoff eine in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Säure, welche in schönen Nadeln krystallisirt. Diese bei ungefähr 250°, allerdings unter partialer Zersetzung, schmelzende Säure ist in der That Acetamidobenzoëssäure, entstanden durch Oxydation der Methylgruppe in dem Toluidin.



Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	60.34	60.20	60.51
H ₉	9	5.03	5.47	5.10
N	14	7.82	—	—
O ₂	48	26.81	—	—
	179	100.00.		

Das Ammoniumsalz der Säure liefert mit Silberacetat einen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser ziemlich löslich ist. Aus siedendem Wasser wurden feine, oft zolllange Nadeln erhalten.

Der Formel



entsprechen:

	Theorie	Versuch
Silber	37.76	37.75.

Die Acetamidobenzoesäure ist isomer mit der Hippursäure; noch näher steht sie der von Forster¹⁾ entdeckten Acetometamidobenzoesäure, welche sich bei der Behandlung von metamidobenzoesaurem Zink mit Chloracetyl bildet.

Die aus dem Acetolnidd durch Oxydation dargestellte Säure begiebt sich der Acetgruppe viel leichter als das entsprechende Derivat des Acetylids. Man braucht in der That nur einige Zeit mit Salzsäure zu kochen, um salzsaure Paramidobenzoesäure zu erhalten. Die aus der salzsauren Verbindung gewonnene Paramidobenzoesäure zeigte den bekannten Schmelzpunkt 186–187°.

Die Möglichkeit, die acetylierten Derivate der aromatischen Basen durch Kaliumpermanganat in entsprechende Amidosäuren überzuführen, dürfte für die Untersuchung der höheren Homologen des Anilins und zumal auch für andere organische Basen von einigem Interesse werden. Schon heute will ich anführen, dass sich auch das Acetderivat des Mesidins mit Leichtigkeit durch Kaliumpermanganat oxydiren lässt. Was hier zu erwarten steht, ist durch die Theorie unzweifelhaft angedeutet.

Eine Schwierigkeit, welche der Oxydation mit Kaliumpermanganat anhaftet ist diese, dass in der Regel eine erhebliche Menge der Substanzen vollständig verbrannt wird, so dass man verhältnissmässig geringe Ausbeuten erhält.

Schliesslich mag hier noch darauf hingewiesen werden, dass andere als Acetyl-derivate der Amine von dem Kaliumpermanganat ebenfalls mit Leichtigkeit angegriffen werden. Die HH. Scheele und Townsend Austen haben im hiesigen Laboratorium bereits ähnliche Versuche mit dem Aethenyltoluylendiamin des Hrn. Hobrecker, Hr. Michael mit dem Phtalsäure-Derivate des Toluidins angestellt; ich selber beschäftige mich mit der Oxydation von Sulfoharnstoffen und Senfölen. Schon jetzt lässt sich mittheilen, dass sich in diesen Reactionen zahlreiche neue Verbindungen bilden, deren Studium indessen noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gekommen ist.

Auch bei den in dieser Note beschriebenen Versuchen habe ich mich der sehr dankenwerthen Hilfe des Hrn. Joseph Conen zu erfreuen gehabt.

¹⁾ Forster, Chem. Soc. Qu. J. XIII, 295.

344. A. W. Hofmann: Bemerkungen über Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCII.)

Vor mehreren Jahren habe ich ein Verfahren beschrieben¹⁾, die Dichtigkeit von Dämpfen unter stark vermindertem Luftdruck zu ermitteln, welches seitdem nicht nur im hiesigen Laboratorium vielfach benutzt worden ist, sondern auch bei den Fachgenossen im Allgemeinen mehrfach Aufnahme gefunden hat.

Es scheint daher von Interesse, einige Erfahrungen mitzuthellen, welche eine Vereinfachung des Apparates gestatten und seine Handhabung erleichtern.

Ausführung der Versuche in nichtgraduirten Röhren. Früher wurde der Versuch ausschliesslich in graduirten und calibrirten Röhren vorgenommen. Solche Röhren sind aber einerseits kostspielig, andererseits weiss man, dass Glasgefässe, auf welchen eine Theilung eingestzt oder eingeritzt ist, bei Temperaturveränderungen viel leichter springen, als Gefässe mit unversehrter Glasoberfläche. Ueberdies ist man, was Graduirung und Calibrirung anlangt, auf die Präcision der Verfertiger hingewiesen, welche man jedenfalls zu controlliren hat. Man kann aber auch, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, statt der graduirten eine gewöhnliche, möglichst cylindrische Glasröhre nehmen, deren eines Ende man vor der Lampe zugeschmolzen hat. Sobald die Quecksilbersäule während des Versuches stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf diese Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuches einnahm. Um dieses Volum in Cubikcentimeter zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen, und das so erhaltene Quecksilber-Volum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wiegen; der Quotient des Gewichts in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Cubikcentimetern. Man kann auf diese Weise das Volum mit hinreichender Schärfe bestimmen.

Beobachtung der Drucksäule bei einer einheitlichen Temperatur. Als ich mich zuerst mit der Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere beschäftigte, pflegte ich das Barometer mit einem langen Glasmantel zu umgeben, so dass nahezu die ganze Säule im Dampfe des Wassers, Anilins etc. stand. Ein kleiner Theil blieb aber doch von Luft umspült. Man hatte daher, um eine Säule von der einheitlichen Temperatur 0° zu erhalten, den dampfumhüllten grösseren

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 198.

Theil der Säule von T° (Temperatur der Dampfbades), und den von Luft umspülten kleineren Theil der Säule von t° (Temperatur der Luft) auf 0° zu reduciren. Man beging aber hierbei offenbar einen Fehler, da eine scharfe Abgrenzung der Temperaturen an der Stelle, an welcher der Kork den Mantel schliesst, nicht vorhanden ist, vielmehr ein allmälliger Uebergang von t° zu T° stattfindet. Dieser Fehler ist bei niedrigen Temperaturen ohne allen Einfluss, bei höheren Temperaturen kann er mehr ins Gewicht fallen, obwohl auch hier die Ergebnisse des Versuchs nur wenig beeinträchtigt werden. Hr. Wichelhaus¹⁾ hat diesen Fehler dadurch elimiirt, dass er statt des Gefässbarometers, das ich anwende, ein Heberbarometer wählt. Zu dem Ende ist in den unteren Theil des Apparats ein kleines heberförmig gebogenes Glasrohr eingeschliffen, welches nachdem man das Fläschchen eingebracht hat, unter Quecksilber eingesetzt wird. Das auf diese Weise zu Stande gekommene Heberbarometer wird alsdann seiner ganzen Länge nach von einer Dampfhülle umgeben; die ganze Drucksäule hat bei dem so disponirten Apparate allerdings die einheitliche Temperatur T° . Wenn dies ein erheblicher Vortheil ist, so lassen sich andererseits mehrfache Nachtheile nicht verkennen. Das Heberbarometer mit dem eingeschliffenen Glasrohr ist minder einfach und daher kostspieliger und zerbrechlicher als das Gefässbarometer. Bei gleicher Länge beider Apparate ist das Vacuum des Heberbarometers, um die Länge der Sperrsäule im Heber, kürzer; dagegen wird die Höhe des Mantels sehr erheblich vermehrt und naturgemäss eine grössere Menge Dampf verbraucht um eine constante Temperatur zu erzeugen. Ein anderer Uebelstand, welcher dem Heberbarometer anhaftet, ist der, dass es stets nur einen Versuch anzustellen erlaubt. Bei Anwendung des Gefässbarometers kann man zunächst die Dampfdichte bei der Temperatur des siedenden Wassers beobachten, alsdann einen Strom von Anilindampf einleiten und die Dampfdichte zum zweiten Male bei den Siedepunkt des Anilins u. s. w. ermitteln. Oder aber man will denselben Versuch zwei oder mehrmal wiederholen, so bietet sich kein Hinderniss. Diese Form des Experimentirens ist bei Anwendung des Heberbarometers nicht statthaft, da beim Erkalten des Apparates die Luft in das Vacuum eintritt.

Ich habe versucht, eine Quecksilbersäule von einheitlicher Temperatur auf andere Weise auch für das Gefässbarometer zu erhalten. Zu dem Ende wurde ein hinreichend langer Glasmantel, so über das Barometer gestülpt, dass der untere Rand desselben in die Quecksilberwanne tauchte. In einer Entfernung von 2—3 Cm. von dem Quecksilberspiegel war ein Röhrchen angeschmolzen, durch welches der

¹⁾ Wichelhaus, diese Berichte III, 166.

überschüssige Dampf entweichen, und die im unteren Theile des Apparates condensirte Flüssigkeit abfließen konnte.

Es gelingt aber, denselben Vortheil noch auf eine ungleich einfachere Art zu erreichen. Zu dem Ende steht das Barometer auf einer dicken, auf dem Boden der Wanne liegenden Kautschukplatte, welche auf einer Eisenscheibe mit über den Spiegel des Quecksilbers hervorragendem Griff angekittet ist. Auf der einen Seite des Kautschuks ist eine Rinne eingeschnitten, durch welche das Quecksilber in der Röhre frei mit dem Quecksilber der Wanne communicirt. Wenn der Dampf durch den Mantel streicht, welcher jetzt nur etwa 40^{cm} länger als das Vacuum zu sein braucht, so fließt das verdrängte Metall durch die Rinne in die Wanne. Sobald die Quecksilbersäule in dem Barometer stationär geworden ist, verschiebt man die Kautschukplatte so, dass sich die Mündung des Rohrs durch die Unterlage schliesst, wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem in der Wanne vollständig getrennt wird. Diese Verschiebung geschieht mit Hilfe des über den Spiegel der Wanne hervorragenden Griffs der Eisenscheibe, auf welcher die Kautschukplatte befestigt ist, da sich durch Eintauchen der Finger der Spiegel des Quecksilbers in der Wanne, und mithin auch der Stand des Metalls in der Röhre erhöhen würde. Nachdem man zur Bestimmung des Volums das Kathetometer eingestellt hat, lässt man den Apparat erkalten und beobachtet nun nach Verlauf einer Stunde die Höhe der eingeschlossenen Quecksilbersäule von der gleichförmigen Lufttemperatur t° , welche man dann ohne Weiteres auf 0° reduciren kann.

Vereinfachung des Apparates für die Erzeugung des die Barometerleere umspülenden Dampfstromes. Arbeitet man bei der Temperatur der umgebenden Luft, — die Dampfdichte vieler unter 100° siedender Substanzen kann in der That bei gewöhnlicher Temperatur genommen werden, — oder aber bei der Temperatur des siedenden Wassers, — eine grosse Anzahl der Körper, welche unter 150° siedend, kann auf diese Weise untersucht werden, — so lässt der Apparat, wie ich ihn ursprünglich beschrieben habe, kaum etwas zu wünschen übrig.

Wendet man aber höhere Temperaturen an, so ist es zweckmässig, den Apparat zu modificiren. Früher liess ich den Dampf des Anilins am oberen Ende einströmen, um ihn unten, schon theilweise verdichtet in eine Kühlvorrichtung treten zu lassen, welche die Wiedergewinnung des Anilins gestattet. Man bedarf aber immer schon eine erhebliche Menge Anilin, um so eine ganz constante Temperatur zu erhalten. Die Kupferretorte, welche ich bisher angewendet habe, faast etwa ein Liter Anilin, welches allerdings in der Regel nicht vollständig verdampft zu werden braucht. Das Anilin ist eine leicht und zu mässigem Preise beschaffbare Flüssigkeit, welche

aber doch, um sie von constantem Siedepunkt zu erhalten, einer fractionirten Destillation unterworfen werden muss. Schon schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Dämpfe höher siedender Flüssigkeiten, z. B. des Toluidins und Xylidins oder des Benzoesäure-Methyl-, Aethyl- oder Amyläthers benutzen will. Für diesen Fall ist es wünschenswerth, den Apparat so umzugestalten, dass man mit einer kleineren Menge Materials ausreicht.

Dies gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man den Dampf von unten in den Mantel treten lässt und Sorge trägt, dass die sich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfließt. Zu dem Ende sind die Korke sowohl des Siedekolbens als auch des Glasmantels doppelt durchbohrt und von den beiden, die Verbindung herstellenden, Glasröhren beginnt die eine, für die Zufuhr des Dampfes bestimmte; unter dem Kork des Kolbens und endigt 4 – 5^{cm} über dem Kork des Mantels, während die zweite, für den Rückfluss der Flüssigkeit bestimmte, gerade über dem Kork des Mantels beginnt und bis nahe auf den Boden des Kolbens herabreicht. Bei dieser Disposition des Apparates sind 100 bis 150^{ccm} Flüssigkeit hinreichend. Wenn man einen Mantel wählt, der etwa 40^{cm} über die Kuppe des Barometers emporragt, so wird in dem oberen Theile alle Flüssigkeit verdichtet; und man erhält, ob man mit Anilin, Aethylbenzoat oder Amylbenzoat arbeite, im Laufe von 20 – 25 Minuten eine vollkommen constante Temperatur.

Hat man derartige Bestimmungen des Oefteren auszuführen, so empfiehlt es sich, einen kupfernen Siedekolben anzuwenden und auch die Verbindung mit dem Mantel in Metall herzustellen. Zu dem Ende ist das Barometerrohr von einer 12 bis 15[°] hohen Kupferhülse umfassen, deren oberer Theil, in welchen der Mantel einpasst, etwa 4.5[°] weit ist, während der untere, in welchem das Barometer mit einem Kork befestigt ist, eine Weite von 3.5[°] hat. In die Cylinderwand der Hülse sind die beiden Röhren eingelöthet, welche die Verbindung zwischen dem Mantel und dem Siedekolben herstellen. Das untere Ende dieser Röhren durchsetzt eine Kupferscheibe, welche mit Ueberfangschrauben auf die Flansche des Kupferkolbens aufgedrückt wird. Die Dichtung geschieht mit Pappe, welche, so oft der Apparat geöffnet wird, erneuert werden muss. Die Metallvorrichtung bietet überdies den Vortheil, dass man den Apparat, ehe man ihm die extreme Temperatur giebt, bequem vorwärmen kann. Zu dem Ende sitzt in der Röhre, welche den Dampf einführt, ein Hahn, den man beim Anheizen des Siedekolbens schließt. Die Folge ist, dass die erwärmte Flüssigkeit durch die mit der Erwärmung vermehrte Spannkraft der in dem oberen Theil des Kolbens befindlichen Luft in den Raum zwischen Barometer und Glasmantel gehoben wird. Ist der Apparat auf eine dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahe Temperatur ge-

bracht, so öffnet man den Hahn, wodurch die Flüssigkeit in den Kolben zurückfließt und nun alsbald die Dampfbildung beginnt.

Es ist in der That bemerkenswerth, wie leicht man auf diese Weise eine Stunden lang constante Temperatur hervorzubringen im Stande ist. Der Gedanke liegt nahe, nach diesem Princip, *mutatis mutandis*, constante Digestionsbäder für hohe Temperaturen zu construiren.

Die beschriebene Modification des Apparates bietet nicht nur eine erwünschte Vereinfachung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung in der barometrischen Leere, sondern wird auch die Anwendung dieses Verfahrens in einer grossen Anzahl von Fällen gestatten, in denen man bisher von demselben Abstand nahm, zumal also für die Erforschung von Substanzen, die erst bei sehr hoher Temperatur sieden.

Eine gewisse Schwierigkeit wird hier stets die schnell wachsende Spannkraft des Quecksilberdampfes bieten; diese Spannkraften sind aber aus Regnault's berühmter Tabelle bekannt, und lassen sich überdiess für die wenigen Temperaturen, bei denen man wird arbeiten wollen, leicht nochmals bestimmen. Die Frage bis zu welchen Temperaturen die Methode anwendbar ist, erheischt indessen weitere Experimentaluntersuchungen. Ich will aber schon heute bemerken, dass sich die Dampfdichte der Benzoesäure (Siedepunkt 250°) im Dampf des Aethylbenzoats (Siedepunkt 212°) mit hinreichender Genauigkeit nehmen lässt.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, der Sorgfalt und Geschicklichkeit zu gedenken, mit welcher ich von Hrn. Jos. Bendix, Assistenten am hiesigen Laboratorium, bei Ausführung dieser Versuche unterstützt worden bin.

346. Leonard Philips: Notiz über eine dem Caffein homologe Base.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CUCIII.)

Bekanntlich hat Strecker die schöne Beobachtung gemacht, dass sich das Theobromin durch Behandlung seiner Silberverbindung mit Jodmethyl in Caffein verwandelt. Es ist auffallend, dass man bisher nicht versucht hat, durch Substitution von Jodäthyl, Jodpropyl, Jodamyl, die Homologen des Caffeins hervorzubringen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann hab' ich den Versuch in der Aethylreihe ausgeführt.

Theobromin, welches ich theils aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen, theils selbst dargestellt hatte, wurde genau wie dies Strecker

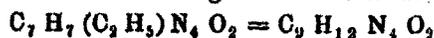
angiebt, in die Silberverbindung verwandelt, deren Reinheit zunächst durch die Analyse festgestellt wurde. Die Formel:



verlangt

	Theorie	Versuch
Silber	37.6	37.4

Das reine Theobrominsilber wurde dann mit der theoretischen Menge trocknen Jodäthyls in einer geschlossenen Röhre 24 Stunden lang auf 100° erhitst, nach Verlauf welcher Zeit, wie dies schon die gelbe Farbe andeutete, reichliche Mengen von Jodsilber gebildet worden waren. Beim Öffnen der Glasröhre liess sich kein Druck wahrnehmen. Das gebildete Jodsilber wurde nun mit Alkohol ausgezogen, aus der Lösung schieden sich beim langsamen Verdampfen prismatische Krystalle ab, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Behufs der Reinigung wurden die Krystalle in heissem Wasser gelöst und die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt. Aus der heissen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine, gefärbte Krystalle aus, welche bei der Analyse in der That nahezu die Zusammensetzung der erwarteten Base ergaben.



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	51.9	51.1
Wasserstoff	5.7	5.9

Dass hier, obwohl der Kohlenstoff bei der Analyse etwas zu niedrig ausgefallen war, in der That das äthylirte Theobromin vorlag, ergab sich überdies durch die Analyse des Silbersalzes. Die wässrige Lösung des neuen Körpers lieferte mit Silbernitrat einen Niederschlag, in seinen Eigenschaften der entsprechenden Theobrominverbindung ähnlich, welcher bei 120° getrocknet, analysirt wurde.

Die Formel



verlangt

	Theorie	Versuch
Silber	34.5	34.2

Das äthylirte Theobromin ist eine schwache Base. Es löst sich in Säuren auf und wird durch Ammoniak aus den Lösungen wieder niedergeschlagen. Sowohl mit Salzsäure, als auch mit Salpetersäure bildet es krystallisirbare Verbindungen, die ich aber leider, weil mir nicht hinreichende Mengen dieser Salze zur Verfügung standen, nicht analysiren konnte.

Das Aethyltheobromin sublimirt unzersetzt; sein Schmelzpunkt liegt über 270°. Die bekannte Reaction des Caffeins, — Bildung eines

bräunlichen Fleckes beim Verdampfen seiner Lösung mit Chlorwasser, und Löslichkeit dieses Fleckes in Ammoniak mit roseurother Farbe — wird auch bei dem Aethyltheobromin beobachtet.

Correspondenzen.

346. G. Wagner aus St. Petersburg, den 24. Juli 1876.
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
6/18. Mai 1876.

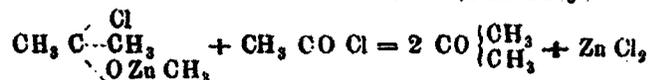
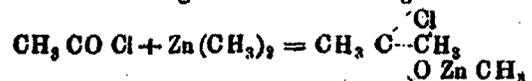
Hr. P. Latschinoff verliest eine Abhandlung von W. E. Walitzky über die chemische Natur und Derivate des Gehirncholesterins. Dem Autor ist es nicht gelungen, das Cholesterinchlorid ($C_{26}H_{43}Cl$) beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen, noch essigsauren Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterinacetat von Berthelot überzuführen. Das Chlorid blieb dabei entweder unverändert, oder verlor Cl und lieferte ein in Aether leicht lösliches Harz. Ebenso verhält es sich gegen Alkalien, schwefligsaures Natron, Kaliumcyanat, CNK , $(CN)_2$, Hg und $CNAg$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Natriumäthylat entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$, welcher in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt, in Aether und etwas in Alkohol löslich ist und gegen 80° schmilzt. Weingeistiges Ammoniak lieferte mit $C_{26}H_{43}Cl$, statt u. s. erwarteten Amins, ein in Aether lösliches Harz und eine in Nadeln krystallisirnde Substanz von der Zusammensetzung $(C_{26}H_{42})_2 HCl$. Das Chlorid kann weder durch Jodkalium, noch durch Jodaluminium in das correspondirende Jodür übergeführt werden und wird durch siedendes Anilin nicht sichtbar verändert. Natriumamalgam reducirt es in kochendem Alkohol zu $C_{26}H_{41}$; dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol und Aether in schönen, grossen, zugespitzten Pyramiden und schmilzt gegen 90° . Wässrige Jodwasserstoffsäure (1.5), wie auch P mit J , verwandelt Cholesterin in ein durchsichtiges Harz; dasselbe ist gut in Aether löslich, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt und trocknet zu einem Pulver (Schmp. 68°) ein, welches, wie es die Analysen darthun, den unreinen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ repräsentirt. Bei der Einwirkung von Na auf eine Lösung des Cholesterins im Petroleum oder auf geschmolzenes Cholesterin entweicht kein Wasserstoff, was den Beobachtungen Lindenmeyer's widerspricht. Diese Eigen-

schaften des Cholesterins und seines Chlorids weisen, nach der Ansicht des Autors, auf eine Analogie desselben mit den entsprechenden Derivaten der Terpene hin. —

Hr. P. Latschinoff theilt mit, es bilde sich bei der Oxydation des Cholesterins mit übermangansaurem Kali als Hauptprodukt die Säure $C_{26}H_{42}O_7$, welche nur mit den Alkalimetallen lösliche Salze giebt. Die übrigen Salze sind in Wasser, Alkohol und Aether nicht, wohl aber in Benzol löslich. Die Salze sind amorph. —

Die HH. Mendelejeff und N. Kajander haben den Ausdehnungskoeffizienten von Gasen verschiedener Dichte bei gewöhnlichem Drucke und nach der früheren Verfahrungsweise (diese Ber. XIII, 1681) bestimmt. Die aus den Daten von Regnault bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten bei constantem Volum wahrnehmbare Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten eines Gases von seinem Molekulargewicht wiederholt sich auch hier. Gase von gleichen Molekulargewichten haben denselben Ausdehnungskoeffizienten. Mit der Vergrößerung des Molekulargewichts steigert sich zugleich der Ausdehnungskoeffizient der Gase H_2 , CO , N_2 , der Luft, CO_2 , N_2O und SO_2 , deren Molekulargewichte zwischen 2 und 64 variiren. Experimente mit HBr und SiF_4 können, wegen beobachteter chemischer Veränderungen, nicht für befriedigende betrachtet werden.

Hr. D. Pawlow berichtet über die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Säurechloride. Seine Versuche bestätigen die von A. Saytzeff und mir gegebene Erklärung dieser Reaction. Zur Darstellung tertiärer Alkohole sind 2 Mol. zinkorganischer Verbindung auf je ein Säurechloridmolekül zu nehmen; die Ausbeute an Trimethylcarbinol ist jedoch dieselbe wenn 2 oder 1.5 Moleküle $Zn(CH_3)_2$ auf CH_3COCl einwirken. Durch aufeinanderfolgende Einwirkung zuerst von Zinkmethyl und sodann Zinkaethyl auf Chlorbutyryl wurde $(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)(COH)$ mit dem Siedep. $135-138^\circ$ dargestellt. Das aus diesem Alkohol abgeschiedene Heptylen siedet zwischen $90-95^\circ$. Methyläthylisopropylcarbinol, auf analoge Weise erhalten, siedet bei $124-127^\circ$ und liefert ein Heptylen mit dem Siedep. $75-80$. Die unter den Produkten dieser Reaction auftretenden Ketoncondensationsprodukte entstehen durch Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Ketone, welche ihrerseits aus 2 Mol. Acidoxyhaloid und 1 Mol. zinkorganischer Verbindung nach den Gleichungen



gebildet werden. Hr. Pawlow hat, indem er $Zn(CH_3)_2$, oder Zn

$(C_2 H_5)_2$ auf Aceton einwirken liess, aus dem Gemische der Condensationsprodukte Mesityloxyd und ebenso aus den Reactionsprodukten des Chlorpropionyls auf $Zn (CH_3)_2$ das Oxyd $C_8 H_{14} O$ (Siedep. 167—168°) isolirt. Das von dem Autor hergestellte Aethylisopropylketon siedet bei 117—119° und wird zu Aceton und Propionsäure oxydirt. —

Hr. D. Djakonow schlägt vor bei der Reduction der Säurechloride zu Alkoholen, nach dem Verfahren von A. Saytzeff, das Natriumamalgam durch Na zu ersetzen. Diese Darstellungsweise liefert gegen 20 pCt. normalen Butylalkohol, während mit Na Hg nur 12 pCt. erhalten werden. —

Hr. S. Prschibiteck hat aus dem Propylaldehyd mittelst CNH und ClH α Oxybuttersäure $(CH_3 CH_2 CH . OH CO OH)$ dargestellt. Diese Entstehungsweise bestätigt die bereits von W. Markownikoff festgestellte Structur dieser Säure.

Hr. V. Hemilian berichtet über Resultate der von ihm in Gemeinschaft mit den HH. D. Mendelejeff und S. Bogusky angestellten Versuche, die Zusammendrückung von Gasen bei geringen Drucken betreffend. Diese Experimente führen zu dem Schlusse, dass, bei einer Druckänderung von 2200 mm. bis 20 mm., für die Luft, CO_2 und SO_2 sowohl positive wie negative, für den Wasserstoff dagegen nur positive Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze existiren. Es wurden negative Abweichungen, d. h. eine grössere Zusammendrückung, als dem Gesetze von Mariotte entspräche, für die Luft CO_2 und SO_2 unter Drucken über 1 Atm. und positive für die Luft zwischen 20 und 650 mm., für CO_2 zwischen 20 und 180 mm. und für SO_2 von 20 bis 60 mm. beobachtet. —

Hr. G. Lawrinowitsch theilt mit, dass das Pinacolin $(C_8 H_{16} O)$ welches aus dem, durch Reduction von Methyläthylketon dargestellten Pinakon $C_8 H_{18} O_2$ erhalten wurde, bei der Oxydation in Dimethyl-essigsäure $(CH_3)_2 (C_4 H_8) CO OH$ und Essigsäure zerfällt. —

Hr. N. Menschutkin verliest eine Abhandlung von J. Ponomareff über einige Derivate Persulfocyan, welche bereits mehrfach in den Pariser Correspondenzen (diese Berichte VII. und VIII.) erwähnt wurden.

Hr. A. Butlerow berichtet für Hrn. W. Markownikoff über Bestimmung von Thein im Thee. Da die bis jetzt benutzten Verfahrungsweisen ungenügende Resultate liefern, theils weil sie die Eigenschaften der Verbindungen, in denen das Thein im Theeblatt enthalten ist, unbeachtet lassen, theils weil sie unbequem sind, schlägt der Autor folgende Methode vor: 15 Gr. gepulverten Thees werden mit 500 Cbcm. Wasser übergossen und sodann, unter Zugabe von 15 Gr. gebrannter Magnesia, zu je 5 Gr. auf einmal gekocht. Als

danu wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat unter Hinzusetzen von wenig Magnesia und Sand, bis zum Trocknen eingedampft. Das Thein wird aus dem Rückstande durch heisses Benzol (in einem besonderen Apparate) extrahirt, letzteres aus einem Wasserbade abdestillirt und, nachdem jede Spur desselben durch saches Einblasen (mittels eines Blasebalgs) von Luft in den Kolben entfernt ist, das Thein gewogen. Nach der Meinung des Verfassers wird die nicht ganz vollkommene Genauigkeit dieses Verfahrens durch das mögliche Verflüchtigen einer geringen Quantität des Theins mit den Benzoldämpfen bedingt. Aus seinen Experimenten geht hervor, dass die Quantität unorganischer Bestandtheile, welche als Asche zurückbleiben, mit zunehmenden Werthe des Theins abnimmt (6.09 pCt. bis 5.66 pCt.). Da aber die höheren Sorten des Thees aus jüngeren Blättern, als die niedrigen bereitet werden, so ist folglich in dem jungen Blatte verhältnissmässig mehr Thein, als in dem alten enthalten. Hr. Markownikoff ist übrigens der Ansicht, dass der Werth des Thees nicht durch die Quantität des Theins, sondern durch Gerbsäure, aetherisches Oel und andere Bestandtheile bedingt wird. —

Hr. A. Butlerow verliest für Hrn. W. Markownikoff eine vorläufige Notiz über normale Pyroweinsäure (diese Ber. IX, 787). —

Hr. K. Lissenko bespricht die Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser. Der Verfasser ist der Meinung, Jodphosphonium bilde sich durch Einwirkung von JH auf unterphosphorige Säure, welche ihrerseits bei der Reaction des Wassers auf Jodphosphor entsteht und unterstützt diese Ansicht durch folgende Versuche. Durch Sättigen geschmolzener unterphosphoriger Säure, unter Abkühlen mit JH bis die Absorption aufhört, erhält man ein Produkt, welches beim Erwärmen im Kohlensäurestrom das von selbst nicht entzündliche PH_3 , PH_4J und HJ abscheidet, während Phosphorsäure zurückbleibt. Löst man 1 Theil P und 2 Theile J (dieses Verhältniss entspricht annähernd der Formel P_4J_2) in Schwefelwasserstoff und destillirt die Flüssigkeit ab, so bleibt eine rothe Masse zurück, welche keine bestimmte chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vorstellt. Uebergiesst man sie mit viel Wasser, so wird an der Flüssigkeit der Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen und es tritt in ihr anfangs nur unterphosphorige Säure (reducirt CuSO_4), später aber, nach langem Stehen auch Phosphorsäure auf. Was endlich den orangerothen Rückstand, welcher bei der Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor erhalten wird, anbetrifft, so nähert er sich in seinen Eigenschaften dem gelben, starren Wasserstoffphosphor, denn 1) er entwickelt beim Erwärmen im Kohlensäurestrom, sogar bei 70° , ein Gas, welches Ag

aus angesäuerten AgNO_3 reducirt, 2) löst sich, beinahe ohne Rückstand beim Erwärmen in KHO und 3) entzündet sich mit rauchender Salpetersäure. —

347. E. Gnehm, aus Zürich, am 8. August 1876.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 19. Juni
bis 17. Juli.

Hr. E. Schütze theilte aus einer Untersuchung über die Keimung der Lupinensamen, welche er in Verbindung mit Hrn. W. Umlauf und Hrn. A. Ulrich ausgeführt hat und bei welcher die während der Keimung in den Samen vorgehenden Stoffmetamorphosen vermittelst der quantitativen Analyse möglichst weit verfolgt wurden, Einiges über die Zersetzung der in den Samen enthaltenen Eiweissstoffe mit. Von den 45 pCt. Eiweiss (Conglutin und Albumin), welche in den ungekeimten Samen sich fanden, waren nach 15tägiger Keimung bei Lichtabschluss nur noch 8 pCt. übrig; 37 pCt. waren also zersetzt worden. Unter den stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukten war Asparagin das hauptsächlichste; mehr als 60 pCt. vom Stickstoff der zersetzten Eiweissstoffe gingen in das gebildete Asparagin über und der Gehalt der Keimpflanzen-Trockensubstanz an diesem Stoff stieg schliesslich bis auf 25 pCt. Neben Asparagin bildeten sich in geringerer Menge noch andere Amide, deren Isolirung aber bis jetzt nicht gelang. Ammoniak entstand während der Keimung nur in ganz geringer Menge. Der Schwefel der zersetzten Eiweisssubstanzen schien in Schwefelsäure überzugehen. Denn der Gehalt der Keimlinge an Sulfaten vermehrte sich mit dem Fortschreiten der Keimung in sehr bedeutendem Masse und die Menge der gebildeten Schwefelsäure entsprach annähernd derjenigen Quantität, welche aus dem Schwefel des zersetzten Eiweisses entstehen konnte. Eine Abspaltung stickstofffreier Substanzen aus den zersetzten Eiweissstoffen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ed. Schaer wies unter kurzer Erläuterung eine bei Aufbewahrung im diffusen Tageslichte allmählig stark fluorescirend gewordene Flüssigkeit vor. Dieselbe stellt eine ziemlich concentrirte Lösung von Chinidinsulfat (nach Pasteur) oder Conchiainsulfat (nach Hesse) in Chloroform dar, welche vor einiger Zeit behufs Controlle der Löslichkeitsverhältnisse einiger Chinaalkaloide bereitet worden war und darauf hin während einiger Monate sich selbst überlassen blieb. Die Fluorescenz der Lösung ist grün und von sehr ähnlicher Färbung und Intensität, wie diejenige gewisser Urausatzlösungen; zudem steht die, möglicherweise durch gewisse minimale Beimengungen des anscheinend reinen Chloroforms eingeleitete Bildung einer stark

grünfluorescirenden Substanz aus Chinidin in eigenthümlichem Gegensatz zu der bekannten prächtig-blauen Fluorescenz, welche Chinin und Chinidin z. B. in verdünnter, saurer, schwefelsaurer Lösung, nicht aber in Chloroform zeigen. — Es dürfte demnach weitere Beachtung und Mittheilung analoger Fälle nicht unerwünscht sein. —

Hr. Lunge berichtet über die Verzögerung von chemischen Reactionen durch indifferente Substanzen.

Die meisten Versuche werden mit einer Mischung gleicher Volume rauchender Salzsäure und syrupdicken Glycerins (a) unternommen, welche mit einer ebenso viel HCl enthaltenden Mischung von Wasser und Säure (b) verglichen wurde. Das Gemisch a wirkt auf mit Ultramarin stark gebläutes Papier erst nach 45 Secunden und bleicht es erst nach 3 Minuten ans, während das Gemisch b schon nach 10 Secunden anfängt zu wirken und in 35 Secunden das Papier völlig entfärbt hat. Zink und Eisen werden von dem Gemisch a viel langsamer angegriffen als von b; es dauerte z. B. 8 Minuten, ehe unter sonst ganz gleichen Umständen 1 Grm. Zink in a 200 C. C. Wasserstoffgas entwickelte, bei b nur 1½ Minuten. Aehnlich verhielten sich Eisenbohrspäne; bei blanken Nägeln war die Wirkung langsamer und um so leichter zu verfolgen, sowohl durch Messung des ausgeschiedenen Wasserstoffs, als durch Beobachtung der Auflösungszeit des Nagels. Während z. B. Nägel von circa ½ Grm. Gewicht in 10 C. C. des Gemisches b immer in weniger als 24 Stunden aufgelöst waren wogen die Nägel im Gemische a

nach 24 Stunden noch 86.2 pCt.

-	3 Tagen	-	56.6	-
-	6	-	28.8	-
-	14	-	1.3	-

Der Grund dann kann nicht der sein, dass die Mischung mit Glycerin ähnlich wie starke Säure weniger energisch als schwache wirke, denn die letztere Erscheinung tritt nur in solchen Fällen ein, wo das Reactionsprodukt unlöslich oder schwer löslich in der stärkeren Säure ist; aber der Versuch lehrte, dass Eisenchlorür ganz leicht löslich in Glycerin ist und trat auch nie eine Ausscheidung desselben ein. Auch solche Versuche, in welchen Schwefelsäure der Salzsäure substituirt wurde, ergaben ein ganz gleiches Resultat. Es kann auch keine chemische Einwirkung der Säure auf das Glycerin im Spiele sein denn die nicht durch das Metall in Anspruch genommene Säure fand sich nach Beendigung des Versuches frei vor. Die Ursache der Erscheinung scheint mithin eine physikalische zu sein, wie auch aus folgenden Beobachtungen hervorzugehen scheint. Gummilösung verhielt sich ganz ähnlich wie Glycerin. Mit Kienruss vermischte Säure ebenso wie mit Glycerin vermischte verzögert den Angriff derselben auf Eisen so bedeutend, dass nur eine ganz unbedeutende Gas-Ent-

wickelung stattfindet; filtrirt man aber einfach den Kienruss wieder ab, so greift das Filtrat das Eisen oder Zink ebenso stark an wie ganz frische Säure. Am stärksten verzögernd wirkt eine Mischung von Glycerin mit circa 5 pCt. Kienruss als Zusatz zur Säure; die eisernen Nägel verloren darin

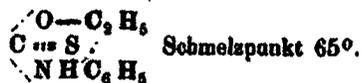
	I.	II.
nach 3 Tagen	nur 10.8 pCt.	11.2 pCt.
- 6 - -	25.4 -	23.0
- 14 - -	51.0 -	

ihres Gewichtes, während beim Verdünnen und Filtriren der Säure, sie sich immer wieder vollständig nachweisen liess, und das Metall ähnlich wie bloss mit Glycerin verdünnte angriff.

Diese Verzögerung von Reactionen dürfte vielleicht in manchen Fällen einer technischen Anwendung fähig sein, oder auch zur Mässigung sonat zu heftig auftretender Reactionen bei wissenschaftlichen Untersuchungen dienen können.

Herr Robert Schiff hat nachgewiesen, dass bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Senföle, dieselben Sulfo-carbaminsäure-Aether entstehen, welche A. W. Hofmann durch Erhitzen von Senfölen mit absolutem Alkohol auf 110°, im geschlossenen Rohre, erhalten hat.

Setzt man zu Phenylsenföl alkoholisches Kali, so erwärmt sich das Gemenge ziemlich stark und nach einigem Stehen scheiden sich feine Nadeln ab. Nach Zusatz von angesäuertem Wasser dampft man zur Krystallisation ein. Es entstehen so weisse Krystalle von der Formel



Mit Allylsenföl wurde ein analoges Resultat erzielt und zwar ist hier die Reaction so energisch, dass das Gemisch der Flüssigkeiten oft in starkes Sieden geräth.

Andere Mittheilungen von Hrn. Wald über Azodiphenyl, von Hrn. V. Meyer über Aesterpen, über Dampfdichtebestimmung sind bereits publicirt oder werden von den HH. Vff. der Gesellschaft direct mitgetheilt werden.

348. Titeldbersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 181, Heft 1.)

- ter Meer, Dr. Edm. Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe. S. 1.
Mithellungen aus dem chem. Laboratorium zu Greifswald:
 Lens, Dr. W. Ueber einige Bromsulfo-Benzol-säuren. S. 28.
Hesse, O. Ueber einige Verbindungen von Schwefelcyanwasserstoff mit den wichti-
geren Chinasalkaloiden. S. 48.
Derselbe. Ueber Phenolverbindungen. S. 53.
Derselbe. Ueber Arsen und verwandte Substanzen. S. 58.
Mithellung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:
 St. Heintz, W. Rückverwandlung des Triacetonamins in Diacetonamin und
 eine fünfte Acetonbasis. S. 70.
Liebermann, Dr. Leo. Ueber den Stickstoff- und Eiweißgehalt der Frauen-
und Kuhmilch. S. 80.
Derselbe. Beitrag zur Frage der Stickstoffbestimmung in Albuminaten. S. 108.
Maly, Richard. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. S. 108.
Erlenmeyer, E. Ueber eine merkwürdige Umwandlungsweise von Normalbutter-
säure in Isobuttersäure. T. 126.

(Bd. 181, Heft 2.)

- Haumann, Dr. Karl. Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen. S. 129.
Mithellungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu
Delft:
 7. Oudemans, A. C. jr. Ueber den Milchsäure von Plumiera scutifolia
 und die Plumiersäure. S. 154.
Godeffroy, Richard. Bestimmung der Atomgewichte von Cäsium und Rubi-
dium. S. 176.
Zdrawkowitz, Milan R. Darstellung von Platinmohr mittelst Glycerin. S. 192.
Mithellungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:
 Limpricht, H. Ueber Einwirkung des Broms auf Orthoamidosulfo-Benzol-
 säure. S. 198.
 Bahlmann, A. Ueber die Orthobromsulfo-Benzol-säure. S. 203.
 Beckurts, H. Ueber Metamidobenzoensäure und Bromsulfo-Benzol-säure. S. 209.
 Hornberger, Richard. Einige Beobachtungen über Zirkonerde. S. 232.
 Thudichum, J. L. W., M. D. in London. Beleuchtung der Untersuchungen über
 die Gallenfarbstoffe von Richard Maly in Graz. S. 242.
Wagner, Georg. Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd. S. 261.

(Bd. 181, Heft 3.)

- Michaelis, A. Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit
den Radicalen der aromatischen Reihe. S. 265.
Lossen, W. Ueber Ammoniumverbindungen. S. 364.
Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins:
 8. Waldstein, Dr. Martin E. Ueber Benzhydroxamsäureäthylester. S. 384.
Spargatis, H. Ueber das Vorkommen von Arsen in antiken Bronzen. S. 394.

II. Journal für prakt. Chemie.

(No. 6 u. 7.)

- Thomsen, Julius. Ueber die Neutralisation S. 241.
Ehrlich, Gustav. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und
Natriumcyanamid. S. 270.
Hüfner, G. Ueber die Möglichkeit der Ausscheidung von freiem Stickgas bei der
Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie. S. 292.
Kolbe, H. Die Hydrazine und ihre Verbindungen. S. 315.

- Hüfner, G. Ueber die Zusammensetzung und den mathematischen Ursprung eines aus einem pyämischen Abscess aufgefundenen Gases. S. 326.
 Drechsel, Dr. E. Ueber das Verhalten des Cyanamids, Dicyandiamids und Melamins beim Erhitzen S. 330.
 Armsby, H. P. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk. S. 338.

(No. 8, 9, 10.)

- Thomsen, Julius. Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes. S. 337.
 Derselbe. Thermochemische Untersuchungen; XXI. Ueber das Gold und seine Verbindungen. S. 343.
 Laspeyres, H. Ueber die chemische Constitution des Maxit. S. 370.
 Hermann, R. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Shepard's Hermannolith. S. 386.
 Derselbe. Untersuchungen über die GröÙe der Atomvolumen und der spec. Gewichte organischer Verbindungen. S. 395.
 Kössner, Dr. C. Woldemar. Ueber das chemische Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu einigen organischen Verbindungen. S. 418.
 Schreiber, Dr. Gerhard. Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure. S. 436.
 Hüfner, Gustav. Ueber eine neue einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich niedere Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff entwickeln können. S. 475.
 Drechsel, Dr. E. Neue Waschflasche. S. 479.

III. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 220, Heft 4.)

- Hofmann, Dr. P. W. Gewinnung von Schwefel aus dem Schwefalkies. S. 332.
 Faure und Kessler's Platinschale.
 Bode, Friedrich. Concentration von Schwefelsäure in Platinschalen nach Faure und Kessler in Haspe (Westphalen.) S. 336.
 Dollfus, Eugen, Goppelsröder, Dr. Friedr. Praktisch-theoretische Studie über grünes, blaues und violettes Ultramarin. S. 337.
 Muencke, Dr. Rob. Gaawaschapparat als Aufsatz für GasentwicklungsgefäÙe. S. 348.
 Wagner, J. und Dépierré, J. Ueber ein Mittel, echtes Dampfroth vor dem Einfluss des Eisens zu bewahren. S. 349.
 Strobel, Ch. Krapproth in Orange übergeführt. S. 351.
 Ramdohr, L. Neuere Athmungs- und Beleuchtungsapparate für den Aufenthalt in irrespirablen Gasen und unter Wasser, für Bergwerke, chemische Fabriken, bei Bränden u. s. w. S. 351.
 Fischer, Ferd. Ueber Kesselsteinbildungen und deren Verhütung. (Schluss.) S. 367.
 Bachmann's Vorwärmer. S. 371. Nolden's Apparat zum Reinigen von Kesselwasser. S. 375.

(Bd. 210, Heft 5.)

- Ramdohr, L. Neuere Athmungs- und Beleuchtungsapparate für den Aufenthalt in irrespirablen Gasen und unter Wasser, für Bergwerke, chemische Fabriken, bei Bränden u. s. w. (Schluss.) S. 417.
 Ramdohr, L. Nohse's Gasofen zum Brennen von Thonwaaren, Kalk etc. S. 427.
 Reichert, E. in Freiburg (Breisgau.) Das Bunsen'sche Eis calorimeter. S. 428.
 Dollfus, Eugen und Goppelsröder, Dr. Friedr. in Mühlhausen. Praktisch-theoretische Studie über grünes, blaues und violettes Ultramarin. S. 431.
 Wagner, J. Ueber eine Reaction, durch welche Alizarinroth von Extractroth sich unterscheidet. S. 444.
 Kalmann, W. in Wien. Analysen von chinesischen Porzellanerden und Glasurmassen. S. 445.

- Knapp, Dr. Friedr.** Aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Collegium Carolinum in Braunschweig: Zündbleiexperimente in Haushalt und Verkehr. S. 446.
- Wiesner, Prof. Dr. Julius.** Bemerkungen über das Verhalten der vegetabilischen und animalischen Faser beim Carbonisieren der Wolle und des Tuches. S. 454.
- Nitsche, Franz, Fabrikdirector.** Ueber die Verseifung von Neutralfetten in Autoclaven. S. 459.
- Thau, Wilhelm Adolf C.** Bequeme und billige Abdampfvorrichtung für Hüttenlaboratorien. S. 461.
- Müntz, A.** Die Umsetzung des Rohrzuckers in den Rohzuckern und im Zuckerrohr. S. 468.
- Anthon, Friedr.** Bestimmung des Glaubersalzes in einem damit verfälschten Bittersalz. S. 467.
- Ueber die praktische Anwendung des elektrischen Lichtes. S. 468.

(Bd. 220, Heft 6.)

- Himly, Dr. C.** Neue Methode, die Schmelzpunkte der Metalle, sowie auch anderer die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen. S. 529.
- Uelsmann, Dr. H.** in Königshütte O. S. Beiträge zur Analyse des Eisens. S. 534.
- Bode, Friedrich, in Haspe.** Verbesserte Schluckflasche. S. 538.
- Wunder, Justus, in Lauf.** Ueber die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten. S. 551.

(Bd. 221, Heft 1.)

- Privosnik, Dr. E.** Ein Beitrag über die durch Licht bewirkte Schwarzfärbung des Kupfers. S. 88.
- Noble und Abel.** Untersuchungen über das Geschützpulver und die seine Explosion begleitenden Erscheinungen. S. 49.
- Biega, E.** Wasserabsperrventil. S. 47.
- Siemens, C. W.** in London. Seetiefenmesser und Aushebungsmesser. S. 48.
- Weston's** Erdbodenenden für Blitzableiter. S. 54.
- Hottenroth, A., Telegraphen-Secretär** in Dresden. Automatische Beförderung auf dem Hughes-Telegraph. S. 55.
- Adlung, M.** Der neueste Standpunkt der Reisstärkefabrikation. S. 56.
- Lamy.** Ueber den gegenwärtigen Stand der Zuckerindustrie Frankreichs und einige Experimente mit Bezug auf die Rolle des Kalkes bei der Klärung. S. 64.
- Coquillion, J. J.** Ueber das auf elektrolytischem Weg erhaltene Anilinschwarz.
- Meyer, Richard.** Ueber die Bildung von Anilinschwarz. S. 70.
- Nietski, R.** Ueber Anilinschwarz. S. 72.
- Goppelsröder, Friedr.** Elektrochemische Studien über die Benzolderivate. S. 75.
- Morgan's** Schmiedefeuer. S. 81.
- Scheurer-Kestner.** Ueber Abnutzung der Platingefäße beim Concentriren von Schwefelsäure. S. 82.
- Kessler L.** in Clermond-Ferrand, **Hasenclever, R.** in Stolberg und **Johnsen, Matthey und Comp.** in London. Ueber Faure und Kessler's Platinschale. S. 85.
- Bode, Friedr.** in Hannover. Blat. von Insecten durchlöchert. S. 86.
- Lichtpausverfahren. S. 86.

IV. Journal of the chemical Society.

Vol. XIV. No. 2.

- V.—On the Presence of Liquid Carbon Dioxide in Mineral Cavities. By Walter Noel Hartley p. 137.
- VI.—On certain Bismuth-compounds. By M. M. Pattison Muir p. 144.
- VII.—On Bismuthiferous Tesselal Pyrites. By William Ramsay, Ph. D. p. 153.
- VIII.—On the Curvature of Native Calcium Chloride at Guy's Cliffe, Warwickshire. By John Spiller p. 154.
- IX.—The Decomposition of Alcohol and its Homologues by the Joint Action of Aluminium and its Halogen-compounds. By J. H. Gladstone, Ph. D., F.R.S., and Alfred Tribe, F.C.S. 158.

- X.—Ethyl-phenyl-acetylene. By Thomas M. Morgan p. 162.
 XI.—Narcotine, Cotarnine, and Hydrocotarnine. By G. H. Beckett and C. R. Alder Wright p. 164.
 XII.—Note on Incense Resin. By John Stenhouse, LL.D., F.R.S., and C. E. Groves p. 176.
 XIII.—On Certain Sources of Error in the Ultimate Analysis of Organic Substances containing Nitrogen. By G. Stillingfleet Johnson p. 178.

No. 3.

- XIV.—On Narcotine, Cotarnine, and Hydrocotarnine. Part III. By G. H. Beckett and C. R. Alder Wright, D.Sc. p. 281.
 XV.—On some Compounds of Ether with Anhydrous Metallic Chlorides. By P. P. Bedson, B.Sc. p. 302.
 XVI.—The Sebates of the Alcoholic Series. By E. Neyson p. 314.
 XVII.—Note on Sebate of Cobalt. By E. Neyson p. 325.
 XVIII.—On the Iodides of Antimony. By R. W. Emerson Mac Ivor p. 328.

No. 4.

- XIX.—Narcotine, Cotarnine, and Hydrocotarnine. Part IV. On Oxynarcotine a new Opium-educt and its relationships to Narcotine and Narcaine. By G. H. Beckett and C. R. Alder Wright p. 461.
 XX.—On the Action of Potassic Sulphite on the Haloid Derivatives of Phenol. By H. E. Armstrong and George Harrow p. 474.
 XXI.—Note on the Action of Nitric Acid on Tribromophenol. By H. E. Armstrong and George Harrow p. 477.
 XXII.—On Maltose. By Cornelius O'Sullivan p. 479.
 XXIII.—On a Method of Estimating Bismuth Volumetrically. By M. M. Pattison Muir p. 483.
 XXIV.—On a simple Gas-regulator. By Thomas Fletscher p. 488.
 XXV.—On High Melting-points, with Special reference to those of Metallic Salts. By Thomas Carnelly, B.Sc. p. 489.

No. 5.

- XXVI.—On Stibine. By F. Jones p. 641.
 XXVII.—Crystallised Glycerin. By Dr. Paul von Hamel Roos p. 651.
 XXXVIII.—On the Action of the Organic Acids and their Anhydrides on the Natural Alkaloids. Part V. By G. H. Beckett and C. R. Alder Wright p. 652.
 XXIX.—On the Use of Platinum in the Ultimate Analysis of Carbon-compounds. By Ferdinand Kopfer p. 660.

V. Gazzetta chimica italiana.

Fasc. III.

- E. Paternó. — Ricerche sopra l'acido usnico e sopra due nuovi principii che lo accompagnano nella Zeora sordida p. 113.
 G. Körner e G. Monselise. — Intorno a due acidi benzobisolforici, ed ai loro rapporti con altri composti p. 113.
 G. Körner. — Sulla costituzione dell'acido veratrico e del veratrol p. 142.
 F. Sestini. — Santonate stilico p. 148.
 R. Schiff. — Intorno al prodotto di addizione del cloruro di acetilo e dell'acetaldeide p. 150.
 F. Selm. — Ricerca dell'atropina p. 133.

Fasc. IV.

- E. Paternó, E. G. Brigati. — Sul l'esperidine p. 169.
 G. Pisati. — Ricerche sperimentali sull'induzione elettro-statica p. 171.
 G. Pisati. — Sull'elasticità dei metalli a diverse temperature p. 176.

VI. Moniteur scientifique.

Mars 1876.

- Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles; par M. Ad. Wurtz p. 211.
 Introduction. Chapitre premier. — Exploitation du goudron de houille en vue de la fabrication des matières premières servant dans l'industrie des couleurs artificielles p. 226.
 Les derniers progrès de l'industrie chimique. [Extraits du dernier rapport d'Hofmann (suite)] p. 228.
 Le chlore et ses combinaisons; par le docteur Ernst Mylius p. 238.
 Les eaux potables; par M. Ed. Frankland p. 234.
 Fabrication de l'acide sulfurique; par M. R. Hasenclever p. 242.
 Des nouveaux agents explosifs; par M. A. Nobel p. 248.
 Nitrosamines aromatiques, par M. O. Witt p. 261.
 Sur la fabrication industrielle, dans le midi de la France, de l'acide sulfurique et du chlorure de chaux; par M. A. Favre p. 270.

Avril 1876.

- M. Ad. Wurtz. Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles; (suite et fin de ce que nous publierons de ce Rapport) p. 348.
 Chapitre II. Rosaniline et ses congénères. — § 1^{er}. Préparation de la nitrobenzine et de l'aniline. — § 2. Nitrotoluène et toluidines. — § 3. Préparation de la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline. — § 4. Fabrication de la rosaniline par la réaction de la nitrobenzine sur l'aniline. — § 5. Violaniline et bleu Coupler. — § 6. Bleus de rosaniline p. 343.
 M. Antoine Guyard (Hugo Tamm). Des progrès récents de l'industrie du noir d'aniline p. 355.
 M. Fr. Goppelsroeder. Sur le noir d'aniline électrolytique p. 368.
 M. A. Commaille. Chimie pathologique p. 375.
 Pancréatite suppurée. — Ictère par rétention de la bile. — Diabète sucré. — Analyse chimique et examen histologique p. 375.
 M. E. H. Viedt (de Braunschweig). Sur les encres noires p. 383.
 M. Max Koesler. Sur la fabrication du carmin d'indigo p. 394.
 (Rapport Hofmann). Les derniers progrès de l'industrie chimique p. 398.
 M. Seidel (d'Amsterdam). L'ammoniaque et ses sels p. 398.
 M. T. Chateau (suite). Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople p. 401.

Mai 1876.

- M. A. Commaille, docteur ès-sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille. Recherches sur la fermentation visqueuse p. 435.
 M. Guillaume Eitner, directeur de la tannerie expérimentale de Vienne. Emploi du sulfure de sodium dans le tannage p. 450.
 (Rapport Hofmann). Les derniers progrès de l'industrie chimique p. 461.
 M. le docteur Anton von Schrötter. Phosphore et allumettes. — M. Rud. Biedermann. Barium, strontium, calcium, magnésium p. 461.
 M. T. Chateau (suite). Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople p. 500.

Juin 1876.

- MM. Perry-Nursey, de Luynes, Teil, etc. Le verre trempé p. 531.
 M. Ch. Blondeau. Ferments et fermentations (suite) p. 540.
 L'essence de rose p. 546.
 M. T. Chateau. Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople (suite) p. 547.
 (Rapport Hofmann) suite. Les derniers progrès de l'industrie chimique. p. 554.
 M. le docteur Adolphe Geyer, de Berlin. Acide nitrique et nitrates p. 554.

- M. A. Terrell. Préparation des sels de nickel purs au moyen du nickel du commerce p. 560.
 M. Robert Warrington (traduit de l'anglais). Sur les acides citrique et tartrique; méthodes d'analyses industrielles et commerciales des matières premières d'où l'on extrait les acides citrique et tartrique p. 561.
 Première Partie p. 561.
 Deuxième Partie p. 611.

Juillet 1876.

- M. Georges Quesneville. Action de l'ammoniaque et des ammoniacs composés sur les chlorures phosphorés et phosphorés p. 559.
 A. Commaille (Chapitre II. Suite). Recherches sur la fermentation visqueuse. p. 578.
 M. F. Reverdin. La résericine; ses divers modes de préparation et ses propriétés p. 592.
 M. Louis Durand. Matières colorantes dérivées de la résericine (avec une planche d'échantillons) p. 595.
 M. A. Gélis. Sur l'emploi des sulfures alcalins dans le travail des peaux p. 599.
 Impuissance des sulfocarbonates contre le *Phylloxera* p. 704.
 (Rapport Hofmann) suite. Les derniers progrès de l'industrie chimique p. 706.
 M. Frédéric Knapp. Mortiers et ciments p. 706.

VII. Comptes rendus.

Tom. LXXXII, Nr. 18.

- M. Lecor de Boisbaudran. — Nouvelles recherches sur le gallium. p. 1086.
 M. Salicis. — Expériences sur la chaleur solaire. p. 1089.
 M. Lawrence Smith. — Recherches sur les composés du carbone pur dans les météorites. p. 1041.
 M. J. Ogier. — Sur un nouveau sulfate de potasse. p. 1055.
 M. H. Le Chatelier. — Sur l'origine du nerf dans le fer puddlé. p. 1057.
 M. D. Loiseau. — Sur une nouvelle substance organique cristallisée appelée *raffinos*. p. 1058.

Nr. 19.

- MM. H. Sainte-Claire-Deville et H. Debray. — De l'osmium. p. 1076.
 M. L. Pasteur. — Note sur la fermentation, à propos des critiques soulevées par les D^{rs} Brefeld et Traube. p. 1078.
 M. Lecoq de Boisbaudran. — Extraction du gallium de ses minerais. p. 1098.
 M. Lecoq de Boisbaudran. — Action du zinc sur les solutions de cobalt. p. 1100.
 M. F.-M. Raoult. — Influence de l'acide carbonique sur la respiration des animaux. p. 1101.
 M. P. de Clermont. — Sur l'acide acétylperoxyfocyanique. p. 1103.
 M. Th. Schloesing. — Sur les échanges d'ammoniaque entre l'atmosphère et la terre végétale. p. 1105.
 M. L. Prunier. — Action de l'acide iodhydrique sur la quercite. p. 1113.
 M. Terrell. — Analyse du platine natif magnétique de Nischne Tagilsk (Oural). 1116.
 M. Daubrée. — Observations relatives à la Communication de M. Terrell. p. 1116.

Nr. 20.

- M. Y. Villard. — Note sur les déterminations théorique et expérimentale du rapport des deux chaleurs spécifiques, dans les gaz parfaits dont les molécules seraient monoatomiques. p. 1127.
 M. Berthelot. — Remarques sur l'existence réelle d'une matière monoatomique. p. 1129.
 M. D. Gervès. — Sur la détermination de la température de solidification des liquides et en particulier du soufre. p. 1151.
 M. Aymonnet. — Sur les spectres calorifiques. p. 1153.

- M. H. Debray. — Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage. p. 1156.
 M. B. Corenwinder. — Recherches chimiques sur la végétation (suite). Fonctions des feuilles. Origine du carbone. p. 1159.

Nr. 31.

- M. Y. Villaraceau. — Seconde Note sur les déterminations théorique et expérimentale du rapport des deux chaleurs spécifiques, dans les gaz parfaits dont les molécules seraient monoatomiques. p. 1175.
 M. J. Lefort. — Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse. 1182.
 M. A. Gérardin. — Note sur quelques propriétés physiques des eaux communes. 1185.
 M. S. de Luca. — Sur le plomb contenu dans certaines pointes de platine employées dans les paratonnerres. p. 1187.
 M. Bédoin. — Sur les propriétés antiseptiques du borax. p. 1189.
 M. A. Joly. — Sur les azotures et carbures de niobium et de tantale. p. 1195.
 M. Reboul. — Acide pyrotartrique normal. p. 1197.
 M. F. Goppelsroeder. — Sur l'électrolyse des dérivés de l'aniline, du phénol, de la naphtylamine et de l'antraquinone. p. 1199.
 M. Th. Schloesing. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique par la terre végétale. p. 1202.

Nr. 32.

- M. de Saint-Venant. — Sur la constitution atomique des corps. p. 1223.
 M. Berthelot. — Nouvelles remarques sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés, comparables à des points matériels. p. 1226.
 M. E. Fremy. — Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse. p. 1231.
 M. L. Henry. — Sur la constitution des monochlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux. p. 1266.
 M. E. Gundelach. — Sur un quino-acétate de calcium. p. 1268.

Nr. 33.

- M. Berthelot. — Sur la formation thermique de l'ozone. p. 1261.
 M. Berthelot. — Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire. p. 1268.
 M. P. Pasteur. — De l'origine des ferments organisés. p. 1265.
 M. Fremy. — Observations relatives à la Communication de M. Pasteur. p. 1288.
 M. A. Mintz. — De l'influence de certains sels et de la chaux sur les observations saccharimétriques. p. 1334.
 M. E. Demarçay. — Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique. p. 1337.
 M. D. Loiseau. — Note relative à la combustion des matières organiques sous la double influence de la chaleur et d'un courant d'oxygène. p. 1339.
 M. P. Cazeneuve. — Métallisation des substances organiques, pour les rendre aptes à recevoir les dépôts galvaniques. p. 1341.

Nr. 34.

- M. Berthelot. — Sur l'absorption de l'azote et de l'hydrogène libres et purs par les matières organiques. p. 1357.
 M. Berthelot. — Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'effluve électrique. p. 1360.
 M. A. Rosenstiehl. — Sur l'antraflavone et un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine artificielle. p. 1394.

Nr. 35.

- MM. Alf. Riche et Ch. Bardy. — Recherches sur l'analyse commerciale des sucres bruts. p. 1438.
 M. Ch. Lauth. — Sur une nouvelle classe de matières colorantes obtenues à l'aide des diamines aromatiques dérivées de l'aniline et de la toluidine. p. 1441.
 M. Ch. Gundelach. — Sur quelques dérivés de l'isoxylène. p. 1444.

Nr. 26.

- M. L. Herland. — Procédé pour la fabrication de la soude de varech par lessivage endosmotique. p. 1490.
 M. Reboul. — Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique normal. p. 1502.
 MM. Portes et Ruysseu. — Dosage volumétrique de l'acide formique. p. 1504.

Tom. LXXXIII. Nr. 1.

- MM. Pasteur et P. Joubert. — Sur la fermentation de l'urine. p. 5.
 M. Berthelot. — Observation sur la Communication de M. Pasteur, et sur la théorie des fermentations. p. 8.
 M. Pasteur. — Réponse à M. Berthelot. p. 8.
 M. Ed. Becquerel. — Note relative à une Communication de M. Croas, sur la reproduction photographique des couleurs des corps. p. 11.
 MM. P. Christoffe et H. Bonilhet. — Sur le nickel métallique extrait des minerais de la Nouvelle-Calédonie. p. 29.
 M. J.-E. Jaubert. — Sur le mode d'emploi des sulfocarbonates. p. 31.
 M. P. Mouillefert. — Etat actuel des vignes soumises au traitement du sulfocarbonate de potassium depuis l'année dernière. p. 34.
 M. A. Ditta. — Action des hydracides sur l'acide sélénieux. p. 56.
 MM. L. Naudin et F. de Montholon. — Sur la décomposition des carbonates insolubles par l'hydrogène sulfuré. p. 58.
 M. O. Damoiseau. — Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brome dans les composés organiques. p. 66.
 M. Ed. Grimaux. — Sur la synthèse de l'allantoin. p. 62.
 M. Nevois. — Sur un nouveau glycol butylique. p. 65.
 M. E. Maumené. — Nouvelle méthode d'alcoométrie par distillation des spiritueux alcalinisés. p. 67.
 M. E. Jacquemin. — Recherches de la fuchsine dans les vins. p. 70.
 M. A. Rosenstahl. — Sur la nitralizarine. p. 78.

Nr. 2.

- M. E. Durin. — De la fermentation cellulosique du sucre de canne. p. 128.
 M. Melsens. — Sur les réactions du chlore sous l'influence du charbon poreux. p. 145.
 M. Milan-Nevois. — Sur un nouveau glycol butylique. p. 146.
 M. G. Flourens. — Sur la cristallisation du sucre. p. 150.
 M. J. Béchamp. — Sur un cas remarquable de réduction de l'acide nitrique et d'oxydation de l'acide acétique, avec production d'alcool, sous l'influence de certains microzymas. p. 158.
 M. H.-Ch. Bastian. — Influence des forces physico-chimiques sur les phénomènes de fermentation. p. 150.

Ausserordentliche General-Versammlung vom 22. Juli 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Verhandlungen mit einem Rückblicke auf die verschiedenen Phasen, welche die Berathung des Statutenentwurfs durchlaufen hat. Er erinnert daran, dass das Statut, welches im Augenblicke das Leben des Vereins regelt, im Wesentlichen dasjenige sei, welches die Gesellschaft bei ihrer Bildung eingesetzt habe. Wenn man das rasche Aufblühen derselben und ihr erfreuliches Gedeihen in Erwägung ziehe, so müsse man zu der Ueberzeugung gelangen, dass dieses Statut kein ganz unglückliches gewesen sein könne. Das Statut sei gleichwohl — und das habe in der Natur der Dinge gelegen — mehr für die einheimischen als für die auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft berechnet gewesen und in dem Masse als der Verein sich nach Aussen erweiterte, habe man auch das Bedürfniss gefühlt, dies Statut zu modificiren, um die berechtigten Ansprüche der auswärtigen Mitglieder in grösserem Umfange zu befriedigen. In diesem Sinne habe der Vorstand zu Anfang des Jahres 1873 eine Commission für die Revision der Statuten ernannt und die Commission habe in der General-Versammlung desselben Jahres ein modificirtes Statut vorgelegt. In derselben General-Versammlung seien indessen auch Vorschläge der HH. Erlenmeyer, Kekulé und Volhard zur Besprechung gekommen, deren Fassung von derjenigen des modificirten Statutenentwurfs der Commission mehrfach abweichend gewesen sei. Im Hinblick auf diese Differenz habe man damals von einer tiefgreifenden Veränderung der Statuten abgesehen und nur einige die finanziellen Verhältnisse der Gesellschaft berührende Paragraphen des Entwurfs genehmigt, dagegen aber eine aus einheimischen und auswärtigen Mitgliedern gebildete Commission mit einer gründlichen Revision der Statuten betraut. Zu Mitgliedern dieser Commission seien die HH. E. Erlenmeyer, H. Hlasiwetz, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Kopp, A. Lieben, O. Liebreich, C. A. Martins, Lothar Meyer, C. Rammelsberg und C. Scheibler ernannt worden. In den Oesterferien 1874 (am 8. und 9. April) sei diese Commission in Berlin zusammengetreten. Es sei leider nicht gelungen, die ganze Commission zu vereinigen. Von den auswärtigen seien nur die österreichischen Mitglieder, nämlich die HH. H. Hlasiwetz und A. Lieben eingetroffen, während sich mit Ausnahme des Hrn. Liebreich alle einheimischen an der Berathung betheiligt hätten. Man

habe sich schliesslich zu einem Entwurfe geeinigt, dem später auch noch die HH. E. Kopp und Liebreich beigetreten seien. Dagegen hätten sich die HH. Erlenmeyer, Kekulé und Lothar Meyer diesem Entwurf nicht unbedingt angeschlossen, sondern verschiedene Modificationen vorgeschlagen. Da indessen die Ansichten der Majorität und der Minorität nicht principiell auseinanderzulaufen schienen, so habe die Commission von einer Berichterstattung in der General-Versammlung von 1874 Abstand genommen, vielmehr den Versuch gemacht, durch weitere mündliche und schriftliche Verhandlungen eine grössere Uebereinstimmung zu erzielen.

Bis zu einem gewissen Grade sei dies denn auch im Laufe des Jahres 1875 gelungen. Leider habe die Commission schwere Verluste zu beklagen gehabt. Hr. Hlasiwetz, welcher der Angelegenheit von Anfang an sein lebhaftes Interesse entgegengebracht habe, sei gestorben, ehe die Vereinigung zu Stande gekommen sei; dagegen habe Hr. E. Kopp, dem die Commission gleichfalls für seine eifrige Betheiligung an der Berathung zu aufrichtigem Danke verpflichtet sei, noch kurz vor seinem Tode dem umgearbeiteten Statutenentwurf seine Zustimmung geben können.

Diesem umgearbeiteten Entwurfe hätten sieben von den neu zur Zeit der Vereinbarung Ueberlebenden, ihre unbedingte Billigung ertheilt; von den beiden Anderen, den HH. Erlenmeyer und Kekulé seien Amendements eingebracht worden, von denen jedoch nur die des Ersteren eine tiefgreifende Veränderung des Entwurfs in Aussicht nähmen.

So vorbereitet sei der Entwurf in einer *ad hoc* berufenen Generalversammlung am 26. Febr. dieses Jahres, und später in einer der gewöhnlichen Sitzungen der Gesellschaft (am 8. Mai) zu einer eingehenden Besprechung gelangt, welche noch eine ganze Reihe von Amendements zur Folge gehabt; es sei ferner mit der Versendung des Entwurfs in den „Berichten“ an sämtliche Glieder der Gesellschaft die Einladung ergangen, noch weitere Verbesserungsvorschläge einzubringen.

So durchgearbeitet sei endlich der Entwurf mit sämtlichen *rite* eingebrachten Amendements in den „Berichten“ von Neuem mitgetheilt, und der heutige Abend für die endliche Erledigung dieser lange schwebenden Angelegenheit bestimmt worden.

Der Vorsitzende erinnert nun noch kurz an die geschäftliche Behandlung der Aufgabe, und verliest zu dem Ende den § 25 des gegenwärtigen Statuts. Dieses Statut sei, was die Veränderung der Statuten anlange, sehr conservativ gefasst. Die heutige Versammlung habe kein anderes Recht, als den Entwurf (mit oder ohne Amendements) zu genehmigen oder abzulehnen. Neu eingebrachte Ver-

besserungsvorschläge könnten heute nicht mehr zur Abstimmung gelangen.

Der Secretär verliest nunmehr die einzelnen Paragraphen des Statutenentwurfes mit den zugehörigen Amendements. Aus der an diese Verlesung sich anknüpfenden Discussion, an welcher sich die HH. Bannow, Geyger, Oppenheim, Sell, Sarnow und Tiemann betheiligen, geht das neue Statut in folgender Form hervor:

Statuten

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

A. Zweck und Rechte der Gesellschaft.

§ 1. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat den Zweck, die Entwicklung der Chemie zu fördern.

Zur Erreichung dieses Zweckes finden regelmässige Zusammenkünfte der Mitglieder statt, in denen Original-Arbeiten vorgetragen und andere Mittheilungen gemacht und besprochen werden; eine zur Benutzung der Mitglieder stehende Bibliothek der chemischen Fachliteratur soll in möglichster Vollständigkeit beschafft und die Herausgabe der Verhandlungen der Gesellschaft durch den Vorstand in geeigneter Form bewirkt werden.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat ihren Sitz zu Berlin. Die Nachsuehung der Rechte einer juristischen Person für die Gesellschaft mit dem Gerichtsstand in Berlin bleibt vorbehalten.

B. Von den Mitgliedern, deren Aufnahme, Rechten und Pflichten.

§ 2. Die Gesellschaft besteht aus:

- 1) Ehrenmitgliedern,
- 2) ordentlichen Mitgliedern und
- 3) ausserordentlichen Mitgliedern.

§ 3. Zu Ehrenmitgliedern können nur ausländische Chemiker ernannt werden und ausserdem Gelehrte, welche anderen Disciplinen angehören als der Chemie, die sich aber um die Chemie hervorragende Verdienste erworben haben. Die Zahl der Ehrenmitglieder soll 20 nicht überschreiten; die Wahl findet in der jährlichen Generalversammlung im Laufe des Decembers statt. Vorschläge zu dieser Wahl sind bis zum 15. October von wenigstens 10 ordentlichen Mitgliedern unterzeichnet dem Vorstande einzureichen. Die Namen der Vorgeschlagenen werden mindestens 4 Wochen vor der Generalversammlung durch Rundschreiben zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder

gebracht. Zur Aufnahme sind zwei Drittel der abgegebenen Stimmen erforderlich. Stimmberechtigt sind sämtliche ordentliche Mitglieder. Die nicht persönlich Erscheinenden können ihre Stimmzettel in verschlossenen mit ihrer Unterschrift versehenen Couverts vor dem Wahltermin einem der Schriftführer einreichen.

§ 4. Wer der Gesellschaft beizutreten wünscht, kann zunächst nur als ausserordentliches Mitglied aufgenommen werden. Die ausserordentlichen Mitglieder treten mit dem 1. December desjenigen Jahres, in welchem sie ein Jahr lang ausserordentliche Mitglieder der Gesellschaft waren, in die Reihe der ordentlichen Mitglieder über.

Die Meldung zur Aufnahme als Mitglied ist von dem Aufzunehmenden und von zwei ordentlichen Mitgliedern unterzeichnet dem Secretariate einzureichen. Die Namen des Gemeldeten und der Vorschlagenden werden durch die Sitzungsprotocolle zur Kenntniss der Mitglieder gebracht, und wenn innerhalb drei Wochen kein Widerspruch gegen die Aufnahme erfolgt, so wird der Gemeldete durch die Sitzungsprotocolle als Mitglied proclamirt. Etwaige Einwendungen sind innerhalb obiger Frist an den Vorstand zu richten, welcher über die Zulässigkeit derselben entscheidet.

Am Ende eines jeden Jahres wird ein Verzeichniss derjenigen ausserordentlichen Mitglieder, welche in die Reihe der ordentlichen übertreten, in den Berichten mitgetheilt.

§ 5. Mit der Anzeige der erfolgten Aufnahme wird dem neuen Mitgliede ein Exemplar der Statuten, ein Verzeichniss der Mitglieder und des Vorstandes, sowie eine Karte der Sitzungstage des laufenden Jahres zugestellt.

§ 6. Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder jährlich 15 Rm. Die in Berlin wohnenden Mitglieder zahlen ausserdem einen jährlichen Beitrag von 5 Rm.

Der Mitgliederbeitrag ist für das laufende Kalenderjahr dem Schatzmeister im Voraus in jährlichen Raten einzusenden. Erst nach Zahlung des Beitrags erfolgt die Zusendung der Hefte. Neu aufgenommene Mitglieder zahlen den vollen Beitrag für das begonnene Gesellschaftsjahr und erhalten dagegen die bereits erschienenen Hefte des laufenden Jahrgangs.

Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 200 Rm. zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit.

Eine weitere Zahlung von 100 Rm. befreit auch von den localen Beiträgen.

§ 7. Sämtliche Mitglieder haben das Recht, den Sitzungen beizuwohnen, in denselben Vorträge zu halten, bei Anwesenheit in Berlin die Bibliothek zu benutzen, sowie Anträge jeglicher Art an den Vorstand

gelangen zu lassen; auch erhalten sie ein Exemplar der Berichte der Gesellschaft vom 1. Januar des Jahres der Aufnahme ab gerechnet; regelmässig portofrei zugestellt.

§ 8. Sämmtliche ordentliche Mitglieder haben das Recht, sich an der Wahl der Ehrenmitglieder, des Präsidenten, zweier Vice-Präsidenten und der acht auswärtigen Vorstandsmitglieder zu betheiligen.

Die in Berlin wohnenden ordentlichen Mitglieder haben ausserdem noch das Recht, zwei einheimische (Berliner) Vice-Präsidenten, die Schriftführer und stellvertretenden Schriftführer, den Schatzmeister und Bibliothekar, sowie die acht übrigen in Berlin wohnenden Vorstandsmitglieder zu wählen.

Sämmtliche ordentliche Mitglieder treten bei zeitweiligem Aufenthalt in Berlin in alle Rechte der in Berlin wohnenden ordentlichen Mitglieder; nach sechs Monaten haben sie auch die Pflichten derselben zu erfüllen.

C. Von dem Vorstande der Gesellschaft.

§ 9. Die Leitung der Vereins-Angelegenheiten und die Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft mit der Befugnis, rechtsverbindliche Beschlüsse für die Letztere in allen nicht ausdrücklich der General-Versammlung vorbehaltenen Angelegenheiten zu fassen, liegt einem Vorstande ob, welcher besteht aus:

- 1 Präsidenten,
- 4 Vice-Präsidenten,
- 2 Schriftführern,
- 2 stellvertretenden Schriftführern,
- 1 Schatzmeister,
- 1 Bibliothekar und
- 16 Vorstands-Mitgliedern.

Von den fünf Vorsitzenden sollen mindestens zwei in Berlin, von den 16 Vorstands-Mitgliedern acht in Berlin, acht ausserhalb Berlins ansässig sein.

§ 10. Der Vorstand wird in der jährlichen Generalversammlung durch die ordentlichen Mitglieder gewählt. Vorschläge für die Wahlen des Präsidenten, zweier Vice-Präsidenten und der acht ausserhalb Berlins wohnenden Vorstands-Mitglieder werden, wenn sie von mindestens zehn ordentlichen Mitgliedern unterzeichnet bis zum 15. October dem Vorstande eingereicht werden, mindestens 4 Wochen vor der Generalversammlung durch Rundschreiben zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebracht. Sämmtliche Wahlen geschehen durch Stimmzettel. Bei der Wahl des Präsidenten, zweier Vice-Präsidenten, und der acht nicht zu Berlin wohnenden Vorstands-Mitglieder haben die ausserhalb Berlins wohnenden ordentlichen Mitglieder das Recht, ihre

Stimmzettel in verschlossenen mit ihrer Namensaufschrift versehenen Couverts einem der Schriftführer einzusenden. Bei allen übrigen Wahlen sind nur persönlich abgegebene Stimmzettel gültig.

Für die Wahl sämtlicher Vorstands-Mitglieder genügt einfache Majorität. Bei Stimmengleichheit entscheidet das Loos. Die Erwählten treten mit dem 1. Januar in ihre Amtsbefugnisse ein.

§ 11. Alle ausscheidenden Vorstandsmitglieder, mit Ausnahme des Präsidenten, sind ohne Beschränkung wieder wählbar.

Das Präsidium kann von derselben Person ohne Unterbrechung nicht länger als zwei Jahre geführt werden.

§ 12. Wenn weder der Präsident noch einer der Vice-Präsidenten in der Sitzung anwesend ist, übernimmt ein anderes Vorstandsmitglied den Vorsitz.

§ 13. Die Schriftführer, von denen zwei in jeder Sitzung anwesend sein sollen, haben folgende Amtsbefugnisse:

- a) Die Correspondenz der Gesellschaft zu erledigen.
- b) Das Protocoll zu führen und, nach Genehmigung durch den Vorsitzenden in der betreffenden Versammlung, zum Drucke zu bringen.
- c) Die einlaufenden Mittheilungen nach Genehmigung des Vorsitzenden vorzubringen.
- d) Die Mitgliederliste zu führen und im Beginn jedes Jahres mit den Berichten zu veröffentlichen.

§ 14. Der Schatzmeister verwaltet das Vermögen der Gesellschaft und ist dem Vorstande verantwortlich.

§ 15. Dem Bibliothekar liegt die Ordnung der Bibliothek und die Ueberwachung der Bücher, sowie die Controle der zu versendenden und einlaufenden Zeitschriften ob.

D. Von den Sitzungen der Gesellschaft und des Vorstandes.

§ 16. Die Sitzungen der Gesellschaft finden, mit Ausnahme der Monate August und September, am 2. und 4. Montag jeden Monats statt; doch bleibt dem Vorstande das Recht der Verlegung des Tages vorbehalten.

§ 17. Zu diesen Sitzungen können von jedem Mitgliede Gäste, deren Namen in ein eigens dazu aufliegendes Buch einzutragen sind, eingeführt werden; in Berlin Ansässige aber nicht mehr als dreimal in demselben Jahre.

§ 18. Die General-Versammlungen werden vom Präsidenten anberaumt.

Die Berufung der ordentlichen Mitglieder zur General-Versammlung, sowie alle in diesem Statut vorgeschriebenen Mittheilungen erfolgen

mit der vollen Rechtsgültigkeit behändigter Einladungen, wenn sie durch die Berichte der Gesellschaft vier Wochen vorher veröffentlicht worden sind.

Jährlich im December wird durch besondere Aufforderung des Präsidenten die ordentliche Generalversammlung einberufen, zu welcher nur die ordentlichen Mitglieder Zutritt haben.

In dieser Generalversammlung findet die Wahl vorgeschlagener Ehrenmitglieder, die Wahl des Vorstandes und die Rechenschaftslegung seitens des Schatzmeisters, des Bibliothekars, sowie der übrigen mit der Verwaltung des Eigenthums der Gesellschaft betrauten Vorstandsmitglieder statt. Es wird eine Commission von drei Mitgliedern behufs Revision der Bücher und Entlastung ernannt.

§ 19. Ausserordentliche General-Versammlungen kann der Vorstand jederzeit berufen; er ist dazu verpflichtet, wenn 25 ordentliche Mitglieder unter Angabe der Gründe darauf antragen.

§ 20. Bei der Einladung zu den ordentlichen oder ausserordentlichen General-Versammlungen ist die Tagesordnung bekannt zu machen.

Die General-Versammlungen sind beschlussfähig bei Anwesenheit von 25 ordentlichen Mitgliedern.

§ 21. Zusammenkünfte des Vorstandes finden nach Bedürfnis statt. Der Vorstand kann jederzeit durch den Präsidenten oder einen der in Berlin den Vorsitz Führenden zusammenberufen werden und soll der schriftlich geäußerte Wunsch dreier Vorstands-Mitglieder dieselben dazu verpflichten, dies innerhalb von drei Tagen zu thun.

Der Vorstand ist beschlussfähig bei Anwesenheit von 7 Mitgliedern.

Die Protocolle der Vorstandsverhandlungen werden in der darauf folgenden Sitzung der Gesellschaft verlesen und in den Berichten abgedruckt.

E. Von dem Verluste der Mitgliedschaft, der Aenderung der Statuten und Auflösung der Gesellschaft.

§ 22. Ein Mitglied, welches bis zu Ende des laufenden Jahres mit der Zahlung seines Beitrages im Rückstand geblieben ist, wird von der Liste gestrichen.

§ 23. Aus anderen Gründen kann ein Mitglied nur dann von der Gesellschaft ausgeschlossen werden, wenn dem Vorstände ein dahin zielender, von mindestens 5 Mitgliedern unterzeichneter Antrag zugegangen ist, welchen der Vorstand geprüft und für welchen sich die nächste ordentliche General-Versammlung mit zwei Drittel Majorität der Anwesenden entschieden hat.

Der Vorstand hat dem Betreffenden rechtzeitig vor der General-Versammlung von diesem Antrage Anzeige zu machen.

§ 24. Veränderungen der Statuten können nur durch Beschluss der ordentlichen General-Versammlung mit zwei Dritteln der Majorität erfolgen, wenn sie von dem Vorstände oder mindestens 12 ordentlichen Mitgliedern beantragt sind; im letzteren Falle müssen die Anträge bis zum 1. Juli bei dem Vorstände der Gesellschaft eingebracht worden sein.

Sämmtliche auf Veränderung der Statuten gerichteten Anträge müssen, motivirt, mindestens 4 Monate vor der General-Versammlung vom Vorstände durch die Berichte oder durch Rundschreiben zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebracht worden sein.

§ 25. Die Auflösung der Gesellschaft kann nur erfolgen, wenn sie von mindestens dem zwanzigsten Theile der ordentlichen Mitglieder beantragt, der Antrag ordnungsmässig wie in § 24 angegeben dem Vorstände und den Mitgliedern mitgetheilt und in einer General-Versammlung, welche mindestens den fünften Theil der Gesamtzahl der ordentlichen Mitglieder repräsentirt, durch zwei Drittel Majorität angenommen worden ist.

An der Abstimmung über die Auflösung können sich sämmtliche ordentliche Mitglieder durch eingesandte Stimmzettel betheiligen. Diese sind in der in § 10 angegebenen Form einem der Schriftführer einzusenden.

Die Bestimmungen über die Verwendung des nach Ablösung aller Verpflichtungen verbleibenden Vermögens werden alsdann von derselben General-Versammlung mit einfacher absoluter Stimmenmehrheit getroffen.

Die Versammlung beschliesst endlich noch, dass das neue Statut alsbald vom heutigen Datum in Kraft treten solle.

Der Vorsitzende beglückwünscht schliesslich die Versammlung, dass die Berathung des heutigen Abends eine Angelegenheit, welche so lange in der Schwebe gewesen, in befriedigender Weise zum Abschluss gebracht habe.

Nächste Sitzung: Montag, 9. October

Sitzung vom 9. October 1876.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vicepräsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, werden die folgenden Herren gemäss § 4 der neuen Statuten als ausserordentliche Mitglieder proklamirt:

Dr. Hermann Pfeiffer in Freiburg i. Br.,
Stud. Richard Lindhorst in Freiburg i. Br.,
Dr. Rudolf Köppen in Salzbrunn in Schlesien,
Dr. Adalbert Rost in Halle a. S.
Rudolf Sachtleben in Halle a. S.

Zur Aufnahme als ausserordentliche Mitglieder haben sich gemeldet, die Herren:

Adolf Hausen in Bonn, vorgeschl. v. d. HH. Wallach und Tiemann,
Prof. Dr. H. Schiff in Turin (Laborat. di Chimic. dell' Università), vorgeschl. v. d. HH. Franck und Liebermann,
Georg Kalb, Chemiker der Zuckerfabrik Böhlingen bei Stuttgart, vorgeschl. v. d. HH. Marx und Scheibler,
Cand. phil. Carl Krafft in Christiania, vorgeschl. v. d. HH. Scheibler und Tiemann,
Karl v. Garzarolli Thurnlack, Assistent am Universitäts-Laboratorium in Graz, vorgeschl. von den HH. v. Pebal und Oppenheim.

Herr Martius spricht den Wunsch aus, die chemische Gesellschaft möge gelegentlich der gegenwärtig stattfindenden Enquête zur Vorbereitung eines deutschen Patentgesetzes ihren vor einer Reihe von Jahren in der Patentfrage gefassten Beschluss durch den Vorstand zur Kenntniss des Reichskanzleramts bringen, um so einen Druck zu Gunsten des Zustandekommens des Gesetzes auszuüben. Nachdem jedoch der Vorsitzende erklärt, dass er im Sinne der neuen Statuten zu einem solchen Schritt weder den gegenwärtigen Vorstand noch die Berliner Mitglieder der chemischen Gesellschaft, sondern nur eine General-Versammlung für berechtigt halte, behält sich Herr Martius vor, den Antrag auf Berufung einer General-Versammlung zu gedachtem Zwecke beim Vorstand einzubringen.

Herr Martius theilt alsdann mit, dass sich nenerdings in New York unter Vorsitz des Herrn John W. Draper eine amerikanische chemische Gesellschaft nach dem Mueter unsrer deutschen gebildet habe, und dass ihm das bereits erschienene 1. Heft ihrer Mittheilungen

für die Gesellschaft mit der gleichzeitigen Bitte um Austausch der Veröffentlichungen übergeben worden sei. Der Vorsitzende drückt Namens der Gesellschaft den Dank für den Gruss und den Wunsch für das Gedeihen der neuen Gesellschaft aus, und zweifelt nicht, dass der Vorstand der Aufforderung des amerikanischen Vereins zum Austausch gern entsprechen werde.

Mittheilungen.

349. Paul Behrend: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole.

(Mittheilung aus dem leipziger physikalisch-chemischen Laboratorium des Hrn. Wiedemann.)

(Eingegangen am 13. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Unter den zahlreichen, im hiesigen Laboratorium auf Anregung des Hrn. Keil ausgeführten Untersuchungen zur Feststellung der Analogien des Carbonylchlorides COCl_2 mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , habe ich mir selbst das Studium der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole zur Aufgabe gemacht und erlaube ich mir in Nachstehendem die bisher erhaltenen Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

I. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol.

Lässt man Alkohol (1 Mol.) zu stark abgekühltem Sulfurylchlorid (1 Mol.) tropfen, so bemerkt man eine lebhafte Reaction unter Entweichen von Chlorwasserstoff. Nachdem die Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt war, wurde das Einwirkungsprodukt, eine schwere, ölige, schwach gelbliche Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, um die noch anhängende Salzsäure, etwa noch unzersetztes Chlorid oder überschüssigen Alkohol fortzunehmen und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Das so erhaltene, wasserhelle Oel besitzt einen äusserst heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, und charakterisirt sich schon dadurch als das erwartete Chlorid der Aetherschwefelsäure.¹⁾

Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

0.4220 Gr. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.2615 Gr. CO_2 und 0.1430 Gr. H_2O .

¹⁾ Kuhlmann, Annalen der Chem. u. Pharm. 83, 108.
v. Purgold, Annalen der Chem. u. Pharm. 149, 124.
Derselbe, Diese Berichte VI, 502.

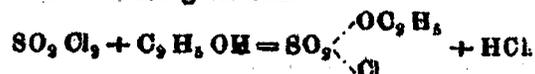
Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach den Carius'schen Methoden im Einschmelzrohr vorgenommen:

0.4670 Gr. Substanz lieferten 0.4646 Gr. Ag Cl
0.6650 Gr. " " " 1.0685 " Ba SO₄.

Diese Resultate ergaben:

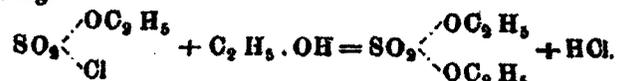
	gefunden	berechnet für SO ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$
S	22.06	22.14
O ₂	—	32.12
C ₂	16.89	16.61
H ₅	3.76	3.36
Cl	24.61	24.57

Es geht demnach die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol nach der Gleichung vor sich:



Lässt man umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Alkohol tropfen, wird also dem Sulfurylchlorid stets ein Ueberschuss von Alkohol zur Reaction dargeboten, so entsteht neben dem eben erwähnten Chlorid auch der neutrale Schwefelsäureäther SO₂ $\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ und ausserdem entweicht Chloräthyl, entstanden durch die Einwirkung der Salzsäure auf den überschüssigen Alkohol.

Das reine Aethylschwefelsäurechlorid vereint sich hierbei wieder unter Abspaltung von Salzsäure, mit einem weiteren Molekül Alkohol und bildet damit den neutralen Schwefelsäureäther¹⁾ nach der Gleichung:



Dieser Aether wurde sowohl an seinen physikalischen Eigenschaften als auch durch die Analyse seiner Zersetzungsprodukte mit Wasser, mit dem er in Aetherschwefelsäure und Alkohol zerfällt, erkannt. Die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, auf dem Wasserbade eingeeengt und die sich ausscheidenden Krystalle analysirt:

0.5840 Gr. Substanz lieferten mit H₂SO₄ eingedampft,
0.3205 Gr. BaSO₄ entsprechend 32.26 pCt. Ba.

Die Formel (SO₄ C₂ H₅)₂ Ba + 2 H₂ O verlangt 32.89 pCt. Ba. Das Aethylschwefelsäurechlorid zersetzt sich beim Schütteln mit

¹⁾ Mazurowska: Journal für pract. Chem. [2] 13, 168.

Wasser allmählich in Aethylschwefelsäure und Salzsäure. Die wässrige Zersetzungsflüssigkeit wurde genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Salz ergab:

0.8095 Gr. Substanz lieferten 0.1635 Gr. K_2SO_4 entsprechend 23.71 pCt. K_2SO_4 , $\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ SO_2 \\ \diagdown OK \end{matrix}$ verlangt 23.83 pCt. K.

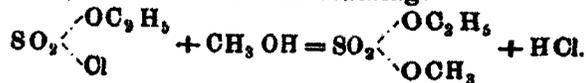
Der in Alkohol unlösliche Theil bestand wesentlich aus Chlorkalium mit geringen Beimengungen von schwefelsaurem Kali, entstanden durch theilweise Zersetzung der Aetherschwefelsäure.

In analoger Weise ist es mir gelungen, einen gemischten Aether $\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ SO_2 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$ durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid darzustellen. Es ist dies eine schwach gelbliche, sich aber durch Erhitzen leicht dunkler färbende, völlig neutrale Flüssigkeit, die bei der Analyse nachstehende Resultate ergab:

0.2912 Gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2730 Gr. CO_2 und 0.1565 Gr. H_2O , dieses ergibt:

	gefunden	berechnet für $\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ SO_2 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$
C	25.55	25.71
H	5.96	5.71

Der Prozess verläuft also nach der Gleichung:



Mit Wasser zerfällt dieser Aether augenblicklich in eine stark saure Flüssigkeit, die mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und eingedampft, Krystalle von äthylschwefelsaurem Baryt hinterliess wie folgende Analysen zeigen:

a) 0.3885 Gr. Substanz ergaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.2155 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 32.60 pCt. Ba und b) 0.4275 Gr. ergaben 0.2360 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 32.45 pCt. Ba.

Die Formel $(SO_2C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$ verlangt: 32.39 pCt. Ba. Der Aether zerfällt also mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol.

II. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol.

In analoger Weise, nur noch weit heftiger, verläuft die Reaction des Sulfurylchlorides auf Methylalkohol, so dass man für möglichst gute Abkühlung bei dem Versuche zu sorgen hat. Das Einwirkungs-

produkt, ein in seinen physikalischen Eigenschaften dem Aethylschwefelsäurechlorid sehr ähnlicher Körper, zeichnet sich von diesem nur durch grössere Beweglichkeit und leichtere Zersetzbarkeit durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus. Auf dieselbe Weise wie das Aethylschwefelsäurechlorid gereinigt und getrocknet ergab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0.6270 Gr. lieferten bei der Verbrennung 0.2190 Gr. CO_2 und 0.1300 Gr. H_2O

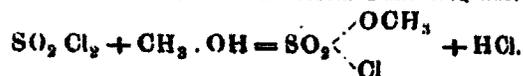
0.7385 Gr. lieferten 0.8156 Gr. AgCl .

0.4170 Gr. 0.7438 Gr. BaSO_4 .

Es ergibt sich hieraus;

	gefunden	berechnet für $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$
S	24.50 pCt.	24.52 pCt.
O_2	—	36.80
C	9.52	9.20
H_2	2.29	2.28
Cl	27.26	27.20

Die Reaction verläuft auch in diesem Falle folgendermassen:



Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf dieses Methylschwefelsäurechlorid erhält man einen, dem unter I. erwähnten gleich zusammengesetzten, neutralen gemischten Aether $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ wie

folgende Analyse ergibt:

0.3740 Gr. Substanz lieferten 0.8505 Gr. CO_2 und 0.2005 Gr. H_2O . Es entsprechen diese Zahlen:

	gefunden	berechnet für $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
C	25.56	25.71
H	5.95	5.71

Die naheliegende Annahme, dass dieser Aether durch Wasser in Methylschwefelsäure und Methylalkohol zerfallen würde, erwies sich als irrtümlich, wie aus nachstehenden Analysen des Baryt- und des Kalisalzes der bei Einwirkung des Wassers auf den Aether erhaltenen Säure ersichtlich ist.

0.4005 Gr. des Barytsalzes ergaben 0.2205 Gr. BaSO_4 , entsprechend 32.37 pCt. Ba , während $(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ 32.39 pCt. Ba verlangt.

0.4090 Gr. des Kalisalzes ergaben 0.3170 K_2SO_4 oder 23.82 pCt. K
 0.4590 Gr. - - - 0.2420 K_2SO_4 - 23.67 pCt. K.

während SO_2 $\begin{matrix} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown OK \end{matrix}$ 23.83 pCt. K verlangt.

Es zerfällt also auch dieser Aether in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol, so dass wir es hier augenscheinlich nicht mit isomeren sondern mit identischen Körpern zu thun haben. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften war ein Unterschied zwischen beiden Körpern nicht wahrzunehmen.

III. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Butylalkohol.

Das Butylschwefelsäurechlorid, auf analoge Weise aus Sulfurylchlorid und Butylalkohol dargestellt, zeigt in seinen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten von den beiden bis jetzt erwähnten Chloriden. Es zersetzt sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem es allmählig zu einer dunkelbraunen, klebrigen Masse verharzt; beim Erwärmen auf circa 80° geht diese Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich. Frisch dargestellt ist das Butylschwefelsäurechlorid eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0.2910 Gr. lieferten 0.3005 Gr. CO_2 und 0.1415 Gr. H_2O entsprechend:

	gefunden	berechnet für SO_2 $\begin{matrix} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$
C	28.15	27.83
H	5.39	5.22

Der Prozess verläuft also:



IV. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzylalkohol.

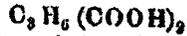
Lässt man Benzylalkohol zu Sulfurylchlorid tropfen, so entweicht unter mässig heftiger Reaction Salzsäure und es resultirt eine stechend riechende Flüssigkeit, die aber eine noch weit grössere Zersetzbarkeit zeigt, als das Butylschwefelsäurechlorid. Es ist mir trotz mannichfacher Versuche nicht gelungen, das Benzylschwefelsäurechlorid rein zu erhalten, da es sofort nach seiner Bildung zu einer dunkeln Masse verharzt, die zu Analysen in keiner Weise verwendbar erschien. Trotzdem unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Sulfurylchlorid ein den oben mitgetheilten Chloriden entsprechend zusammengesetzter Körper in der That entsteht.

Leipzig, 10. August 1876.

350. W. Dittmar: Notiz zu der von Reboul veröffentlichten Arbeit ¹⁾ über die normale Pyroweinsäure.

(Eingegangen am 15. August; verl. in der Sitzung von Hrn. K. Salkowski.)

Im Hinweis auf die unten citirte Abhandlung des Hrn. Reboul möchte ich mir erlauben, daran zu erinnern, dass ich bereits vor mehreren Jahren ²⁾ (durch Reduction der Glutansäure mittelst Jodwasserstoff) eine mit der eigentlich sogenannten nur isomere und doch, gleich dieser, beim Erhitzen nicht in Kohlensäure und Buttersäure zerfallende Pyroweinsäure erhalten und darauf hingewiesen habe, dass damit die zwei der Theorie nach existenzfähigen Säuren



welchen diese negative Eigenschaft zukommt, entdeckt seien. Welche von den beiden Säuren Methylbernsteinsäure und welche Orthopropylendicarbonsäure sei, erklärte ich für eine offene Frage. Hr. Reboul scheint es von vornherein für feststehend gehalten zu haben, dass die von Simpson aus gewöhnlichem Propylenbromid erhaltene Säure mit der eigentlichen Pyroweinsäure identisch sei. Mir schien dies zur Zeit, als ich meine Abhandlung schrieb, nicht mit der nöthigen Sicherheit nachgewiesen zu sein; sonst hätte ich natürlich meine Säure ohne Bedenken als die Orthosäure angesprochen.

Wahrscheinlich wird sich Hrn. Reboul's Säure bei genauerer Untersuchung als mit meiner Desoxyglutansäure identisch herausstellen. Wenn nicht, so läge hier zum ersten Male ein Isomerienfall vor, von dem die Verkettungstheorie keine Rechenschaft geben könnte.

Selbstverständlich bleibt Reboul das Verdienst, zuerst durch Versuche herausgefunden zu haben, welche von den verschiedenen Pyroweinsäuren die Orthosäure ist.

Glasgow, Ende Juli 1876.

Anderson's Universität.

351. J. H. van't Hoff: Beiträge zur Kenntniss des Styraz.

(Eingegangen am 18. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. Salkowski.)

Da Berthelot meine früheren Angaben über Styrol (diese Berichte IX. 2) angezweifelt hatte, habe ich zur nochmaligen Bestätigung der damals erhaltenen Resultate folgende Versuche angestellt.

Inactivität von Metastyrol. Dieses Produkt wurde zur Reinigung nach Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Aetheralkohol ausgefällt. So erhalten gaben 8 Gr., gelöst in 30 Gr. Schwefelkohlenstoff, keine Drehung auf eine Länge von 220 Mm.

¹⁾ Compt. rend. für 1876; 22. Mai und 26. Juni.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 5, 386. — Jahresb. 1872. 519.

Inaktivität des Dibromstyrols. Ebenfalls gereinigt durch wiederholte Krystallisation aus Aetheralkohol gab dieser Körper ($6\frac{1}{2}$ Gr. in 17 Gr. Aether) auf 220 Mm. keine Drehung.

Da Berthelot (Comptes rendus LXXXII. 441) bei Darstellung von Styrol aus verschiedenen Styrax-Mustern eine Substanz erhielt, deren Drehung abwechselte: -3° , $-8^{\circ}.1$ und $-8^{\circ}.4$, und dies der Bildung von inactivem Styrol bei der Destillation zuschrieb, habe ich absichtlich sogenanntes actives Cinnamol während vier Stunden zwischen 148° und 188° in alkoholischer Lösung erhitzt; es hatte sich Metastyrol gebildet und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vermittelst Alkohol auf das ursprüngliche Volum gebracht. Die Drehung vor der Probe ($-1^{\circ}.06$) hatte sich absolut nicht geändert ($-1^{\circ}.08$).

Folgendes lässt sich aus diesen Thatsachen schliessen:

1) Sie stimmen vollkommen mit meinen früheren Angaben; wenn ich die da gefundenen Zahlen benutze und mit der nunmehr nachgewiesenen Inaktivität von Metastyrol die Drehung des Styrols nach wiederholter Destillation berechne, finde ich:

$$-8^{\circ}.843 (1) - 8^{\circ}.881 (2) - 8^{\circ}.891$$

also auch damals fand ich, dass Hitze die Activität nicht beeinträchtigt.

2) Bei Erhitzung der alkoholischen Lösung (siehe oben) hatte sich Metastyrol abgeschieden; war dieser Körper aus activem Styrol gebildet worden, so hätte sich jedenfalls die Drehung gemindert.

3) Die Zahlen von Hrn. Berthelot sprechen zu Gunsten einer Beimischung in wechselnder Menge.

4) Die Trennung des durch Destillation äusserst schwierig rein zu erhaltenen Styrols in seine beiden Theile und die Erhaltung des eigentlich reinen inactiven Körpers ist nunmehr eine einfache Operation, wobei die berichteten Temperaturen keine Vernichtung der Activität herbeiführen.

Dieser Bestätigung meiner früheren Beobachtungen kann ich noch Folgendes hinzufügen:

Als von Miller (diese Berichte IX. 274) in den Styrax-Rückständen einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ auffand, lag mir der Gedanke nahe, dass vielleicht der von mir im Styrol aufgefundene Körper mit jenem identisch war, und durch theilweise Verseifung seines Zimmtsäureäthers bei der Destillation mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt sei. In diesem Fall konnte der Styrax-Rückstand noch einen activen Aether enthalten, und in dieser Absicht wurde der rohe Styrax untersucht; wirklich fand ich denselben rechtsdrehend $\alpha=0^{\circ}.70$; nach Versuchen mit alkoholischem Kali fand ich das gebildete Oel $\alpha=+4^{\circ}.89$; hierin hatte sich also der active Körper beträchtlich angehäuft. Bekanntlich sind bis jetzt im so erhaltenen Gemischen Zimmtalkohol, Benzylalkohol, Phenylpropylalkohol und neuerding

Miller's Körper aufgefunden. Da die ersten drei wohl inactiv sein werden, handelt es sich darum, die weitere Vergleichung mit Miller's Körper zu verfolgen.

Utrecht, Thierarznei-Schule.

352. D. Mendelejeff und V. Hemilian: Ueber die Zusammendrückbarkeit der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre (Eingegangen am 18. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Der Mangel an experimentellen Daten über diesen Gegenstand hatte den einen von uns bewogen in den Jahren 1872 und 1873 successive drei Apparate zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit der Luft zu construiren. Diese vorläufigen Versuche erwiesen hierbei, dass die Zusammendrückbarkeit der Luft bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre eine positive sei, d. h. $\frac{d(pv)}{dp} > 0$, wenn p den Druck und v das Volum bezeichnet. Es wächst also pv zugleich mit p und bleibt nicht constant ($\frac{d(pv)}{dp} = 0$), wie das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordern würde. Die Abweichungen von dem genannten Gesetze sind also für Luft unterhalb einer Atmosphäre nicht negativ ($\frac{d(pv)}{dp} < 0$), also nicht wie sie von Regnault für Luft bei Drucken zwischen 1 und 30 Atmosphären gefunden wurden.

Dieses unerwartete Resultat, welches für die Theorie von Interesse sein konnte, bedurfte jedoch einer Bestätigung. Zu diesem Zwecke haben Mendelejeff und Kirpitscheff im Jahre 1874 einen vierten Apparat construirt und im Jahre 1875 haben wir die Untersuchungsmethoden noch in vielen Einzelheiten vervollkommenet. Durch Arbeiten mit verschiedenen Apparaten suchte man nicht nur eine grössere Präcision in den Beobachtungen zu erreichen, sondern auch aus den Resultaten den Einfluss der Eigenthümlichkeiten der Apparate möglichst zu eliminiren.

Die Anwendung von einer Reihe von Apparaten hat jedoch das Resultat nicht wesentlich geändert: die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze für Luft bei Drucken unterhalb 600 Millimeter sind stets positiv gefunden worden. Da aber die Grösse dieser Abweichungen klein ist, so muss bei ihrer Bestimmung die Sorgfältigkeit der Beobachtungen eine möglichst grosse sein. Um Letzteres zu erreichen, wurde bei der Construction der Apparate besonders auf folgende Punkte geachtet.

1) Das Volum des Gases muss möglichst gross genommen und jedes Mal durch direkte Wägung des aus dem Gefässe abgeflossenen

und durch Gas ersetzten Quecksilbers bestimmt werden. (Das kleinste angewandte Ausgangsvolum betrug in den verschiedenen Versuchen ca. 1000 Grm. Quecksilber.) Das so bestimmte Volum muss corrigirt werden hinsichtlich der Veränderung der Form des Meniskus im Manometer, hinsichtlich der Zusammendrückbarkeit des Gefässes (wegen Veränderung des Druckes und wegen des Abfließens des Quecksilbers), und hinsichtlich der Veränderung der Temperatur.

2) Der Unterschied zwischen den Drucken in den verschiedenen Beobachtungspunkten muss möglichst gross sein (z. B. 600, 200, 60, 20 Millimeter). Die Quecksilbersäule muss mit Hilfe des Kathetometers gemessen werden, und zwar nicht durch direktes Ablesen am Massstabe des Kathetometers, was stets mehrere Fehlerquellen bedingt, sondern durch Comparation mit einem sorgfältig callibrirten Meter unter Anwendung eines Ocularmikrometers, welches eine Präcision bis zu den tausendsten Theilen des Millimeters gestattet. Die also gemessene Höhe der Quecksilbersäule muss corrigirt werden, nicht nur hinsichtlich ihrer Temperatur, sondern auch hinsichtlich der verschiedenen Capillardepression in den beiden Zweigen des Baromanometers¹⁾ (der Durchmesser der barometrischen Rohren betrug in den verschiedenen Versuchen 18 — 22 Millimeter) und der Spannung der Gase in der Barometerleere²⁾.

3) Die Temperatur des Wasserbades, welches das Gefäss mit dem Quecksilber und dem Gase einschliesst muss sorgfältig regulirt und bis zu tausendsten Theilen des Grades genau bestimmt werden.

4) Zum vollständigen Austrocknen der Apparate und des Gases muss Phosphorsäureanhydrid angewendet werden, um der Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit sicher zu sein.

Erfüllt man nicht strenge alle diese Bedingungen, so gelangt man bei den Versuchen leicht zu wenig übereinstimmenden Zahlen³⁾.

Die ausführliche Beschreibung der von Mendelejeff und Kirpitscheff angewandten Apparate und Methoden befindet sich im 1. Bande des Werkes „Experimentelle Untersuchungen über die Elasticität der Gase“ 1875 (russisch) und eine kurze Mittheilung der von

¹⁾ Die neuerdings von Fräulein Gatkowska im hiesigen Laboratorium über die Capillardepression des Quecksilbers ausgeführten Untersuchungen haben präzise Daten zur Berechnung dieser Correction geliefert.

²⁾ Die Anwendung offener Manometer ist weniger genau, da ihre Benutzung einen doppelten Fehler, im Manometer selbst und im Barometer, in das Resultat einführt.

³⁾ Die Nichterfüllung derselben genügt zur Erklärung der widersprechenden Resultate der Hll. Siljeström (Pogg. Annal. 1874, April und Mai und diese Berichte VII, 1889 und VIII, 576 und 744) und Amaga (Comptes rendus T. XIX, p. 466).

ihnen gewonnenen Resultate ist in einer Correspondenz von Kuhlberg in diesen Berichten enthalten ¹⁾

Im Laufe des verflissenen Arbeitsjahres haben wir in einem neu construirten Apparate mehrere Verbesserungen eingeführt, unter denen die wesentlichsten folgende sind. a) Das Barometer, die Meterskala und das Gefäß mit dem Gase und dem Quecksilber sind von einem und demselben Wasserbade umgeben worden. b) Es ist uns gelungen eine absolute Leere im Baromanometer herzustellen; ausserdem haben wir die Versuche so eingerichtet, dass das Resultat von der Elasticität der in der Barometerleere sich etwa vorfindender Gase unabhängig ist. c) Die Temperatur des Wasserbades wurde durch eine Mischvorrichtung während der ganzen Versuchsreihe fast vollständig constant erhalten und die sehr geringen Schwankungen wurden mit Hilfe eines Differentialthermometers genau bestimmt. d) In der Verbindung des Gasbehälters mit dem Baromanometer wurde nicht nur eine Hahnvorrichtung, sondern auch eine Kittung vermieden, so dass das Gas nur mit Gaswanden und Quecksilber in Berahrung war.

Eine eingehende Beschreibung des Apparates und der Beobachtungsmethoden wird demnächst in dem 2. Bande des oben erwähnten Werkes „über die Elasticität der Gase“ erscheinen. Wir begnügen uns hier nur die Resultate der mit Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und schwefliger Säure zwischen 650 und 20 Millimetern angestellten Versuchen mitzutheilen.

1) Wenn man, von einem bestimmten, unterhalb einer Atmosphäre liegenden Drucke ausgehend, denselben noch verkleinert, so findet man für alle untersuchten Gase positive Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze. Es ist also $\frac{d(pv)}{dp} > 0$ und die Zusammendrückbarkeit der Gase ist eine geringere, als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert. Abweichungen derselben Art wurden bekanntlich von Regnault für Wasserstoff zwischen 1 und 30 Atmosphären und von Natterer für alle Gase zwischen 100 und 3000 Atmosphären gefunden.

2) Für alle Gase wächst die Größe der positiven Abweichungen, d. h. der numerische Werth von $\frac{d(pv)}{dp}$, wenn die Größe des Ausgangsdruckes sich verringert. So ist z. B. für Wasserstoff bei $p = 400$ Millimeter $\frac{d(pv)}{dp} = + 0,000002$ und bei $p = 120$ Millimeter $\frac{d(pv)}{dp} = + 0,000010$.

¹⁾ Diese Berichte V, 486.

3) Für Gase, wie Kohlensäure und schweflige Säure findet man in der Nähe des Atmosphärendruckes negative Abweichungen:

$$\text{z. B. für CO}_2 \quad p_0 = 635 \text{ Millim.}, \quad p_1 = 200 \text{ Millim.}$$

$$p_0 v_0 = 10000 \text{ Millim.}, \quad p_1 v_1 = 10029 \text{ Millim.},$$

aber auch bei diesen Gasen werden bei geringeren Drucken die Abweichungen positiv: z. B. für CO₂

$$p_0 = 190 \text{ Millim.}, \quad p_1 = 64 \text{ Millim.}, \quad p_2 = 22 \text{ Millim.},$$

$$p_0 v_0 = 10000 \text{ Millim.}, \quad p_1 v_1 = 9996 \text{ Millim.}, \quad p_2 v_2 = 9983 \text{ Millim.},$$

und für SO₂

$$p_0 = 190 \text{ Millim.}, \quad p_1 = 60 \text{ Millim.}, \quad p_2 = 22 \text{ Millim.},$$

$$p_0 v_0 = 10000 \text{ Millim.}, \quad p_1 v_1 = 10010 \text{ Millim.}, \quad p_2 v_2 = 9996 \text{ Millim.}$$

4) Das Auffinden positiver und negativer Abweichungen für ein und dasselbe Gas je nach der absoluten Grösse des angewandten Druckes und die nahe Uebereinstimmung der Data in den Versuchen überzeugen uns, dass die erhaltenen Resultate nicht etwa von irgend einer constanten Fehlerquelle der Untersuchungsmethoden beeinflusst werden, sondern in der Natur der untersuchten Gase selbst begründet sind.

5) Da die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei geringen Drucken sehr klein sind, so müssen bei ihrer Bestimmung die Messungen der Drucke, Volumina und absoluten Temperaturen bis zu den zehntausendsten Theilen dieser Grössen genau sein; ist zum Beispiel $p_0 = 200$ Millim., $p_1 = 100$ Millim., $v_0 = 2500$ Grm., $v_1 = 5000$ Grm. Quecksilber, so müssen die Drucke bis 0,01 Millim., die Volumina bis 0,1 Grm. Quecksilber und die Temperaturen bis zu 0,01 Grad genau gemessen werden. Ist die Präcision in den Bestimmungen geringer, so werden die erhaltenen Resultate zweifelhaft.

6) Was die Zusammendrückbarkeit der atmosphärischen Luft betrifft, so muss bemerkt werden, dass die für dieselbe gefundenen Zahlen weniger scharf mit einander übereinstimmen, als es für andere Gase der Fall ist. Man könnte denken, dass dieses von irgend einer Reaction zwischen dem Sauerstoffe der Luft und dem Quecksilber abhängt. Dessenungeachtet sind die Abweichungen für Luft zwischen 600 und 20 Millimetern stets positiv. Bekanntlich hat Regnault in seinen Versuchen für Luft zwischen 760 und 22000 Millimetern negative Abweichungen gefunden; dieselben Resultate erhielt Mendelejeff (Ueber die Elasticität der Gase Bd. I) und neuerdings Mendelejeff und Bogussky¹⁾ zwischen 760 und 2200 Millimetern. Die Untersuchungen von Natterer und von Cailletet mit Luft zwischen 100 — 3000 Atmosphären ergaben dagegen wieder positive Abweichungen. Man sieht also, dass wenn man den Druck von 20 Mil-

¹⁾ Diese Untersuchungen werden im 2. Bande des Werkes „über die Elasticität der Gase“ beschrieben werden.

limeter an vergrössert, die Luft sich erst weniger, dann stärker und endlich wieder weniger als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert, zusammendrückt; die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze wechseln also für Luft zweimal das Vorzeichen: in der Nähe des Atmosphärendruckes und das zweite Mal zwischen 30 und 100 Atmosphären.

Von allen untersuchten Gasen bleiben die Abweichungen nur für den Wasserstoff bei allen Drucken positiv.

Es muss noch bemerkt werden, dass eine etwa vorhandene Condensation der Gase an den Glaswänden, wie sie von mehreren Gelehrten zugelassen wird, jedenfalls negative Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze hervorbringen würde, das Vorhandensein positiver Abweichungen ist dabei weniger zweifelhaft, als eine negative Zusammendrückbarkeit.

Es lässt sich aus den Versuchen von Natterer und den theoretischen Betrachtungen ¹⁾ für starke Drucke einerseits, und aus unseren Versuchen für geringe Drucke andererseits schliessen, dass für das Volum, welches eine bestimmte Masse eines Gases einnehmen kann, so wohl ein Minimum, wie ein Maximum existirt. Folglich ist eine bestimmte Masse eines Gases, wenn sie durch einen starken Druck comprimirt, oder wenn sie in einem grossen Raume zerstreut ist, gewissermassen einem starren oder flüssigen Körper analog: eine bedeutende Veränderung des Druckes ändert unter diesen Bedingungen nur unbedeutend ihr Volum.

St. Petersburg, im August 1876.

353. Carl Wachendorff: Ueber einige Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole.

(Eingegangen am 18. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Anknüpfend an eine vorläufige Notiz über nitrirte Benzylchloride, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit ²⁾ vorzulegen die Ehre hatte, theile ich heute in möglichst knapper Form die weiteren Resultate meiner Versuche mit.

Lässt man Chlor oder Brom auf die verschiedenen Nitrotoluole bei Temperaturen über 100° resp. 150° einwirken, so treten in den meisten Fällen, wofern eine Reaction überhaupt stattfindet, die Halogene in die Seitenkette des Nitrotoluols ein.

So erhielt ich aus Paranitrotoluol, das einige Stunden mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 125—130° erhitzt worden war, Para-

¹⁾ Siehe „Ueber die Elasticität der Gase“ Bd. I, Cap. I und II und diese Berichte V, 382.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1101.

nitrobenzylbromid, eine bei 99—100° schmelzende Substanz, die aus heissem Alkohol in schön seidenglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Aether und Alkohol, bei dessen langsamen Verdunsten sie sich in dünnen Tafeln ausscheidet. Auf der Haut erzeugt sie einen brennenden Schmerz und reizt in unerträglicher Weise die Augen und die Nasenschleimhäute. Mit Natrium- und Silbersalzen erfolgt namentlich in der Hitze sehr rasch Doppelzersetzung.

Durch Einwirkung einer grösseren Menge Brom konnte nach derselben Methode Paranitrobenzylbromid dargestellt werden. Dieses bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol feine, büschelförmig vereinigte Nadeln oder rechteckige Blättchen, die bei 82—82,5° schmelzen. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, in Wasser ist es unlöslich. Gegen Metallsalze und eine Reihe anderer Reagentien ist es sehr reaktionsfähig.

Bei etwas höherer Temperatur, sonst aber unter denselben Reaktionsbedingungen, scheint sich das unbeständigere Paranitrobenzotribromid zu bilden. Ich konnte mit einiger Sicherheit nur dessen Zersetzungsprodukte nachweisen: Parabrombenzoesäure, Nitrobrombenzoesäure und Paranitrobenzoesäure.

Gegen Chlor zeigt Paranitrotoluol bis zu einem gewissen Grade ein analoges Verhalten. Chlor verwandelt Paranitrotoluol, wenn es bei 185—190° im langsamen Strome zugeleitet wird, in Paranitrobenzylchlorid, welches Beilstein und Geitner¹⁾ und später Grimaux²⁾ schon durch Nitriren des Benzylchlorids dargestellt haben. Abgesehen von einer kleinen Differenz der Schmelzpunkte (73°; nach Grimaux 70°) stimmen die Eigenschaften des von mir dargestellten Paranitrobenzylchlorids mit den Angaben Grimaux's scharf überein. Ich möchte noch hervorheben, dass Paranitrobenzylchlorid schwieriger mit Silber- und Natriumsalzen doppelte Zersetzung ein geht als das vorher beschriebene Paranitrobenzylbromid.

Mehr als ein Atom Chlor scheint Paranitrotoluol in die Methylgruppe nicht aufnehmen zu können. Es gelang mir bisher nicht, trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen, Paranitrobenzylchlorid darzustellen.

Wenn an Stelle gasförmigen Chlors eine Substanz, die mit einiger Leichtigkeit Chlor abgibt, z. B. Antimonperchlorid mit Paranitrotoluol in Berührung kommt, so tritt nunmehr das Chlor nicht in die Seitenkette ein, sondern es entsteht Metachlorparanitrotoluol. Diese Substanz krystallisirt aus heissem Alkohol in fingerlangen, glänzenden Spiessen. Schmelzpunkt: 64—65°. Sie ist leicht löslich in

¹⁾ Ann. Ch. Ph. 139, 397.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 145, 146.

Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in zarten Nadelchen anschiesst. Mit Wasserdämpfen ist sie ungemein flüchtig. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali erhält man Chlorparanitrobenzoesäure, welche identisch ist mit Hübner's¹⁾ Nitrometachlorbenzoesäure.

In ganz analoger Weise erhielt ich aus Metanitrotoluol durch Einwirkung von Brom zunächst Metanitrobenzylbromid, einen bei 57—58° schmelzenden Körper, welcher aus heissem Alkohol in feinen Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt; ich erhielt ferner durch Anwendung der doppelten Menge Brom Metanitrobenzylbromid in Form mikroskopischer Nadelchen, die bei 101—102° schmelzen. In ihren chemischen Eigenschaften und gesammten chemischen Verhalten unterscheiden beide Körper sich nicht wesentlich von den isomeren Bromderivaten der Parareihe.

Die Versuche, Metanitrobenzotribromid durch erneute Einwirkung von Brom auf Metanitrobenzylbromid darzustellen, waren bisher erfolglos.

Ebensowenig gelang es mir Metanitrotoluol in Metanitrobenzylchlorid umzuwandeln.

Von dem Para- und Metanitrotoluol ist durchaus verschieden in seinem Verhalten gegen Brom das Orth-nitrotoluol. Die compacten, tafelförmigen Krystalle, welche man aus reinem Orthnitrotoluol erhält, wenn dieses mit einer grösseren oder geringeren Menge Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wird, sind Dibromorthonitrotoluol. Mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt gehen diese Tafeln in weisse Nadelchen über, die bei 225—226° schmelzen, beim Erkalten strahlenförmig erstarren und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in glänzenden Nadeln sublimiren. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und wässrigen Alkalien, aus denen sie durch Säuren flockig ausgefällt werden.

Ich habe diese Versuche mit vollkommen reinem Orthonitrotoluol ausgeführt, was zur Zeit,²⁾ als ich über die Reactionsprodukte des Orthonitrotoluols vorläufig berichtete, nicht der Fall war. Jene Mittheilung mag daher an dieser Stelle ihre Berichtigung finden; die damals Orthonitrobenzylchlorid und Orthonitrobenzylbromid genannten Körper gehörten der Parareihe an.

Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich diese Reactionsversuche beim Orthonitrotoluol wieder aufnehmen. Es wäre von grossem theoretischen Interesse, die drei isomeren Nitrobenzylbromide und Nitrobenzylbromide bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften genau mit einander zu vergleichen.

Chemisches Univers.-Laborium zu Bonn, d. 17. August 1876.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1866, 614.

²⁾ Diese Berichte I. c.

354. Alb. Fitz: Ueber die Gährung des Glycerins.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 19. August; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Redtenbacher fand 1846,¹⁾ dass Glycerin mit viel Wasser und etwas Bierhefe versetzt, in Gährung geräth, die mehrere Monate andauert. Es findet eine schwache Gasentwicklung statt und die Flüssigkeit wird sauer; von Zeit zu Zeit wurde mit Soda neutralisirt. Nach Beendigung der Gährung wurde abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die flüchtige Säure wurde in das Silbersalz übergeführt und gab Zahlen, die auf propionsaures Silber stimmten. Aus der Mutterlauge wurde ein Silbersalz erhalten, das Redtenbacher als ein Doppelsalz von essigsaurem und propionsaurem Silber anspricht. Redtenbacher bemerkt noch, dass seine Propionsäure auf dem gesättigten wässrigen Destillat in kleinen Oeltröpfchen aufschwimme, also nicht in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar sei. Leider macht er gar keine Angaben über die Quantitäten von Glycerin, Wasser, Bierhefe und Propionsäure.

Eine Bestätigung der Redtenbacher'schen Angaben von anderer Seite ist seitdem nicht erfolgt.

Neuerdings erhielten Ross,²⁾ sowie Armstrong und Brown³⁾ bei Wiederholung des Redtenbacher'schen Versuches nur negative Resultate.

Berthelot fand 1856³⁾, dass Glycerin mit Wasser, Kreide und Casein oder einem ähnlichen Körper versetzt und einer Temperatur von 40° C. ausgesetzt, in Gährung geräth, die Monate lang andauert. Die Gährung rührt nach Berthelot nicht von einem organisirten Fermente her. Aller oder fast aller Stickstoff des Fermentes (des Caseins) soll sich in freiem gasförmigen Zustand entwickeln. Als Gahrungsprodukt giebt Berthelot Alkohol an.

Pasteur macht in den kuralich erschienenen Etudes sur la bière S. 296 eine kurze Notiz über Glyceringahrung; dieselbe bezieht sich auf die Entwicklungsgeschichte des organisirten Fermentes; über die Gahrungsprodukte macht er keine Angaben.

Sonst liegen meines Wissens keine Literatur-Angaben über Glyceringahrung vor.

¹⁾ Ann. Chem. Ph. Bd. 57, S. 174.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 509 und Journal of the chemical Society 1876, Maiheft, S. 651.

³⁾ C. r. Bd. 43, S. 238 u. Bd. 44, S. 702, sowie Ann. Chim. Phys. 3. serie Bd. 50, S. 323.

Süet man in eine Gährflüssigkeit, die zusammengesetzt ist aus

2000	Thl. Wasser
100	- Glycerin ¹⁾
1	- phosphorsaures Kali
0.5	- schwefelsaure Magnesia
2	- Pepsin germ. ²⁾
20	- kohlensaurer Kalk

eine Spur eines Schizomyeeten ³⁾, den ich später beschreiben werde, und bringt die Gährflasche in einen Thermostat, der auf 40° C. eingestellt ist, so vermehrt sich der Schizomycet rapid; am nächsten Tage, spätestens nach 2 Tagen tritt energische Gährung ein. Es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoffgas ⁴⁾. Nach 10 Tagen ist die Gährung beendet. Man giesst die Flüssigkeit vom kohlensauren Kalk ab und unterwirft sie der Destillation. Mit den Wasserdämpfen geht ein auf dem Wasser schwimmendes Oel über, das bei fortgesetzter Destillation sich wieder löst. Man unterbricht die Destillation, wenn sich keine Tropfen und Streifen mehr am Eingang des Kühlers zeigen. Das Destillat wird noch mehrmals destillirt, und so der grösste Theil des Wassers entfernt. Das Oel wird mit der Pipette abgehoben, die restirende Flüssigkeit mit Pottasche behandelt, wobei von Neuem Oel abgeschieden wird; durch Destillation der gesättigten Pottaschelösung erhält man nochmals eine kleine Menge. Durch wiederholtes Behandeln mit frisch ausgeglühter Pottasche wird es völlig getrocknet und destillirt, es siedete von 80 bis 120°. Der systematischen, fractionirten Destillation von 5 zu 5 Grad unterworfen, trennt es sich alsbald in 2 Fraktionen, eine kleine, von 78—85° siedend, und eine grosse, von 114—118° siedend. Die Fraktionen zwischen 85 und 114 schrumpfen zu wenigen Tropfen zusammen. Die Menge der ersten

¹⁾ Das angewandte Glycerin zeigte sich bei der Prüfung als rein.

²⁾ Zugesezt als Nährstoff, nicht als Ferment.

³⁾ Von Alkoholgährungsplizen wird Glycerin nicht in Gährung versetzt; ich wählte zu dem Versuch *Mucor racemosus*, der leicht schizomycetenfrei zu cultiviren ist. Der Pils wächst auf und in der Flüssigkeit; in letzterer, so lange freier Sauerstoff darin ist. Nach mehreren Wochen wurde die Flüssigkeit untersucht; es war keine Spur Alkohol und keine flüchtige Säure gebildet worden. Der Pils assimilirt und verbrennt das Glycerin, erregt aber keine Gährung.

Ist das Glycerin nicht stark mit Wasser verdünnt, so wirkt es wasserentziehend und tödtet die Aussaat.

⁴⁾ In letzter Zeit wurden über Reduction von Nitraten zu Nitriten durch Bakterien verschiedene Mittheilungen veröffentlicht von Meusel, Traube, Griessmayer, Schaer.

Die Sache ist wohl einfach so: Bei einer Klasse von Schizomyceten-Gährungen wird Wasserstoff frei; derselbe reducirt die Salpetersäure; mit den Schizomyceten direkt hat die Reduction nichts zu thun; sie ist ein secundärer Process.

Uebrigens hat bereits 1859 Pasteur die sogenannte Salpetrigsäuregährung, die manchmal bei Rübenmelassen vorkommt, in gleicher Weise erklärt. (Bull. société chimique de Paris 1859, Sitzung vom 11. März.

Fraktion zur zweiten verhält sich wie 1 zu 5. Die erste Fraktion ist offenbar Aethylalkohol, verunreinigt durch eine kleine Menge des höher siedenden Körpers.

Die Fraktion 114—118 wurde nochmals mit frisch ausgeglühter Pottasche behandelt und in Fraktionen von 1 zu 1 Grad destillirt. Von 114—116 ging jetzt sehr wenig über; die Hauptmenge siedete constant von 116—117° (Thermometer ganz in Dampf).

Die Verbrennung ergab: Butylalkohol verlangt:

C	64.40	C	64.86
H	13.72	H	13.51.

Einige Gramm des Körpers wurden mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, die flüchtige Säure abdestillirt, und das Kalksalz dargestellt; durch fraktionirte Fällung mit salpetersaurem Silber wurden 2 Silbersalze erhalten. Das erste gab 54.8 pCt. Silber, das zweite 55.5. Buttersaures Silber verlangt 55.4.

Das Kalksalz selbst zeigte die bekannte Reaktion des normalbuttersauren Kalkes in schönster Weise.

Normalbuttersaurer und isobuttersaurer Kalk unterscheiden sich besonders noch durch den Krystallwassergehalt. Normalbuttersaurer Kalk enthält 7.76 pCt. Wasser, isobuttersaurer Kalk 29.60 pCt.; der letztere verwittert über Schwefelsäure.

Die Lösung des Kalksalzes wurde an der Luft verdunstet, zerrieben, einige Tage stehen gelassen, und bei 110° getrocknet; es verlor 8.5 pCt. Wasser. (Der Ueberschuss von 0.8 ist auf Rechnung von hygroskopischer Feuchtigkeit zu setzen; über Schwefelsäure war absichtlich nicht gestellt worden, da isobuttersaurer Kalk dabei verwittert, und der Versuch entscheiden sollte, welches von beiden Salzen vorlag.)

6 Gr. wasserfreier Roh-Alkohol wurden mit rothem Phosphor und Jod in das Jodür verwandelt; bei der fraktionirten Destillation ging die Hauptmenge bei 127—130° über; die Anwesenheit von ein wenig Aethyljodür drückte den Siedepunkt ein wenig herunter. Normalbutyljodür siedet bei 129.6°; Isobutyljodür bei 121°.

Wie oben bemerkt, siedet der bei der Gährung des Glycerins erhaltene Butylalkohol bei 116—117°. Normalbutylalkohol siedet bei 116.9°; Isobutylalkohol bei 108.4°. Der bei der Gährung des Glycerins entstehende Butylalkohol ist somit normaler.

Aus 260 Gr. wasserfreiem Glycerin wurde erhalten 23½ Gr. wasserfreier Roh-Alkohol, wovon ½ also nahe an 20 Gr. Normalbutylalkohol waren. 100 Gr. Glycerin lieferten demnach 7.7 Gr. Normalbutylalkohol.

Die Glyceringährung ist eine empfehlenswerthe Methode zur Darstellung von Normalbutylalkohol, welcher 1869 von Lieben und

Rossi, sowie von Linnemann entdeckt und auf ziemlich umständlichem Wege dargestellt wurde.

Es ist jetzt nicht mehr zulässig, den Isobutylalkohol als „Gährungs“-Butylalkohol schlechtweg zu benennen.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass auch der von Pasteur 1865¹⁾ bei Buttersäuregährungen, wobei er von milchsaurem Kalk ausging, manchmal erhaltene Butylalkohol normaler ist. Pasteur macht keine Angaben über die Eigenschaften dieses Butylalkohols und über seine Identität oder Verschiedenheit von dem damals als normaler angesehenen bei 108° siedenden Isobutylalkohol.

Ueber die Bildung von normalem Butylalkohol bei der Gährung des Glycerins mache ich mir vorläufig folgende Vorstellung. Von 2 Glycerin-Molekülen trennt sich je ein Kohlenstoffatom ab in Form von CO_2 ; die Reste verbinden sich zu Normalbutylalkohol²⁾, wobei 1 Molekül Wasser abgeschieden und 2H_2 frei wird. Findet ein Rest keine Gelegenheit, sich mit einem zweiten Rest zu verbinden, so entsteht Aethylalkohol, wobei H_2 frei wird.

Nach dem Abdestilliren des Normalbutylalkohols wurde die rückständige Gährflüssigkeit mit einer angemessenen Menge Salzsäure versetzt und destillirt, um die flüchtige Fettsäure zu gewinnen³⁾, und die Destillation nach erneutem Zusatz von Wasser öfter wiederholt. Das erste Destillat ist schwach milchig mit einigen aufschwimmenden Öltröpfchen, die folgenden klar. Die Destillate wurden mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, ein wenig aufgeköcht, von überschüssigem kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und eingedampft.

Es wurden Silbersalze dargestellt, theils durch vollständiges Füllen mit Silberlösung und fraktionirtes Ausrystallisirenlassen, theils durch fraktionirte Fällung. Die Silberbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Fraktionirtes Ausrystallisiren.	Fraktionirte Fällung.	
1) 54.5	1) 53.9	Capronsäure verlangt 48.4
2) 55.7	2) 54.9	Buttersäure 55.4
3) 55.7	3) 55.2	

Das Salz, welches zuerst ausrystallisirte, und das welches zuerst fraktionirt gefällt wurde, hatte ein körnig-sandiges Aussehn, die folgenden Salze waren ein voluminöses Haufwerk von Krystallnadeln, die dendritisch angeordnet waren.

Das Kalksalz zeigte die Reaction des normalbuttersauren Kalkes.

¹⁾ Bull. soc. chim. und Etudes sur la bière, S. 297.

²⁾ Die Bildung von Aldol aus 2 Molekülen Aldehyd giebt dieser Vorstellung eine Stütze.

³⁾ Bei gehöriger Verdünnung geht keine Spur Salzsäure über: Fittig, mündliche Mittheilung.

Die bei der Gährung des Glycerins entstehende flüchtige Säure ist also Normalbuttersaure, mit einer kleinen Beimengung einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure.

Aus 260 Gr. wasserfreiem Glycerin wurden erhalten 31.9 Gr. bei 100° getrockneter, normalbuttersaurer Kalk. 100 Gr. Glycerin lieferten 12.3 Gr. wasserfreien normalbuttersauren Kalk.

Weiteres in einer späteren Mittheilung.

Resultat: Glycerin lässt sich bei Anwesenheit von kohlen-saurem Kalk bei 40° C. durch einen Schizomyceten in Gährung versetzen.

Die Hauptprodukte der Gährung sind ausser Kohlen-säure und Wasserstoff Normalbutylalkohol und Normalbuttersaure. Nebenbei entstehen in ganz kleiner Menge Aethylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure.

355. Alb. Fitz: Ueber alkoholische Gährung.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 19. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

A. *Mucor racemosus*.¹⁾

Das Pilzmaterial habe ich seiner Zeit im hiesigen botanischen Institut rein cultivirt; es ist frei von *Mucor Mucedo*.

1) Milchzucker und invertirter Milchzucker. Eine Gährflüssigkeit, die aus 125 CC. Wasser, 8 Gr. Milchzucker und kleinen mengen Nährstoffen bestand, wurde mit einer Aussaat von *M. racemosus* versehen. Der Pilz entwickelt sich auf der Oberfläche und in der Flüssigkeit, solange freier Sauerstoff darin ist. Nach mehreren Wochen wurde die Flüssigkeit abdestillirt; das Destillat enthielt keine Spur Alkohol.

Der Pilz vermag Milchzucker nicht in Gährung zu versetzen.

16 Gr. Milchzucker wurden mit verdünnter Schwefelsäure invertirt, die Schwefelsäure mit kohlen-saurem Kalk entfernt, die Flüssigkeit auf 300 CC. gebracht, die nöthigen abgewogenen kleinen Mengen Nährstoffe zugesetzt und die Aussaat vorgenommen.

Nach 4 Wochen wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt 5.5 Gr. Zucker; es waren also circa 11 Gr. Zucker vergohren, weit mehr als die Hälfte; bei längerer Dauer wäre ohne Zweifel die ganze Zuckermenge vergohren.

Aus den beiden Versuchen geht zugleich hervor, dass Milchzucker nicht durch *M. racemosus* invertirt wird, im Gegensatz zum Rohrzucker.

¹⁾ In einer früheren Mittheilung (diese Berichte VI, S. 48) nannte ich den gährung-erregenden Pilz *Mucor Mucedo*; diese Bezeichnung ist unrichtig; sie ist umzuändern in *Mucor racemosus*.

Bierhefe verhält sich nach kürzlich veröffentlichten Versuchen von Pasteur (*Etudes sur la bière* S. 257 u. 258) ganz ebenso: Bierhefe wächst in Milchzuckerlösung, erregt aber keine Gährung.

2) Inulin und Levulose. Inulin lässt sich durch den Pilz nicht in Gährung versetzen.

10 Gr. luftrocknes Inulin wurden mit verdünnter Schwefelsäure in Levulose übergeführt, die Schwefelsäure entfernt, und nach dem Zusatz der Nährstoffe die Aussaat gemacht. Nach 5 Wochen wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt 8.0 Gr. Alkohol.

3) Milchsaurer Kalk lässt sich durch den Pilz nicht in Gährung versetzen; er wächst zwar, erregt aber keine Gährung.

4) Alkoholgrenze. In meiner Mittheilung von 1878 habe ich als Maximum des Alkoholgehaltes, bei welchem die Gährung nach Verlauf vieler Monate aufhört, $3\frac{1}{2}$ bis 4 Gewichtsprocente angegeben.

Brefeld¹⁾ findet für die Gährung bei 15° C. nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Monaten einen Alkoholgehalt von $4\frac{1}{2}$ Gewichtsprocenten. Bei höherer Temperatur konnte er den Alkoholgehalt bis $5\frac{1}{2}$ Gewichtsproc. treiben.

Pasteur²⁾ findet bei einer *M. racemosus*-Gährung, die 2 Jahre nach der Aussaat untersucht wurde, 3.3 Gewichtsproc. bei einer zweiten, die nach $2\frac{1}{2}$ Jahr untersucht wurde 3.4 Gewichtsproc.

Bei einigen neuen Versuchen erhielt ich folgende Resultate:

Die Gährflüssigkeiten bestanden aus Most guter Qualität, der mit verschiedenen Mengen Wasser versetzt war; der niedrigste Zuckergehalt betrug 8 pCt., der höchste 32 pCt. (concentrirter Most). Die Temperatur des Thermostaten schwankte von 25 bis 30° C. Nach $1\frac{1}{2}$ Monaten wurde abdestillirt.

Da empirische Alkoholbestimmungsapparate, selbst von renommirten Firmen, mitunter Zahlen liefern, die um 0.5 bis 3 Einheiten von den mittelst des Pyknometers erhaltenen Zahlen abweichen, sog ich die letztere zwar etwas zeitraubende, aber tadellose Methode vor.

Es wurden mit einer geprüften Pipette 100 CC. abgemessen und (ohne Zusatz von Kreide, der überschüssig ist, da das Destillat vollkommen neutral reagirt) destillirt. Das Destillat wurde gewogen, geschüttelt, das spec. Gewicht bei 15.6° C. bestimmt, und die entsprechenden Gewichtsprocente der Bauer'schen Tabelle entnommen. Da das spec. Gewicht von Alkoholmischungen mit der Temperatur stark variirt, wurde das Einstellen auf die Temperatur 15.6° mit besonderer Sorgfalt gemacht; es wurde dabei ein Thermometer benutzt, das in 0.2° getheilt war, bei dem 0.1° mit grosser Schärfe abgelesen werden konnte, das ferner in Bezug auf seinen Nullpunkt corrigirt und cali-

¹⁾ Untersuchungen über Alkoholgährung II. Würzburger phys. medic. Ges. 1874 und landwirthschaftliche Jahrbücher 1876, Heft 2, S. 306.

²⁾ *Etudes sur la bière*, S. 133 u. 134.

briert war. Wenn die Temperatur des Wagesimmers über 15° C. lag, wurde ein Pyknometer mit eng ausgezogenem Hals und Marke, verschliessbar mit eingeschliffenem Stöpsel, benutzt.

Von 6 Gährflüssigkeiten wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 2.3 Gewichtsproc.	4) 2.7 Gewichtsproc.
2) 2.6	5) 2.6
3) 2.3	6) 2.4

Brefeld giebt für ähnliche Versuchsbedingungen eine viel höhere Zahl an; ob der Grund der Differenz an der verschiedenen Methode der Alkoholbestimmung liegt, vermag ich nicht zu sagen.

Brefeld bemerkt¹⁾, meine Detailangaben seien richtig bis auf die, dass die Mucorzellen bei 3½ Gewichtsproc. Alkohol getödtet werden. Ich habe hierzu zu bemerken: In mehreren Fällen, wo die Mucorhefe nach der Hauptgährung Monate lang am Boden der Gährflüssigkeit lag, habe ich ein Absterben derselben beobachtet, kennlich an dem stark contrahirten Protoplasma und an der Unfähigkeit der Zellen, in frischer Gährflüssigkeit weiter zu wachsen.

Brefeld schreibt das Geschwächtwerden und sehr langsame Absterben nicht dem Alkohol zu, sondern der fortdauernden Gährung ohne Wachsthum.

Aus meinen Versuchen, wo ich gleiche Mengen Zucker mit verschiedenen Mengen Wasser in Gährung versetzte, glaube ich schliessen zu dürfen, dass wenigstens das Trägwerden der Mucorhefe wesentlich dem Alkohol zuschreiben ist. Man vergleiche auch Pasteur's Ansichten (Etudes sur la bière, Capitel über Mucorgährung bes. S. 131 und 132) über den Grund des Trägwerdens der Mucorhefe.

B. Mucor Mucedo.

4 Kolben wurden beschickt mit je 150° C. verdünntem Most von 12 pCt. Zuckergehalt. Sie wurden mit einer Aussaat von *Mucor Mucedo* (der frei war von *M. racemosus*) verachun und in einen Thermostat von 30° C. gesetzt.

Nach 7 Wochen wurde abdestillirt. Es wurden folgende Gewichtsprocente Alkohol erhalten:

1) 0,8	3) 0,8
2) 0,8	4) 0,8.

Pasteur²⁾ findet bei einer *M. Mucedo*-Gährung nach 14 Monaten 1,8 Gewichtsproc.

Brefeld³⁾ giebt für die höchst erreichbare Alkoholgrenze für diesen Pilz 2,6 Gewichtsproc. an.

¹⁾ Landw. Jahrb. 1876, Heft 2, S. 310.

²⁾ Etudes sur la bière, S. 138.

³⁾ Landw. Jahrb. 1876., Heft 2, S. 314

Resultate: *Mucor racemosus* wächst in einer Lösung von Milchsucker, vermag ihn aber nicht in Gährung zu versetzen. Der invertirte Milchsucker vergährt leicht. Der Pils vermag den Milchsucker nicht zu invertiren.

Inulin wird von *M. racemosus* nicht in Gährung versetzt, dagegen die daraus bereitete Levulose.

Der Alkoholgehalt erreicht für *M. racemosus* bei 25 bis 30° C nach 6 Wochen 2,5° Gewichtsproc., für *M. Mucedo* bei 30° C nach 7 Wochen 0,8 Gewichtsproc.

Strassburg, den 17. August 1876.

356. Julius Thomson: Vermeintliche Beziehung zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Molekulargewichten.

(Eingegangen am 21. August, verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Saikowski.)

In Pogg. Annal. Bd. 158, S. 160 sucht Hr. Klingel eine Beziehung zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Molekulargewichten darzulegen, und zwar, dass die nachgewiesene Relation keine zufällige sei. Ich glaube es beruhe dieser Schluss auf einem Irrthum.

Aus den vereinten Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, nämlich

$$\frac{p}{\gamma} = R \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$$

indem

$$R = \frac{p_0 \alpha}{\gamma_0}$$

bildet der Werth R die Grundlage der Untersuchung. Es ist hier $p_0 = 10334 \text{ Kg.}$ oder der Luftdruck auf dem Quadratmeter, $\alpha = 0.003665$ oder der mittlere Ausdehnungscoefficient und γ_0 das Gewicht eines Kubikmeters des Gases in Kilogramm.

Für Wasserstoff resultirt nun der Werth

$$R = 422.6,$$

und der Hr. Verfasser sucht zu beweisen, dass dieser Werth mit dem mechanischen Wärmeäquivalent

$$s = 424 \text{ Kilogrammometer}$$

identisch sei, und dass für andere Gase das Produkt aus demselben Molekulargewichte und dem entsprechenden Werth von R ebenfalls dem mechanischen Wärmeäquivalent gleich sei. Die Uebereinstimmung der Zahlen beruht aber auf einem Zufall, wie es sich leicht zeigen lässt.

Das Gewicht eines Kubikmeters eines Gases oder das γ_0 der Formel lässt sich nämlich in bekannter Art durch

$$\gamma_0 = g_0 \cdot \frac{m}{2} \cdot 0.06923$$

ausdrücken, indem g_0 das Gewicht eines Kubikmeters atmosphärischer Luft, m das Molekulargewicht des fraglichen Gases und 0.06923 das spezifische Gewicht des Wasserstoffs bezeichnet; es wird aber dann

$$R = \frac{p_0 \cdot \alpha}{g_0 \cdot \frac{m}{2} \cdot 0.06923}$$

oder

$$R \cdot \frac{m}{2} = \frac{p_0 \cdot \alpha}{g_0 \cdot 0.06923}$$

Die Grössen der rechten Seite der Gleichung sind unveränderlich, es ist demnach auch $R \cdot \frac{m}{2}$ eine constante Grösse; da für $m = 2$ d. h. für Wasserstoff der Werth 422.6 resultirt, muss demnach für andere Gase das Produkt aus dem fraglichen Werthe von R und dem halben Molekulargewicht denselben Werth haben.

Betrachten wir nun das mechanische Wärmeäquivalent, dann ist es durch die Formel

$$s = \frac{p_0 \cdot \alpha \cdot V_0}{c - c_0}$$

gegeben, indem V_0 das einem Kilogramm atmosphärischer Luft entsprechende Volumen, und $c - c_0$ die Differenz der specifischen Wärmen derselben bezeichnet. Nun ist aber

$$V_0 = \frac{1}{g_0}$$

indem wie oben g_0 das Gewicht eines Kubikmeters atmosphärische Luft bezeichnet. Es wird dann

$$s = \frac{p_0 \cdot \alpha}{(c - c_0) g_0}$$

Die Differenz der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck und constantem Volumen oder $c - c_0$, beträgt 0.0699, und es resultiren demnach folgende zwei Formeln

$$s = \frac{p_0 \cdot \alpha}{0.0699 \cdot g_0} \quad \text{und} \quad R \cdot \frac{m}{2} = \frac{p_0 \cdot \alpha}{0.0692 \cdot g_0}$$

Diese beiden Formeln geben zwar dieselben Werthe, aber sie sind doch ganz von einander unabhängig. In der ersten Formel, welche das mechanische Wärmeäquivalent ausdrückt, ist 0.0699 die Differenz der beiden specifischen Wärmen der Luft; in der anderen Formel ist dagegen die Grösse 0.0692 das specifische Gewicht des Wasserstoffs, das von jener ganz unabhängig ist.

Die vermeintliche Beziehung zwischen dem mechanischen Wärme-

äquivalent und den Molekulargewichten ist demnach ein Spiel des Zufalles, indem die besprochenen von einander ganz unabhängigen Grössen annähernd denselben numerischen Werth haben.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, August 1876.

357. R. Fassbender: Notiz über den Schillerstoff von *Atropa Belladonna*.

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In allen Theilen der *Atropa Belladonna* findet sich ein von Richter beschriebener „Blanschillerstoff“¹⁾; der sich durch seine grosse Beständigkeit und die starke Fluorescenz, welche sich noch in den höchsten Graden von Verdünnung erkennen lässt, auszeichnet. Ich fand denselben in allen im Handel vorkommenden Extracten von *Atropa*, welche mir zugänglich waren; ob die im Handel vorkommenden Sorten von Atropin und Atropinsalzen ganz frei von diesem eigenthümlichen Stoff sind, darüber fehlen mir Erfahrungen. Bei Versuchen mit sehr geringen Mengen von Atropin, welche aus Pflanzentheilen von *Atropa* mit dem Farbstoff abgeschieden wurden, konnte mit Leichtigkeit nur das durch Benzin abgeschiedene Atropin frei von diesem Stoffe erhalten werden.

Wie äusserst geringe Mengen von diesem Stoff noch mit Sicherheit erkannt werden, mag aus dem folgenden Versuch hervorgehen, welcher zugleich eine Methode zur Abscheidung und Erkennung dieses Farbstoffes, die sich in jeden systematischen Gang der Untersuchung auf Alkaloide in gerichtlichen Fällen einschalten lässt, an die Hand gibt.

Zwei noch unreife Beeren von *Atropa* wurden mit etwas Wasser zerquetscht und, ohne erst ausgepresst zu werden, im Wasserbade eingedampft, darauf mit Alkohol übergossen, filtrirt, die Lösung verdampft und der Rest wieder in Wasser aufgelöst. Die filtrirte Lösung, welche empfindliches Lackmuspapier deutlich röthete, wurde mit Thierkohle digerirt, durch welche der Farbstoff absorbirt wurde. Die Thierkohle wurde mit Alkohol in gelinder Wärme digerirt und ein paar Tropfen Ammoniak hinzugefügt, abfiltrirt und noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen. Es wurde ein Filtrat erhalten, das sehr deutlich Fluorescenz zeigte; dasselbe wurde auf etwa 200 cc. mit Alkohol verdünnt und noch war, wenn man von oben herab durch die Flüssigkeit sah, die eigenthümliche blaue Farbe sehr deutlich zu erkennen. 5 cc. dieser Flüssigkeit, in ein enges Probirröhrchen ge-

¹⁾ S. Dragendorff, Ermittlung der Gifte, S. 235. Ausg. von 1868. Ich habe die Beschreibung Richter's nirgends finden können.

bracht, zeigten die Reaction noch deutlich; man würde also im Stande sein noch den 30. bis 40. Theil der obigen Menge mit Sicherheit zu erkennen. Bei so sehr verdünnten Lösungen stelle man sich an ein nach Norden gelegenes Fenster und sehe durch die Flüssigkeitsschicht nach einem dunklen Hintergrunde. Auch in dem Gläschen, in welchem man die Digestion der Kohle mit Alkohol vorgenommen hat, ist die Reaction sehr deutlich zu erkennen, wenn man wartet, bis die Kohle sich auf dem Boden abgesetzt hat. Hat man weniger verdünnte Lösungen, so kann man mit einem Tropfen der Lösung die Reaction so vornehmen, dass man auf einem Uhrgläschen einen Tropfen Ammoniak hinzuliessen lässt. Hier zeigt sich recht die grosse Beständigkeit dieses Stoffes; die an warmen Tagen rasch eintrocknende Flüssigkeit gibt wiederholt mit starker Ammoniakflüssigkeit dieselbe Reaction.

Auch zur Darstellung dieses Farbstoffes scheint die im Obigen beschriebene Methode die zweckmässigste zu sein; man erhält neben dem Farbstoff einen gelben, harzigen Stoff, der in Wasser äusserst schwierig, in Alkohol leicht löslich ist.

358. R. Fassbender: Ueber einige Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen.

(Eingegangen am 22. Aug., verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Das Doppelsalz $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{aq}$ wurde zuerst durch Philips, H. Rose und andere beobachtet. Rose erhielt dieses Salz durch Vermischen von Lösungen von Calciumsulfat und Kaliumsulfat. Struve (s. Jahresbericht 1869 pag. 255) hat dieses Salz erhalten durch Behandlung von Gyps mit Kaliumnitrat, Chlorkalium und Jodkalium. Dass dieses Salz nach der zweiten Methode, durch Behandlung von Gyps mit Chlorkalium sich bildet, möchte mir aus Gründen, welche ich weiter unten entwickeln werde, zweifelhaft sein.

Dasselbe wurde von mir sehr rein erhalten durch Auflösen von Kaliumsulfat in einer gesättigten Gypslösung. Ich wurde zu dieser Methode geleitet durch den Umstand, dass Gyps äusserst schwierig in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich ist.

Die Menge des Kaliumsulfats wurde so gewählt, dass die dem Gypswasser gleiche Menge reinen Wassers durch dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden wäre. Die Abscheidung des Doppelsalzes in feinen, seidenglänzenden Nadeln beginnt fast augenblicklich; nach Monate langem Stehen scheiden sich indessen noch geringe Mengen aus.

Als ich die durch Abscheidung des Doppelsalzes verdünnter gewordene Auflösung durch Abdampfen ein wenig concentrirte und in

die Kälte stellte, wurde neben einer geringen Menge Kaliumsulfat auch noch Doppelsalz abgeschieden.

Dasselbe Doppelsalz wurde erhalten durch Behandlung von Gyps mit Kaliumsulfatlösung und durch Auflösen von Kaliumsulfat in einer mit Gyps gesättigten Lösung von Salpeter (s. unten).

Der letztere Umstand, so wie auch die von mir bei Untersuchungen über die Löslichkeit von Gyps in einigen Salzlösungen gemachte Beobachtung, dass Gyps durch Salpeterlösung verändert wird, scheinen mit den Wahrnehmungen Struves übereinzustimmen.

Ein Calcium-Ammoniumsulfat glaubt O. Popp unter Absätzen welche beim Abdampfen von Lagunenwasser erhalten wurden, beobachtet zu haben, jedoch sind seine Bemühungen, dieses Salz zu isoliren gescheitert. (s. Jahresbericht pag. 312.)

Die Beobachtung von Popp ist richtig; das Salz existirt in der That und ist das vollkommene Analogon des Kalium-Calciumsulfats. Eine Analyse des Salzes ergab die folgende Zusammenstellung:

Ca	=	12,75
NH ₄	=	13,21
SO ₄	=	67,94
H ₂ O	=	6,10 (aus dem Verlust.)

Der Gesamtglühverlust Ammoniumsulfat + Wasser betrug 56,66 pCt. Der Formel Ca SO₄ + (NH₄) SO₄ + aq entspricht die folgende procentische Zusammenstellung:

Ca	=	13,09
NH ₄	=	12,58
SO ₄	=	67,13
H ₂ O	=	6,30

Durch Wasser wird dieses Salz zerlegt in Ammoniumsulfat und Calciumsulfat.

Das Salz wurde auf die folgende Weise erhalten: 285 Gr. Ammoniumsulfat wurde zu 800 CC. aufgelöst, mit Gyps gesättigt, bis zu 600—500 CC. eingedampft und bei 40° bis 50° filtrirt.

Es scheint, dass diese Concentrationsverhältnisse ziemlich genau eingehalten werden müssen. Will man das Salz in grösserer Menge erhalten, so kann man die Salzlösung, aus welcher das Doppelsalz auskristallisirt ist, aufs Neue mit Gyps bei 40° bis 50° sättigen, oder gesättigtes Gypswasser hinzufügen und eindampfen, bis die oben angegebene Concentration erreicht ist.

Bekanntlich geben Gypslösungen sehr leicht übersättigte Lösungen; eine Ausscheidung von Gyps ist indessen, wenn die obigen Concentrationsverhältnisse eingehalten und ein zu grosser Ueberschuss von Gypslösung vermieden wird, nicht zu befürchten.

Nachdem das Salz auskristallisirt ist, wird mit Hilfe einer

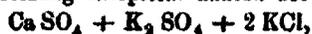
Bunsen'schen Filtrirvorrichtung abfiltrirt und das Salz wiederholt zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst. Wie die obige Analyse beweist, ist die Menge des beigemengten Ammoniumsulfats äusserst gering. Das Salz scheint mit dem Kalium-Calciumsulfat isomorph zu sein, wie dieses in rhombischen Prismen zu krystallisiren.

Kalium-Calciumsulfat-chlorid.

Bei den oben erwähnten Versuchen¹⁾ über die Löslichkeit von Gyps in verschiedenen Salzlösungen wurden mit gesättigter Chlorkaliumlösung zwei sehr abweichende Resultate erhalten. Bei einem vor längerer Zeit vorgenommenen Versuche waren äusserst geringe Mengen von Kalk in Lösung gegangen, während, als später der Versuch mit reinem, völlig sulfat- und kalkfreiem Chlorkalium wiederholt wurde, sich die Löslichkeit von Gyps als ziemlich bedeutend erwies; bei 8° Celsius 1 Theil Gyps in 162 Theilen gesättigter Chlorkaliumlösung. Glücklicherweise war ich noch im Besitze einer Lösung des früher gebrauchten Salzes; dasselbe erwies sich, obwohl durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, als sulfathaltig. Ich erwartete nun, dass in einer mit Chlorkalium und Gyps gesättigten Lösung durch Eintragen von festem Kaliumsulfat eine Abscheidung von Gyps oder von Kalium-Calciumsulfat erfolgen werde. Es erfolgte auch in der That die Abscheidung eines krystallinischen Salzes, das, auf die oben beim Calcium-Ammoniumsulfat beschriebene Weise vom anhängenden Chlorkalium befreit, die folgende Zusammensetzung hatte:

Ca	=	6,74
K	=	36,57
SO ₄	=	41,35
Cl	=	16,12

Die Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel:



welche verlangt:

Ca	=	8,71
K	=	33,98
SO ₄	=	41,83
Cl	=	15,47

Der Wassergehalt wurde gefunden zu I) 3,96 pCt. und II) 3,65 pCt.; einem Molekül Wasser würden 3,77 pCt. Wasser entsprechen.

An der Existenz eines Salzes von der Formel $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{KCl} + \text{H}_2 \text{O}$ ist demnach wohl nicht zu zweifeln.

¹⁾ Die Resultate dieser Versuche sind zusammengestellt in der im vorigen Monate gedruckten Doctor-dissertation des Herrn Haver-Droeze; in derselben ist auch die Analyse des Salzes $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{KCl} + aq$ mitgetheilt.

Ich habe seitdem dieses Salz in grösserer Menge auf die folgende Weise bereitet. In eine bei 16° C. gesättigte Lösung von Chlorkalium und Gyps trägt man einen geringen Ueberschuss (etwas mehr, als zur Bildung der obigen Doppelsalze nöthig ist) ein, erwärmt bis ungefähr 30° C. und lässt einige Tage stehen. Man filtrirt bei einer Temperatur von 30° C., bei welcher Temperatur weder Lösung noch Zersetzung stattzufinden scheint. Eine Analyse des in grösserer Menge bereiteten Salzes hat bis jetzt noch nicht stattfinden können; ich hoffe, dieselbe in Kurzem mitzutheilen.

Sollte auch Struve durch Einwirkung von Chlorkalium auf Gyps nicht dieses Salz oder ein Gemenge dieses Salzes mit dem Kalium-Calciumsulfat erhalten haben?

Im Chlorammonium ist Gyps reichlich löslich; die Löslichkeit wurde bestimmt zu 1:92 bei 15° C. Ich erwartete, dass durch Eintragen von Kaliumsulfat in die mit Chlorammonium und Gyps gesättigte Lösung ein dem vorigen analoges Doppelsalz sich bilden würde. Es entsteht in der That ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Gypses zeigte. Auch die chemische Analyse liess diese Substanz als Gyps erkennen.

Der Glühverlust betrug 22,63 pCt.; Gyps enthält 20,93 pCt. Krystallwasser; der Kalkgehalt betrug 30,59 pCt.; Gyps enthält 32,56 pCt. Kalk; das beigemengte NH_4Cl , aus dem Chlorgehalte berechnet, betrug nicht mehr als 1,50 pCt.

Es ist wohl auffallend, dass unter diesen Umständen nicht wenigstens das Calcium-Kaliumsulfat entsteht, das unter so mannigfachen Umständen sich bildet und nicht in dem Maasse die Aufmerksamkeit der Mineralogen und Geologen auf sich gezogen hat, als es wohl verdient. Ob bei einer andern Concentration der Chlorammonium-Lösung andere Resultate erhalten werden, darüber werden noch Versuche angestellt.

Auch in Kaliumnitratlösungen ist Gyps in ziemlicher Menge löslich; in einer bei 15° gesättigten Salpeterlösung lösten sich bei 15½° 1 Theil Gyps in 82 CC. Lösung, bei 20° sogar 1 in 69 CC.

In die bei gewöhnlicher Temperatur (15°) mit Salpeter und Gyps gesättigte Lösung wurde Kaliumsulfat eingetragen und unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, von welchem, um einer Verunreinigung mit Salpeter möglichst zuvor zu kommen, bei ungefähr 30° abfiltrirt wurde. Das Salz wurde, um einer Zersetzung des Kaliumnitrats so viel als möglich zuvor zu kommen nur schwach geglüht; der Gewichtsverlust betrug 5,93 pCt. Der schwach geglühte Rest zeigte die folgende Zusammensetzung:

Ca = 11,92 pCt.

K = 26,78 pCt.

SO₄ = 57,41 pCt.Die Zusammensetzung des Salzes Ca SO₄ + K₂ SO₄ ist:

Ca = 12,90 pCt.

K = 25,16 pCt.

SO₄ = 61,90 pCt.

Der Wassergehalt ist 5,5 pCt.

Es ist offenbar, dass wir hier dasselbe Salz verunreinigt oder verbunden mit einer gewissen Menge Salpeter haben.

Bemerkenswerth ist die Hartnäckigkeit, mit welcher eine nicht unbedeutende Menge Salpeter zurückgehalten wird. Dieselbe berechnet sich aus dem Ueberschuss des Kaliums, gut 3 pCt. zu etwa 8 pCt.

Wie hartnäckig leichtlösliche Verbindungen oft von Niederschlägen zurück gehalten werden, davon lieferte bei den oben erwähnten Versuchen über die Löslichkeit von Gyps in Salzlösungen noch Bittersalz ein recht auffälliges Beispiel.

In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist Gyps absolut unlöslich. Dasselbe wurde auf die folgende Weise constatirt. In 200 CC. einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung¹⁾ wurde eine gewogene Menge sehr reinen Gypses²⁾ gebracht und unter häufigem Umrühren einige Tage stehen gelassen, sodann wurde die Menge des nicht gelösten Gypses bestimmt. Die ganze Menge Gyps wurde in dem nicht gelösten zurückgefunden.

Aus einer gesättigten Gypslösung wird durch festes Magnesiumsulfat — die Menge wieder so gewählt, dass die gleiche Menge Wasser mit dem Magnesiumsulfat eine gesättigte oder fast gesättigte Lösung entstehen würde — ein Niederschlag hervorgebracht, der aus Gyps und Magnesiumsulfat besteht, übrigens unter dem Mikroskope nicht die eigenthümliche Krystallform des Gypses erkennen lässt. Die Menge des mit niedergeschlagenen Magnesiumsulfats (Mg SO₄ + 7 aq) beträgt etwa 15 pCt. Mit Versuchen über das Verhalten von Chlor-natrium — Natriumnitrat — und Ammoniumnitratlösung bin ich noch beschäftigt.

Die absolute Unlöslichkeit von Gyps in gesättigter Magnesiumsulfatlösung möchte gestatten, die von Scherer angegebene Methode der Scheidung sehr kleiner Mengen Kalk von grossen Mengen von

¹⁾ Das zu diesem Versuche gebrauchte Magnesiumsulfat war, um der völligen Abwesenheit von Kalk sicher zu sein, aus wässrigem, warmen Alkohol umkrystallirt.

²⁾ Ein sehr schönes Präparat wird erhalten, wenn man in sehr verdünnte, auf 40° bis 50° erwärmte Schwefelsäure nach und nach Chlorcalciumlösung tröpfelt; der Gyps scheidet sich dann beim Erkalten langsam und sehr schön krystallirt aus.

Magnesia in einigen Fällen etwas zu vereinfachen. Diese Methode (s. Rose, Lehrbuch II pag. 41 die Note; auch in die neueste Auflage von Fresenius ist diese Methode aufgenommen) besteht in der Ueberführung beider Erden in Sulfate und der Scheidung durch wässrigen Alkohol.

Ist man gezwungen mit 50 und mehr Grammen zu operiren — ein Fall, der sich freilich sehr selten vorthun wird — so wird diese Methode doch äusserst lästig und kaum ausführbar wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumsulfats in wässrigem Alkohol.

Man könnte dann, nach der Ueberführung in Sulfate, mit wenig Wasser — die Menge würde sich nach dem Gewichte der zu scheidenden Sulfate richten — behandeln und den unlöslichen Rest nach Scherer's Methode trennen.

Maastricht, im August 1876.

359. E. Godeffroy: Die Silicowolframate des Caesiums und Rubidiums.

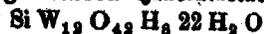
Eingegangen am 25. August; verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Bekanntlich verdankt wir C. Marignac¹⁾ fast allein unsere bisherige Kenntniss der Silicowolframsäure und ihrer Salze. Nach ihm geben Wolframsäure und Siliciumsäure mehrere Verbindungen, von denen die wichtigste und beständigste die Silicododeciwolframsäure (acide silicotungstique) oder schlechthin Silicowolframsäure ist, welche beim Kochen von gelatinöser Siliciumsäure mit einer Lösung von saurem wolframsaurem Kalium oder Natrium entsteht und sich aus ihren meist gut krystallisirenden Salzen leicht abcheiden lässt.

Diese Säure bildet zwei Hydrate, das eine



in grossen, farblosen, glänzenden Quadratocäedern, das andere



in Rhomboedern krystallisirend. Beide Hydrate unterscheiden sich durch ihr Verhalten an der Luft; das erste verwittert nämlich leicht an trockener Luft, das zweite nicht. Beide Hydrate sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich und geben nach Marignac Salze, welche mit Ausnahme des Quecksilberoxydsalzes, in Wasser leichtlöslich und fast sammtlich gut krystallisirbar sind.

Ich habe nun auch versucht, die silicowolframsauren Salze des Caesiums und Rubidiums darzustellen und gefunden, dass beide Salze in kaltem Wasser sehr schwerlöslich sind.

¹⁾ Annal. Ch. Ph. 4, III. 5.

Silicowolframsaures Caesium.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Chlorcaesium mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure, so entsteht sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Wasser vollständig ausgewaschen werden kann. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag wurde analysirt und ergab die Formel $\text{Si W}_{12} \text{O}_{42} \text{Cs}_3$.

Ich erhielt nämlich im Mittel von 3 Versuchen:

	berechnet	gefunden
$4 \text{Cs}_2 \text{O} = 1124.8$. . .	28.34 pCt.	28.11 pCt.
$\text{Si W}_{12} \text{O}_{42} = 2844$. . .	71.66 "	71.63, "
	100.00 pCt.	100.74 pCt.

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass eine genau gewogene Menge des bei 100° C. getrockneten silicowolframsauren Caesiums mit Quecksilberoxydulnitratlösung gekocht wurde, wodurch unlösliches, gelbes silicowolframsaures Quecksilberoxydul und leichtlösliches Caesiumnitrat gebildet wurde. Letzteres wurde durch Filtration vom Niederschlage getrennt, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxydulsalz gefällt, der nun entstandene Niederschlag von Schwefelquecksilber abfiltrirt und aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrate nach Verjagung sämmtlichen Schwefelwasserstoffgases das Caesium durch Platinchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Caesiumplatinchlorid wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, gewogen und auf Caesiumoxyd berechnet. Der Niederschlag von silicowolframsaurem Quecksilberoxydul wurde durch Salzsäure zerlegt, das entstandene Quecksilberchlorür abfiltrirt, aus dem Filtrate die in Lösung gegangene kleine Menge Quecksilbersalz durch Schwefelwasserstoff gefällt, abermals filtrirt, die Flüssigkeit behufs Verjagung des Schwefelwasserstoffgases zum Sieden erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft. Der erhaltene Rückstand von Silicowolframsäure wurde bei 100° C. getrocknet, hierauf gewogen und auf Silicowolframsäureanhydrid berechnet. (Um ganz sicher zu gehen, wurde die bei 100° C. getrocknete, hierauf gewogene Silicowolframsäure schliesslich durch Glühen in Anhydrid verwandelt und wieder gewogen.)

Das silicowolframsaure Caesium ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. 100 Theile lösen bei

20° C. nur 0.005 Theile des Salzes.
100° C. „ 0.52 „ „ „

1 Theil Salz löst sich demnach bei
20° C. in 20000 Theilen Wasser
100° C. „ 192—200 „ „

In Alkohol ist das Salz vollständig unlöslich, ebenso auch in salzsäurehaltigem Wasser, in Ammoniakflüssigkeit dagegen in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich.

Silicowolframsaures Rubidium.

Eine wässrige Lösung von Chlorrubidium gibt mit einer wässrigen Lösung von Silicowolframsäure ebenfalls einen weissen Niederschlag von $\text{Si W}_{12}\text{O}_{38}\text{Rb}_3$.

Ich erhielt nämlich im Mittel von 3 Versuchen:

	berechnet	gefunden
$4\text{Rb}_2\text{O} = 748$	20.82 pCt.	19.99 pCt.
$\text{Si W}_{12}\text{O}_{38} = 2844$	79.18 "	80.02 "
	100.00 pCt.	100.01 pCt.

Die Analyse wurde ähnlich ausgeführt wie bei dem silicowolframsauren Caesium.

Das silicowolframsaure Rubidium ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem. Es lösen 100 Theile Wasser bei

20° C. 0.69 Theile des Salzes

100° C. 5.06 " " "

1 Theil des Salzes ist demnach

bei 20° C. in 145—150 Theilen Wasser löslich

" 100° C. " 19—20 " " "

Das Silicowolframsaure Rubidium ist ebenfalls unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in säurehaltigem Wasser, dagegen ausserordentlich leichtlöslich in ammoniakalischem.

Es gelang mir nicht, durch langsames Erkalten der bei 100° C. gesättigten Lösung oder durch freiwilliges Verdunsten der bei 20° C. gesättigten Lösung messbare Krystalle zu erhalten.

Vergleicht man die Löslichkeit der darauf untersuchten Caesium- und Rubidiumsalze mit der Löslichkeit der übrigen Alkalimetallsalze, so kommt man zu dem eigenthümlichen Resultate, dass beinahe sämtliche einfache Salze des Caesiums und des Rubidiums bedeutend leichter löslich sind als diejenigen der übrigen Alkalimetalle, dass dagegen alle Doppelsalze des Caesiums und des Rubidiums bedeutend schwerer löslich sind, als die der übrigen Alkalimetalle. Diese Schwerlöslichkeit gilt auch für Salze mit complicirten Säureradicalen, wie für die Silicowolframate, die Borfluormetalle etc. Man ersieht dies leicht aus folgender kleinen Zusammenstellung.

A. Einfache Salze.

100 Theile Wasser lösen bei

	0° C.	1° C.	5° C.	7° C.	9° C.	10° C.	18.75° C.	20° C.
Chlorcaesium	sehr leichtlöslich							
Chlorrubidium ¹⁾	—	76.88	—	82.89	—	—	—	—
Chlorkalium ²⁾	28.5	—	—	—	—	32.0	—	—
Chlornatrium ³⁾	35.52	—	35.63	—	35.74	—	—	—
Chlorlithium ⁴⁾	63.7	—	—	—	—	—	—	80.7
Chlorammonium ⁵⁾	—	—	—	—	—	—	36.7	—
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	5° C.	16° C.	20° C.	34° C.			
Bromrubidium ⁵⁾	—	98.0	104.8	—	—			
Bromkalium ⁶⁾	53.48	—	—	64.52	—			
Bromnatrium ⁶⁾	77.5	—	—	88.4	—			
Bromlithium ⁶⁾	143.0	—	—	—	196.0			
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	5° C.	6.9° C.	10° C.	17.4° C.	19° C.	20° C.	
Jodrubidium ⁵⁾	—	—	137.5	—	152.0	—	—	
Jodkalium ⁶⁾	127.9	132.1	—	136.1	—	—	142.2	
Jodnatrium ⁶⁾	158.7	—	—	—	—	—	178.6	
Jodlithium ⁶⁾	151.0	—	—	—	—	164.0	—	
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	3.2° C.	5° C.	10° C.	20° C.			
Caesiumnitrat ¹⁾	—	10.58	—	—	—			
Rubidiumnitrat ¹⁾	20.1	—	—	435.0	—			
Kaliumnitrat ⁷⁾	13.0	—	17.1	21.1	31.2			
Natriumnitrat ⁸⁾	72.9	—	—	80.8	87.5			
Lithiumnitrat ⁴⁾	43.3	—	—	—	75.7			
Ammoniumnitrat ⁸⁾	—	—	—	185.2	—			
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	4.7° C.	13° C.	13.32° C.	18.2° C.	19° C.	20° C.	24.4° C.
Rubidiumchlorat ⁵⁾	—	2.8	3.9	—	4.9	5.1	—	—
Kaliumchlorat ⁷⁾	3.33	—	—	5.62	—	—	—	8.44
Natriumchlorat ⁴⁾	81.9	—	—	—	—	—	99	—
100 Theile Wasser lösen bei								
	-2° C.	0° C.	5° C.	10° C.				
Caesiumsulfat ¹⁾	158.7	—	—	—				
Rubidiumsulfat ¹⁾	—	—	—	42.4				
Kaliumsulfat ⁹⁾	—	8.36	9.1	9.7				

- ¹⁾ Nach Bunsen.
²⁾ „ G. J. Mulder.
³⁾ „ Poggiale.
⁴⁾ „ Kremers.
⁵⁾ „ Reissig.
⁶⁾ „ Gerardin.
⁷⁾ „ Gay-Lussac.
⁸⁾ „ T. Harris.

100 Theile Wasser lösen bei

	25° C.	100° C.
Saures Caesiumtartrat ¹⁾	9.71	98.04
" Rubidiumtartrat ¹⁾	1.19	11.9
" Kaliumtartrat ¹⁾	1.12	1.12

B. Doppelsalze.

100 Theile Wasser lösen bei

	0° C.	10° C.	20° C.	100° C.
Caesiumplatinchlorid ¹⁾	0.024	0.05	0.079	0.377
Rubidiumplatinchlorid ¹⁾	0.184	0.154	0.141	0.634
Kaliumplatinchlorid ¹⁾	0.74	0.9	1.12	1.16

100 Theile Wasser lösen bei

	20° C.	100° C.
Caesiumplatinchlorür	3.4	12.1
Kaliumplatinchlorür ²⁾	sehr leichtlöslich.	

100 Theile Wasser lösen bei

	17° C.
Caesiumalaun ³⁾	0.62
Rubidiumalaun ³⁾	2.27
Kaliumalaun ³⁾	13.5

C. Salze mit complicirtem Säureradical.

100 Theile Wasser lösen bei

	20° C.	100° C.
Caesiumsilicowolframat	0.005	0.52
Rubidiumsilicowolframat	0.69	5.06
Kaliumsilicowolframat ⁴⁾	sehr leichtlöslich.	

100 Theile Wasser lösen bei

	20° C.	100° C.
Caesiumborfluorid	0.92	0.04
Rubidiumborfluorid	0.55	1.0
Kaliumborfluorid ⁵⁾	1.43	—

Giessen, im August 1876.

¹⁾ Nach Bunsen.²⁾ " Magnus.³⁾ " Redtenbacher.⁴⁾ Ann. Ch. Phys. 4. III. 5.⁵⁾ Nach Stolba.

360. J. W. Brühl: Ueber Dampfdichte-Bestimmungen.

(Eingegangen am 23. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Wer sich oftmals mit Feststellung des specifischen Gewichts von Dämpfen beschäftigte, wird den Werth des Geschenke, welches Hr. A. W. Hofmann durch seine wesentliche Erweiterung der Gay-Lussac'schen Methode der Wissenschaft machte, dankbar anerkennen. Ueber die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens liegen indessen nur wenige Angaben vor. Hr. Hofmann selbst hat das Gasvolumengewicht von bis 150° siedenden Substanzen im Wasserdampf und des bei 218° kochenden Naphtalins im Anilindampf nehmen können¹⁾ und Hr. Adolph Schröder²⁾ giebt an, das specifische Dampfgewicht des bei 181°.5 siedenden Anilins im Wasser- und das des Cumarins vom Siedepunkt 291°³⁾ im Anilindampf bestimmt zu haben.

Ich habe in jüngster Zeit eine ganze Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt und da sich auch einige Modificationen, welche ich bei Ausführung der Experimente angewandt habe, als gut bewährten, so dürfte die Mittheilung meiner Erfahrungen vielleicht Manchem willkommen sein.

Um das Gasvolumengewicht einer hoch siedenden Substanz nehmen zu können, d. h. dieselbe in einen überhitzten, dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgenden Dampf zu verwandeln, stehen bekanntlich zweierlei Wege offen: entweder wird die Temperatur des Mediums, welches die Auflösung der Substanz in Gasmoleküle bewirken soll, eine genügend hohe sein, oder der durch das Vergasen sich erzeugende Druck wird herabgestimmt werden müssen.

Der Anwendbarkeit eines hoch temperirten Verdampfungsmittels steht die unliebsame Thatsache entgegen, dass derartige Körper, wie z. B. Amylanilin, Diphenylamin, Creosot, einen sehr geringen Wärmehalt zu besitzen pflegen. Versuche, welche ich mit einem von 250—300° siedenden Buchenholztheer-Creosot anstellte, ergaben, dass die Temperaturdifferenz innerhalb des Dampfmantels zwischen der Mitte und einem noch mehrere Centimeter von der Ausflussöffnung entfernten Punkte 100° überstieg, trotz der rapidesten Destillation. Es wird also zunächst der Anilindampf immer noch das intensivste Erwärmungsmittel bleiben.⁴⁾

Wenn es sich demnach bei Bestimmung des Gasvolumengewichts von schwer flüchtigen Substanzen wesentlich darum handelt, den Druck

¹⁾ Diese Berichte I, 198.

²⁾ Ebendas. IV, 470.

³⁾ Nicht 170°, wie in der citirten Abhandlung bemerkt ist.

⁴⁾ Herr J. Grabowski hat sich bei einigen Versuchen des Naphtalindampfes, dessen spec. Wärme übrigens auch keine grössere sein soll, bedienen können. Diese Berichte VIII, 1487.

zu vermindern, so kann dieser Zweck in doppelter Weise erreicht werden: durch Vergrößerung des Vacuums und durch Anwendung einer sehr kleinen Menge der zu untersuchenden Substanz.

Eine geringere Quantität als 10 Milligramm einzuführen dürfte sich indessen nicht empfehlen, wenn man bedenkt, dass ein Wägungsfehler von $\frac{1}{10}$ Mg. das Resultat bereits um 1 pCt. verschlechtert und dass auch die Genauigkeit der Depressions-Messung proportional ist dem Gewichte der verdampften Substanz. Es wird also, verbunden mit Anwendung möglichst geringer Stoffmengen, die Ausdehnung der Torricelli'schen Leere das wirksamste Mittel zur Bestimmung des Gasvolumengewichts derartiger Substanzen sein.

Auf diese Weise gelang es mir, die Dampfdichte bei ca. 250° siedender Körper im Wasserdampf zu bestimmen und in den meisten Fällen wird für bei so hoher Temperatur verdampfende Stoffe der Wasserdampf als Medium ausreichen. Die Schärfe der Resultate, welche hier erlangt werden kann, wird offenbar bei Benutzung von Anilin u. s. w. nicht entfernt zu erlangen sein, denn einmal ist die Wärmecapazität des Wasserdampfes eine sehr grosse und es bietet daher keine Schwierigkeit, die Temperatur innerhalb des Mantels überall auf gleicher Höhe zu halten und ferner ist die Temperaturbestimmung selbst eine ungemein sichere, man ist ganz unabhängig von einem Thermometer und liest die Temperatur aus dem Barometerstand nach Regnault's genauen Bestimmungen ab. Dass aber die Fehlerquellen auf ein Minimum reducirt werden müssen, wenn man die Dampfdichte hoch siedender Substanzen nur mit leidlicher Sicherheit bestimmen will, ergiebt sich aus einem flüchtigen Blick auf nachstehende Tabelle, in welcher man unter p die kleinen Mengen der angewandten Substanzen, unter B aber den von diesen ausgeübten Druck verzeichnet findet.

Inwiefern es mir gelungen ist, die Fehlerquellen zu eliminiren, wird der Leser aus der folgenden Beschreibung des Verfahrens beurtheilen können.

Das Glasrohr, in welchem die Verdampfung der Substanz bewerkstelligt wird, ist möglichst voluminös, es ist nicht getheilt und braucht weder genau cylindrisch noch ganz gradlinig zu sein. Bei allen meinen Versuchen diente ein und dasselbe Rohr, von ca. 1.5 M. Länge, 18 Mm. lichter Weite und 1.5 Mm. Wandstärke¹⁾. Um es mit Quecksilber gefüllt (etwa 5 Kg.) bequem mit dem Finger schliessen und umkehren zu können, war das offene Ende vor der Lampe etwas zusammengeschmolzen. Durch Umkehren dieses Rohres in der Wanne wurde ein Vacuum von ca. 190 CC. erhalten.

¹⁾ Es werden wohl diese Dimensionen so ziemlich das Maximum des Erreichbaren bilden, soll anders nicht die Handlichkeit des Apparates wesentlich leiden.

Zur genauen Volumenbestimmung war das Instrument vorher in folgender Weise zugerichtet. Etwa 820 Mm. vom offenen Ende entfernt wurde ein auf die Längsaxe senkrechter Strich mit einer feinen Felle eingegraben und nunmehr das Rohr genau bis zu dieser Marke mit reinem Quecksilber gefüllt und Gewicht und Temperatur desselben bestimmt. Hieraus ergibt sich der Inhalt des Rohres bis zur Marke; bei dem meinigen betrug er 185.513 CC. Nun wurde in einen kleinen, 15 CC. fassenden Glascylinder Quecksilber gegossen, der Inhalt in das bis zur Marke schon gefüllte Rohr entleert und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die Zunahmen der Quecksilberhöhe wurden jedesmal genau gemessen; sie betragen:

57.3 Mm., 57.6 Mm., 57.5 Mm.,
im Mittel 57.467 Mm.,
1 Mm. = 0.261 CC.

Die Röhre war somit bis 172.4 Mm. von der Marke nach der Oeffnung zu calibrirt. Wenn die Röhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt wird, so befindet sich die Kuppe auch bei dem höchsten Barometerstande noch einige Centimeter unterhalb des Feilstrichs.

Das Volumen eines abgesperrten Dampfes wird demnach bestimmt, wenn die in Mm. ausgedrückte Entfernung der Quecksilber-Kuppe von der Marke mit 0.261 multiplicirt und dieses Produkt zu dem ein für allemal bekannten Volumen (bis zur Marke = 185.513 CC.) addirt wird. Der bei dieser Messung mögliche Fehler wird 0.1 CC. niemals erreichen, oder, bei einem Rauminhalt von beinahe 200 Ccm. ist das Volumen mit einer Genauigkeit von mindestens 0.05 pCt. bestimmbar.

Diese Calibrirung nimmt nicht mehr als eine halbe Stunde in Anspruch und das Instrument hat neben der weit grösseren Genauigkeit den Vorzug vor solchen mit geätzter Scala, dass es bei der plötzlichen Erhitzung widerstandsfähiger ist. Im hiesigen Laboratorium sind etwa 50 Dampfdichte-Bestimmungen mit derartigen Röhren gemacht worden, ohne dass jemals eine gesprungen wäre.

Die Bestimmung der Dampfdichte wird nun folgendermassen ausgeführt:

Nachdem das Rohr mit Quecksilber gefüllt und umgestülpt ist, wird ein Mantel von den üblichen Dimensionen (der zu diesen Versuchen dienende war 950 Mm. lang, von 30 Mm. lichtigem Durchmesser und 1.5 Mm. Wandstärke) darüber gezogen, die Wanne zur Vermeidung von Niveaudifferenzen bis zum Ueberlaufen gefüllt und nunmehr die Röhre, ohne die Substanz einzuführen, erhitzt. Sobald die Quecksilberhöhe constant geworden, wird dieselbe gemessen (sie werde mit *b* bezeichnet); hierauf lässt man etwas erkalten, führt die Substanz ein, erhitzt abermals und liest (wieder bei ganz gefüllter Wanne) die

Höhe der Säule (sie werde mit b' bezeichnet), sowie das Volumen v des Dampfes ab¹⁾.

Die Spannung, welche die untersuchte Substanz beim Verdampfen bewirkt, angedrückt in Millimeter Quecksilber von 0°, berechnet sich nun aus der Gleichung:

$$B = \frac{b - b'}{1 + 0.000181 \frac{t + t'}{2}} - \frac{h - h'}{1 + 0.000181 \frac{\vartheta + \vartheta'}{2}}$$

worin h und h' die uncorrigirten Barometerhöhen, ϑ und ϑ' die Temperaturen der Umgebung, t und t' die Temperaturen des Dampfes bei der ersten resp. zweiten Messung bedeuten.

Bleiben Barometerstand und Temperatur der Luft während des Versuches ungeändert und ist $t = t'$, welche Bedingungen fast immer erfüllt sein werden, so ergibt sich der Druck B durch den einfachen Ausdruck:

$$B = \frac{b - b'}{1 + 0.000181 t'}$$

Die Berechnung dieser Gleichungen beruht auf folgender Betrachtung:

Die Quecksilbersäule b — deren Druck, vereint mit der Spantikraft der Dämpfe des Quecksilbers bei der Temperatur t und welche wir mit s bezeichnen, dem Luftdruck das Gleichgewicht hält — setzt sich zusammen aus zwei Theilen: der erste und obere besitzt in seiner ganzen Ausdehnung die Temperatur t des Mediums (er möge b_w genannt werden), während die Temperatur des zweiten, unteren Theils, welchen wir mit b_k bezeichnen, bei der Grenze mit t° beginnend sich abwärts allmählig mit derjenigen der Umgebung ausgleicht²⁾. Man hat also:

$$b_w + b_k = b.$$

¹⁾ Um die geringe Menge im heissen Quecksilber etwa enthaltener Luft nicht erst durch das Aufsteigen der Substanz in das Vacuum zu befördern, wodurch eine zu grosse Depression erhalten würde, lässt man kurz vor der ersten Ablesung ein kleines Stück dünnen Glasrohrs emporschweben.

Das Erkaltenlassen zwischen den beiden Messungen ist empfehlenswerth, weil sonst beim Einbringen der Substanz dieselbe schon während des Aufsteigens in der warmen Säule zu verdampfen beginnt und hierdurch einmal etwas des Dampfes vom Quecksilber absorbiert werden, andererseits dasselbe aber durch die plötzliche Dampfbildung leicht bis zum Gipfel des Glasrohrs geschleudert und dieses zertrümmert werden könnte.

Zum Einwiegen der Substanzen bediene ich mich immer desselben Fläschchens, dessen Inhalt je nach Bedürfniss durch Eintragen grösserer oder kleinerer Quecksilber-Tropfen geändert und demnach für alle Substanzen angepasst werden kann. Feste Körper werden in Röhrchen geschmolzen und die Luft vor dem Aufsteigen durch Quecksilber verdrängt.

²⁾ In einer Entfernung von 20 bis 30 Cm. vom erhitzten Ende ist die Temperatur der Röhre, wie eine Berechnung der Wärmeleitung des Quecksilbers ergibt, derjenigen der umgebenden Luft so nahe gleich, dass die Differenz vernachlässigt werden darf. Ein solcher Abstand des heissen Theils der Säule von der Wanne ist aber wünschenswerth, damit das Quecksilber in derselben keiner Erwärmung durch Leitung ausgesetzt werde, wodurch ein stationärer Temperaturzustand der Säule sich immer erst nach einiger Zeit herstellen könnte.

Der Druck, welchen die Säule b_w ausübt, ist in Millimeter Quecksilber von 0° :

$$\frac{b_w}{1 + 0.000181 t}$$

der durch b_k erzeugte Druck lässt sich, da die Temperatur keine constante ist, nicht mit Genauigkeit berechnen, er sei daher bezeichnet durch $x \cdot b_k$ und wir erhalten:

$$1) \quad x \cdot b_k + \frac{b_w}{1 + 0.000181 t} + s = \frac{h}{1 + 0.000181 \theta}$$

In gleicher Weise wird bei der zweiten Messung die Säule b' zusammengesetzt aus zwei Theilen:

$$b' = b'_w + b'_k$$

und ferner ist

$$b'_k = b_k,$$

denn die Entfernung des erhitzten Endes vom Quecksilberniveau bleibt während beider Messungen dieselbe. Wenn die Lufttemperatur und die Temperatur des Dampfes constant bleiben, so ist der durch $b'_k = b_k$ ausgeübte Druck genau $= x \cdot b_k$; variiren die Temperaturen während beider Messungen, so kann dies doch nur in so engen Grenzen stattfinden, dass die Unterschiede vollständig vernachlässigt werden dürfen und man mit grösster Annäherung für den durch b'_k erzeugten Druck setzen kann

$$x \cdot b_k.$$

Man hat demnach, wenn s' die Spannung der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur t' bezeichnet:

$$2) \quad x \cdot b_k + \frac{b'_w}{1 + 0.000181 t'} + s' + B = \frac{h'}{1 + 0.000181 \theta'}$$

Subtrahirt man Gleichung 2) von 1), so fällt die Unbekannte $x \cdot b_k$ heraus und es ergibt sich:

$$B = \left(\frac{b_w}{1 + 0.000181 t} - \frac{b'_w}{1 + 0.000181 t'} \right) + (s - s') - \left(\frac{h}{1 + 0.000181 \theta} - \frac{h'}{1 + 0.000181 \theta'} \right)$$

Da t und t' und θ und θ' nur sehr wenig von einander verschieden sein werden, so kann man für diese Temperaturen Mittelwerthe einführen und es wird

$$B = \frac{b_w - b'_w}{1 + 0.000181 \frac{t+t'}{2}} + (s - s') - \frac{h - h'}{1 + 0.000181 \frac{\theta + \theta'}{2}}$$

Weiter ergibt sich aus den Gleichungen:

$$b_k + b_w = b$$

$$b'_k + b'_w = b'$$

$$b_k = b'_k,$$

dass gesetzt werden darf

$$b_w - b'_w = b - b'$$

und bei Einführung dieses Ausdruckes für $b_w - b'_w$ erhalten wir

$$B = \frac{b - b'}{1 + 0,000181 \frac{t + t'}{2}} + (s - s') - \frac{h - h'}{1 + 0,000181 \frac{\vartheta + \vartheta'}{2}}$$

Arbeitet man mit Wasserdampf, so ist die durch etwaige Barometerschwankungen innerhalb des Versuchs veranlasste Siedepunkts-Differenz so gering, dass die Differenz der Quecksilberdampf-Tensionen unbestimmbar wird, $(s - s')$ fällt demnach heraus. Wendet man aber ein nicht constant siedendes Medium an, beispielsweise rohes Anilin, so kann, wenn nach der ersten Messung das überdestillirte Produkt in die Blase zurückgegeben wird, die Ablesung von b' und ϑ' immer unter der Bedingung $t = t'$ gemacht werden und auch in diesem Falle wird also $(s - s') = 0$. Man hat also:

$$I) \quad B = \frac{b - b'}{1 + 0,000181 \frac{t + t'}{2}} - \frac{h - h'}{1 + 0,000181 \frac{\vartheta + \vartheta'}{2}}$$

Beide Theile des Versuchs nehmen zusammen kaum eine halbe Stunde in Anspruch, in der Regel wird also auch Barometerstand und Lufttemperatur bei beiden Messungen unverändert sein, also

$$h = h' \text{ und } \vartheta = \vartheta'.$$

Demnach ergibt sich der Druck aus der Gleichung

$$II) \quad B = \frac{b - b'}{1 + 0,000181 t}$$

Es ist noch zu erwähnen, dass während der Ausdruck I. wegen der angeführten Vernachlässigungen nur sehr angenäherte Werthe ergibt, die Gleichung II. absolut richtig ist.

Soll die Dampfdichte eines neuen Körpers bestimmt werden, so wird es sich empfehlen, einen vorläufigen Versuch zur Ermittlung der Spannkraft seines gesättigten Dampfes bei der Temperatur des siedenden Wassers vorzunehmen.

Man wird sich am bequemsten dazu des bei der nachfolgenden Dampfdichte-Bestimmung anzuwendenden Rohres bedienen und eine nicht gewogene, aber hinreichend grosse Menge Substanz, um sicher gesättigten Dampf zu erhalten, einführen. Misst man hernach das beim Erhitzen eintretende Volumen v und berechnet aus Gleichung II. den Druck B , so ergibt sich durch den Ausdruck:

$$\frac{v \cdot B}{760 (1 + 0,00366 t)} \cdot 0,0000896 \cdot \frac{M}{2},$$

wo M das vermuthete Molekulargewicht bezeichnet, das Maximum der Substanzmenge, welche man bei der Temperatur des siedenden Wassers einführen darf, um Alles in Dampf zu verwandeln, und man wird

daher bei Messung des specifischen Gewichts desselben durch Eintragen einiger Milligramme weniger sicher sein sowohl ein dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz annähernd folgenden Dampf, als auch den zur Genauigkeit der Bestimmungen wünschenswerthen Maximalwerth der Depression zu erhalten.

Die Vortheile, welche das beschriebene Verfahren gegen das bis dahin übliche bietet, sind leicht zu übersehen. Dass die Ungenauigkeit, welche bei der absoluten Höhenbestimmung zweier ungleich erwärmer Quecksilbersäulen nicht zu vermeiden war, ganz eliminirt wird, ergibt sich aus den vorstehenden Betrachtungen. Es ist ferner eine geringe Menge Luft, welche beim Einfüllen des Quecksilbers von diesem zurückgehalten sein sollte, auf die genaue Bestimmung des Drucks von keinem Einfluss, da bei Messung von h und h' Menge und Spannkraft derselben gleich bleiben.

In der folgenden kleinen Tabelle findet man einige nach den besprochenen Verfahren ausgeführte Gasvolumengewichts-Bestimmungen zusammengestellt, in der Form, welcher ich mich bei unmittelbarer Aufzeichnung der Versuchsdaten bediene. Es bedeutet:

$\frac{M}{2}$ die berechnete Dampfdichte,

Sp. Siedepunkt der Substanz,

m die Entfernung der Marke vom Quecksilberspiegel,

$m-h'$ die Anzahl Millimeter, welche mit 0,261 multiplicirt und zum constanten Volumen 185,513 addirt den Werth σ ergeben,

ρ die Gewichtsmenge der Substanz,

D die gefundene Dichte,

$D - \frac{M}{2}$ die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Dampfdichte,

% Diff. dieselbe Differenz in %.

Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist bereits im Vorstehenden gegeben.

	Dimethyl- anilin $C_8 H_{11} N$	Campher $C_{10} H_{16} O$	para Bibrom- benzol $C_6 H_4 Br_2$	Cumarin $C_9 H_6 O_2$
$\frac{M}{\rho}$	60,89	75,88	117,66	72,89
Sp.	192°	205°	219°	291°
t	99,27	99,61	99,8	188 189
t'	99,27	99,56	99,8	188 189
b	744	754,7	746	746,9 747,1
b'	722,8	736,7	736,5	728,5 736,9
b - b'	21,2	18	9,5	18,4 20,2
m	758	759	758,9	756,4 756,7
m - b'	35,2	22,3	22,4	27,9 29,8
v	194,7	191,33	191,86	192,79 193,29
p	0,0214	0,0205	0,0181	0,017 0,0188
ϕ	25	22,4	22,6	22,8 23
ϕ'	25	22,2	22,6	22,8 23
h	743,5	752,5	743,5	751,8 752
h'	743,5	751	743,5	752 753
B	20,828	16,188	9,333	17,798 19,586
D	61,04	76,65	117,24	70,96 71,85
$D - \frac{M}{\rho}$	+ 0,65	+ 0,82	- 0,42	- 1,86 - 0,97
% Diff.	+ 1,08	+ 1,3	- 0,36	- 2,56 - 1,33

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Depressionen, welche bei den Versuchen erhalten wurden, ca. 10 bis 20 Mm. betragen und dies wird bei Substanzen, die bis 250° sieden im Wasserdampf, bei Körpern, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe kommt, im Anilindampf in der Regel zu erreichen sein.¹⁾ Die Schärfe der Dampfdichte-Bestimmungen hängt nun im Wesentlichen von der Genauigkeit dieser Spannkrafts-Messungen ab. Bedient man sich hierzu eines Kathetometers, welches $\frac{1}{10}$ Mm. abzulesen gestattet, so kann eine Genauigkeit von 0.5 pCt. bis 0.25 pCt., welche sich bei grösseren Depressionen noch steigern lässt, mit Leichtigkeit erreicht werden. Ein solches Instrument stand mir leider bei meinen Versuchen nicht zu Gebote, sämtliche Messungen wurden vielmehr mit dem bekannten Magnus-schen Apparate ausgeführt, der in der Handhabung zwar sehr bequem

¹⁾ In vielen Fällen wird es ermöglicht werden, die Dichte solcher schwer flüchtigen Substanzen zu bestimmen, welche sich bereits bei einer unterhalb ihres Siedepunkts liegenden Temperatur zu zersetzen beginnen. — Der Piperidyl-Alanin-Ester, ein vor kurzem von mir dargestellter, nächstens ausführlicher zu beschreibender Körper, von der Formel $CH_2 - CH(NC_5H_9) - CO.OO_2H_2$, welcher bei 216 bis 218° siedet, wird bei der Temperatur des kochenden Anilins bereits stark zersetzt, ungeachtet dessen konnte ich die Dampfdichte desselben, und zwar im Wasserdampf, mit genügender Sicherheit nehmen. — Das Nicotin, welches bei einer 250° übersteigenden Temperatur siedet, zersetzt sich bereits durch Stehen an der Luft, beim anhaltenden Erhitzen im Anilindampf wird es selbst im Vacuum, wie directe Versuche ergaben, sehr bald ganz vertheert. Sein Gasvolumengewicht wurde im Wasserdampf mit befriedigender Annäherung bestimmt.

ist, aber $\frac{1}{4}$ Mm. nur bei grosser Uebung sicher abzulesen erlaubt. Es ist demnach nicht zu verwundern, dass die ausgeführten Dichte-Bestimmungen trotz der fehlerfreien Methode Resultate ergaben, welche $\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ pCt. von den wahren Werthen abweichen, wie dies besonders beim Cumarin, dessen Volumengewicht im Anilindampf genommen wurden, auffällt. Aus derselben Ursache ist auch bei der Volumen-Bestimmung die Ausdehnung des Glases nicht in Rechnung gezogen worden. Es braucht übrigens kaum erwähnt zu werden, dass für die meisten chemischen Zwecke selbst dieser Grad von Genauigkeit vollständig ausreichen wird.

Bei Ausführung der vorliegenden Untersuchungen habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Herrn Oscar Landgrebe aus Düsseldorf, Studierenden des hiesigen Polytechnikums, zu erfreuen gehabt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich demselben hiermit meinen Dank ausspreche.

Aachen, im August 1876.

Laboratorium des Polytechnikums.

301. Arthur Lehmann: Bemerkung.

(Eingegangen am 1. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In Nr. 13 dieser Berichte, Seite 1114 erwähnt Herr Philipp, dass blaues Ultramarin beim Erhitzen mit Natriumsulfat und Kobalt in grünes übergehe.

Diese Reaction ist von mir gefunden worden und zwar an blauem Ultramarin Nr. 2 von Marienberg in Hessen.

Ich hielt das auf erwähntem Wege erhaltene grüne Produkt für grünes Ultramarin, da es wie dieses, nach dem bequemen Verfahren von Philipp, durch längeres Kochen mit Zinksulfat, Behandeln mit Jod- und Alkalilösung in eine hellblaue, diese durch Erhitzen bei Luftabschluss in eine tiefblaue Substanz übergang.

Die Reaction, bei Marienberger Ultramarin sehr leicht ausführbar, ist mir aber bei älteren blauen Sorten, mit denen ich seither experimentirte nicht wieder gelungen. Bei genauem Studium der Reaction glaube ich auch hier die Ueberführung erreichen zu können.

Elberfeld, Gewerbeschule.

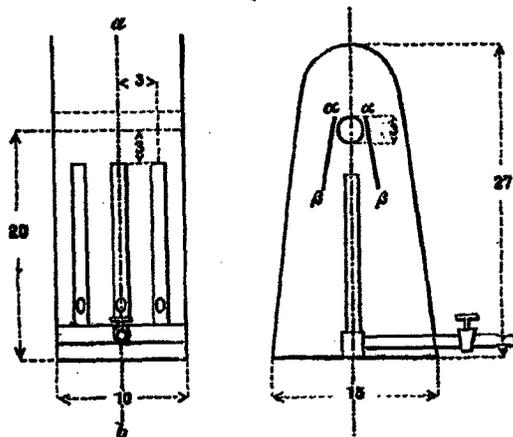
362. Ferdinand Kopfer: Ueber die Anwendung des Platins bei der Elementaranalyse.

(Eingegangen am 2. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die bekannte Tendenz des Platins, Gase, insbesondere Sauerstoffgas auf seiner Oberfläche in grösserer Menge zu verdichten, wodurch es äusserst energische Verbrennungsvorgänge hervorzurufen geeignet ist, veranlassten mich, die Anwendung dieses Metalls bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen zu versuchen.

Nachdem ich schon vor einiger Zeit mehrere, in dieser Richtung angestellte Versuche veröffentlicht¹⁾, ist es mir neuerdings gelungen, das dort beschriebene Verfahren bedeutend zu vereinfachen und demselben, zunächst allerdings nur für Körper, welche neben Kohlenstoff

Fig. 1.



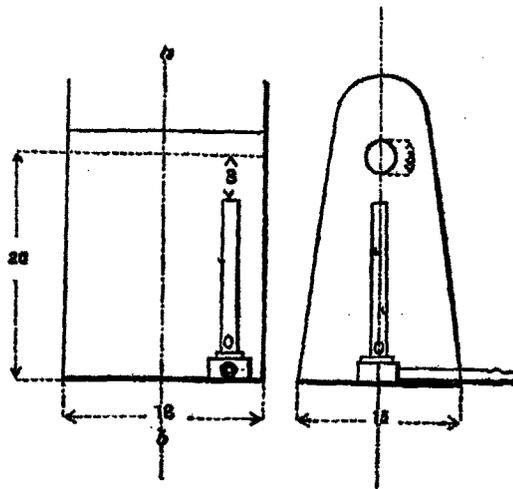
höchstens noch Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, eine Sicherheit zu geben, welche ihm entschieden den Vorzug vor der alten Methode mit Kupferoxyd zuspricht. Ob sich mein Verfahren so modificiren lässt, dass es die Elementaranalyse von Kohlenstoffverbindungen ermöglicht, welche Chlor, Brom, Schwefel, Stickstoff oder andere Elemente enthalten, darüber werde ich später berichten.

Die Verbrennungen geschehen im Sauerstoffstrom. Als Verbrennungsofen dienen 2 Kästen aus Eisenblech. Der eine derselben (Fig. 1) enthält 3 Bunsen'sche Brenner auf einem gemeinschaftlichen Fusse.

¹⁾ On the use of platinum in the ultimate Analysis of Carbon compounds by F. Kopfer, Journ. of chem. Soc., May 1876.

Die Flammen werden durch einen Schornstein, wie dies in Fig. 1 durch die Striche $\alpha\beta$ angedeutet ist, vor äusserem Zug geschützt. In dem anderen Kasten (Fig. 2) befindet sich ein beweglicher Brenner

Fig. 2.

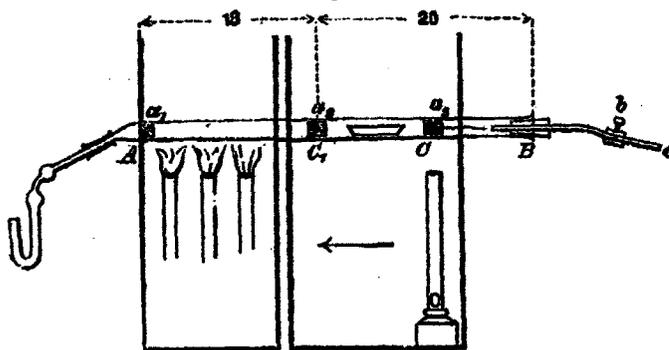


mit vierkantigem Fusse, der sich in einem Schlitten vorwärts und rückwärts schieben lässt. Alles Ubrige wird aus den Figuren klar. Die Dimensionen sind in Centimetern angegeben.

I. Analyse fester Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind.

Hierbei bedient man sich einer Verbrennungsröhre von etwa 35 Cm. Länge; ihr innerer Durchmesser betrage 1.3 Cm. Die Röhre

Fig. 3.



ist bei A (Fig. 3), wo das gewogene Chlorcalciumrohr mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch angepasst wird, zu einer Spitze

ausgezogen. Bei *B* tritt der Sauerstoffstrom ein; a_1 , a_2 und a_3 sind Asbeststopfen, welche der Reinlichkeit halber mit Platinblech umwickelt sind; a_3 soll ein Wegschleudern kleiner Kohletheilchen während der Verbrennung verhindern. Zwischen a_1 und a_2 befinden sich 5 Gramm Platinschwarz, welches man mit einer genügenden Menge von wolligen Asbest gemischt hat¹⁾, so dass die Verbrennungsröhre ihrem ganzen Querschnitte nach damit angefüllt ist. Der Raum zwischen a_2 und a_3 ist zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der zu analysirenden Substanz bestimmt. Von aussen ist die Röhre zwischen a_1 und a_2 3- bis 4 mal mit Eisendrahtnetz umwickelt. Der andere Theil der Röhre liegt nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz, so dass man den Gang der Verbrennung mit dem Auge verfolgen kann. Durch diese Vorrichtungen schützt man die Verbrennungsröhre vor zu starker Hitze und ist in den Stand gesetzt, mit einer und derselben Röhre eine grössere Anzahl Analysen auszuführen.

Bei Anstellung der Analyse werden die beiden, als Verbrennungsofen dienenden Kasten dicht an einander gerückt, wie dies in Fig. 3 durch die dicken Striche angedeutet ist. Die Röhre, welche vorher im trockenen Luftstrom erhitzt worden und in demselben erkaltet war, wird an der Seite *B* durch den Schraubenquetschhahn *b*, an der Seite *A* mit einem Glasstopfen vollständig verschlossen und so an die Waage gebracht. Hier entfernt man den Stopfen *B*, nimmt den Asbestpfropf a_3 und das Glühgeschiffchen heraus, giebt a_3 wieder in die Röhre und verstopft bei *B*, während man das Abwägen der analysirenden Substanz vornimmt. Ist dies geschehen, so öffnet man bei *B*, nimmt a_3 heraus, führt das Schiffchen ein, schiebt a_3 nach und verstopft wieder. Dann bringt man die Röhre im Verbrennungsofen in die richtige Lage und verbindet den Gummischlauch *c* mit dem Wasch- und Trocken-Apparat, welchen der Sauerstoffstrom zu passiren hat, bevor er durch *B* in die Röhre eintritt. Dieser Apparat besteht aus einer etwa 60 Cm. langen, 3 Cm. weiten Glasröhre, die, mit Chlorcalcium gefüllt, auf der einen Seite mit der Verbrennungsröhre, auf der anderen mittelbar durch Kalikugeln mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gebracht werden kann. Die Röhre wird in aufrechter Stellung gehalten und sind die Kalikugeln am oberen Ende vermittelst eines durchbohrten Korks und Siegellack luftdicht eingepasst. Mit Hilfe dieser Vorrichtung lässt sich die Geschwindigkeit des Gasstroms während der Verbrennung durch den Schraubenquetschhahn *b* sehr bequem reguliren.

Nachdem man bei *A* die gewogenen Absorptionsapparate angepasst und sich überzeugt hat, dass alle Verbindungen luftdicht schliessen,

¹⁾ Am besten bereitet man sich diese Mischung, indem man den fein zerschnittenen Asbest mit den 5 Gr. Platinschwarz in ein Präparatenglas bringt, den eingeschlossenen Glasstopfen aufsetzt und nun tüchtig umschüttelt.

längt man an einen nicht zu langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen, so etwa, dass in der Secunde 2 bis 3 Gasblasen die Kalikugeln des Waschapparates verlassen. Hierauf zündet man die 3 Brenner bei A an, wobei man die Flammen so regulirt, dass ihre Höhe nicht mehr als 4 Cm. beträgt. Die so erzielte Hitze genügt vollständig in allen Fällen. Dann beginnt man, von C ausgehend, die Substanz zu erhitzen. Man giebt eine tüchtige Flamme, die noch etwa 2 Cm. über den oberen Rand der Röhre hinausschlägt und schiebt den Brenner nach und nach in der Richtung des Pfeils fort, bis er sich schliesslich bei C₁ befindet. Zuerst schmilzt die Substanz, dann findet Zersetzung statt, die Masse färbt sich dunkler, Kohle wird abgeschieden unter Freiwerden von dicken Dämpfen, die zum grossen Theil in dem kälteren Theile C₁ der Röhre wieder verdichtet werden. Endlich verbrennt die abgeschiedene Kohle unter Funkensprühen. Nun wird der Sauerstoff im Apparat wieder durch Luft ersetzt, indem man den Sauerstoffbehälter verschliesst und die Kalikugeln des Waschapparates mit einem Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung setzt. Schliesslich dreht man das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Verbrennungsröhre bei A mit einem Glasstopfen. Dieselbe ist nun wieder vollständig in demselben Zustande wie vor dem Versuch und eine neue Analyse kann sofort vorgenommen werden.

Nach diesem Verfahren habe ich Zucker und Zimmtsäurestyryläther analysirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

1) Zucker.

0.2769 Gr. Zucker geben 0.4270 Gr. Kohlensäure u 0.1636 Gr. Wasser
 0.2536 - - - 0.4004 - - - 0.1719 - - -

Man hat also für die procentische Zusammensetzung des Zuckers:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	42.06	42.18	42.1
Wasserstoff	6.51	6.63	6.43
Sauerstoff	51.43	51.24	51.47
	100.00	100.00	100.00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte eine Stunde. Die Zeit ist gerechnet vom Anzünden der Brenner bei A bis zum Abnehmen der Absorptionsapparate.

2) Zimmtsäurestyryläther oder Styrcin $\begin{matrix} C_9H_7O \\ \searrow \\ C_9H_9 \end{matrix} O$

0.2666 Gr. Styrcin geben 0.8000 Gr. Kohlensäure u. 0.1451 Gr. Wasser
 0.2230 - - - 0.6676 - - - 0.1181 - - -
 0.2028 - - - 0.6071 - - - 0.1076 - - -

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Styracons:

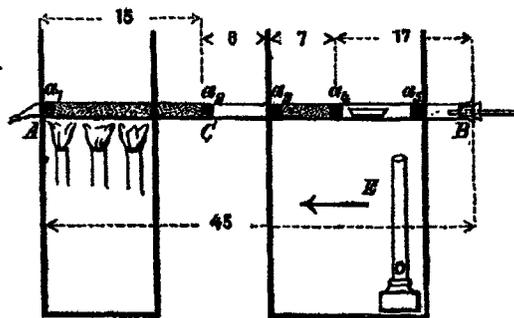
	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	81.84	81.65	81.72	81.82
Wasserstoff	6.05	5.88	5.89	6.06
Sauerstoff	12.11	12.47	12.39	12.12.
	100.00	100.00	100.00	100.00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

II. Analyse von Flüssigkeiten und von unzersetz flüchtigen festen Körpern.

Für diese Kohlenstoffverbindungen scheint die oben beschriebene Verbrennungsröhre nicht auszureichen. Mehrere Versuche mit Naphthalin ergaben ganz unbrauchbare Resultate. Man kann die Temperatur bei C, nicht genügend mässigen und deshalb geht die Verflüchtigung der Substanz so rasch von Statten, dass das Platin an einigen Stellen in heftiges Glühen geräth und ein beträchtlicher Theil der Substanz unzersetzt durch die Röhre destillirt.

Fig. 4.



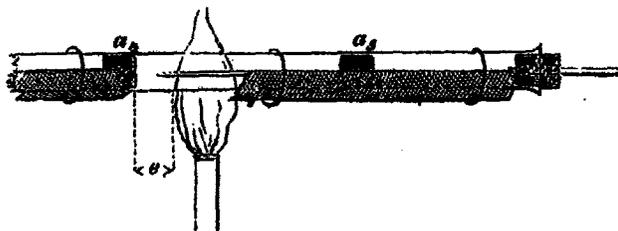
gung der Substanz so rasch von Statten, dass das Platin an einigen Stellen in heftiges Glühen geräth und ein beträchtlicher Theil der Substanz unzersetzt durch die Röhre destillirt.

Sehr genaue Resultate erhält man dagegen, wenn man sich einer Verbrennungsröhre bedient, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist. a_1 , a_2 , a_3 , a_4 und a_5 sind Asbestpfropfen, mit Platinblech umwickelt. Der Raum zwischen a_1 und a_2 wird geradeso wie oben von 5 Gr. Platinschwarz, das man mit Asbest gemischt hat, vollständig ausgefüllt. Zwischen a_2 und a_3 ist die Röhre leer, dagegen befindet sich zwischen a_3 und a_4 eine Mischung von 3 Gr. Platinschwarz mit der genügenden Menge wolligen Asbestes. Dann folgt die Stelle für das Glühgefäßchen oder das Glasröhrchen mit der zu analysirenden Substanz und schliesslich der Asbestpfropf a_5 . Die Stellung der Kästen ist in der Figur

durch dicke Striche angedeutet. Von aussen ist die Verbrennungsröhre von a_1 bis a_2 mit 3 bis 4 fachem Drahtnetz umkleidet, während der übrige Theil derselben in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz liegt. Die Dimensionen sind in der Figur, in Centimetern ausgedrückt, angegeben.

Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, wie z. B. Naphtalin, so wird dieselbe wie oben im Porzellanschiffchen abgewogen, ist sie dagegen eine Flüssigkeit, so bedient man sich hierzu eines Glasröhrchens welches am einen Ende zugeschmolzen, am anderen aber zu einer Spitze ausgezogen ist. — Man wiegt dasselbe zuerst leer, erwärmt es und taucht die Spitze in die Flüssigkeit ein. lässt etwas davon aufsaugen, schmilzt die Spitze zu und wiegt wieder. Dann bricht man die Spitze ab und führt das Röhrchen, die Oeffnung nach den Absorptionsapparaten gerichtet, in die Verbrennungsröhre ein, schiebt den Propf a_3 nach und verstopft die Röhre bei B . Hier auf bringt man die Verbrennungsröhre in die richtige Lage, wie in Fig. 4 angedeutet, passt die gewogenen Absorptionsapparate an und fängt an einen regelmässigen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen

Fig. 5.



zu lassen. Nun zündet man die 3 Brenner bei A an, wobei man dafür sorgt, dass die Höhe der Flammen nicht mehr wie 4 Cm. beträgt. Von E ausgehend, erhitzt man nun die Substanz und schreitet in der Richtung des Pfeils fort bis der Brenner unter der Mitte des Porzellanschiffchens oder Glasröhrchens steht. Die Substanz verflüchtigt sich unzersetzt und wird in dem Raum zwischen a_3 und a_4 wieder condensirt und vollständig von dem Platin-Asbest aufgesogen. Diese Operation dauert etwa 10 Minuten. Ist Alles aus dem Schiffchen oder der Röhre verschwunden, so giebt man, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, dem einzelnen Brenner für die nächsten 40 Minuten eine ganz bestimmte Stellung. Bei der Analyse des Naphtalins stelle ich denselben so, dass die Entfernung e (Fig. 5) des äusseren Flammenrandes von dem Pfropf a_3 etwa 0.5 Cm. beträgt. Für Toluol ist $e = 1.5$ Cm., für Xylol $e = 1$ Cm. u. dgl. Die Flamme darf ungefähr 2 Cm. über den oberen Rand der Verbrennungsröhre hinaus schlagen.

Nachdem diese 40 Minuten verlossen, ist die Verbrennung gewöhnlich beendet und man kann den einzelnen Brenner in der Richtung des Pfeils weiterschieben, um etwa in dem kälteren Theil *C* der Röhre verdichtetes Wasser nach dem Chlorcalciumrohr zu schaffen. Zu gleicher Zeit wechselt man die Gasometer und lässt nun wieder Luft durch die Apparate streichen. Schliesslich dreht man das Leuchtgas ab lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Verbrennungsröhre bei *A* mit einem Glasstopfen.

Nach diesem, von dem unter I. geschilderten wenig verschiedenen, Verfahren habe ich Naphtalin, Toluol und Xylol analysirt und dabei folgende Resultate erhalten.

1) Naphtalin $C_{10}H_8$.

0.1569 Gr. Naphtalin geben 0.5384 Gr. Kohlensäure u. 0.0892 Gr. Wasser
 0.1833 " " " 0.8301 " " " 0.1018 " "
 0.1641 " " " 0.5633 " " " 0.0928 " "

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Naphtalins:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	93.58	93.70	93.63	93.75
Wasserstoff	6.23	6.17	6.28	6.25
	99.82	99.87	99.90	100.00

Diese Versuche dauern je $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

2) Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$

0.1842 Gr. Toluol geben 0.6161 Gr. Kohlensäure und 0.1413 Gr. Wasser
 0.2519 " " " 0.8411 " " " 0.1952 " "
 0.2402 " " " 0.8020 " " " 0.1872 " "

Man hat also für die procentische Zusammensetzung des Toluols:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	90.22	91.07	91.06	91.30
Wasserstoff	8.54	8.61	8.66	8.70
	99.76	99.67	99.72	100.00

Die erste dieser Verbrennungen dauerte $1\frac{1}{2}$, die beiden letzten $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist berechnet wie oben.

3) Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

0.2194 Gr. Xylol geben 0.7248 Gr. Kohlensäure u. 0.1924 Gr. Wasser,
 0.2554 - - - 0.8419 - - - 0.2266 - -
 0.2238 - - - 0.7388 - - - 0.1976 - -

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Xylols:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	90.1	89.9	90.08	90.57
Wasserstoff	9.7	9.86	9.81	9.43
	99.8	99.76	99.89	100.00

Jede dieser Verbrennungen dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

Obgleich hier die gefundenen Zahlen den berechneten nicht genügend nahe kommen, so ist dies nicht etwa einer Mangelhaftigkeit der Methode, sondern vielmehr der offenbaren Unreinheit der angewandten Substanz zuzuschreiben, denn die durch die Versuche erhaltenen Zahlen stimmen unter sich sehr genau und ihre Summe ist nahezu 100, welches letztere nicht der Fall sein könnte, wäre die Oxydation eine unvollständige gewesen.

Am besten bedient man sich in allen Fällen einer Verbrennungsröhre, wie sie unter II (Fig. 4) beschrieben ist. Man hat dann nicht nöthig, den Gang der Verbrennung sorgfältig zu beobachten, was unbedingt erforderlich ist, wenn man einen Körper wie z. B. Styracin vermittelt der in Fig. 3 dargestellten Verbrennungsröhre analysirt. Bei Anwendung der längeren Röhre kann man beliebig rasch die flüchtigen Zersetzungsprodukte einer solchen Substanz abdestilliren. Dieselben verdichten sich zwischen a_3 und a_4 (Fig. 4) und dann giebt man dem einzelnen Brenner, je nach der Beschaffenheit der angewandten Substanz, eine feste Stellung und überlässt den ganzen Apparat eine Zeit lang sich selbst. Die hierbei erzielten Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wie dies oben zur Genüge dargethan ist.

Dass es wirklich das Platin ist, welches die vollständige Oxydation bewirkt, wurde dadurch nachgewiesen, dass Zucker einmal in einer leeren Röhre, ein anderesmal in einer mit reinen Asbest, anstatt mit der Platinmischung beschickten Röhre in der gleichen Weise wie unter I beschrieben, der Verbrennung unterworfen wurde. Die Flüssigkeit in den Kalikugeln färbten sich rothgelb und wenn dann die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate als Wasser und Kohlensäure in Rechnung gezogen wurden, stellte sich heraus, dass der gefundene Kohlenstoffgehalt bedeutende Abweichungen von der berechneten Zahl zeigte. Da nun Zucker ein sehr sauerstoffreicher Körper ist, so steht zu erwarten, dass sich die so zu erhaltenden Resultate noch ungünstiger gestalten für Substanzen, welche mehr Kohlenstoff enthalten, insbesondere für Kohlenwasserstoffe. Es ist also unzweifelhaft das Platin, welches vermöge seiner Tendenz Sauerstoff auf seiner

Oberfläche zu verdichten, die vollständige Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen bewirkt.

Nun bleibt noch übrig, die verschiedenen Vorzüge des beschriebenen Verfahrens vor der alten Liebig'schen Methode und der Gla-ser'schen Modification derselben hervorzuheben. Es sind dies folgende:

- 1) Gasersparnisse.
- 2) Bedeutende Ersparnisse an Glasröhren. Es war mir möglich in einer und derselben Röhre 17 Verbrennungen, in einer anderen, die ich noch im Gebrauch habe, 8 derselben vorzunehmen.
- 3) Der Gang der Verbrennung lässt sich mit dem Auge verfolgen.
- 4) Vermeidung des theuren VerbrennungsOfens. Die beiden beschriebenen Eisenblechkästen kosten mit dem Brennern etwa 20 Mark.
- 5) Eine nur einmalige Anschaffung von höchstens 8 Gr. Platinschwarz und 5 Gr. Platinblech, welches den Stopfen a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 als äussere Hülle dient, ermöglicht die Ausführung unzähliger Verbrennungen. Die Oberflächenwirkung des Platinschwarz, welches sich allerdings mit der Zeit in Platinschwamm verwandelt, bleibt immer energisch genug, um eine vollständige Oxydation der zu analysirenden Kohlenstoffverbindungen zu vermitteln.

Vor der alten Liebig'schen Methode hat mein Verfahren ausserdem noch den Vorzug, dass die Verbrennungsröhre nach dem Versuch in ganz denselben Zustande ist wie vorher, man also die jedesmalige frische Beschickung der Röhre vermeidet.

Universitäts-Laboratorium zu Giessen, 24. Aug. 1876.

363. G. Kühnemann: Ueber die organischen Bestandtheile der Gerste und des Malzes.

(Eingegangen am 4. Sept.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Das von mir in der Gerste nachgewiesene Sinistrin verschwindet grösstentheils bei der Keimung derselben; man kann aber nach dem Würzekochen dasselbe bemerken, wenn die gekeimte Gerste, resp. das Darmmalz nicht vollkommen regelmässig gekeimt hatte, oder wie es oft vorkommt, hierunter zerbrochene und nicht keimungsfähige Körner enthalten sind. Es entsteht dann bei dem Erkalten der Würze eine ziemlich starke schwebende Trübung und scheidet sich Sinistrin nebst anderen Substanzen aus. Ein Theil des Sinistrins bleibt jedoch gelöst und bringt sowohl bei der Vergärung der Würze Störung hervor als auch im fertigen Biere schwebende Trübungen. Das Sinistrin hat nämlich die Eigenschaft, sich im heissen Wasser, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, blank aufzulösen, scheidet

sich aber bei gradweiser Abkühlung der Lösung als schwebende Trübung wieder aus. Andere Eigenschaften des Sinistrins und ein Verfahren über die Entfernung desselben aus der Würze und dem fertigen Biere werde ich später angeben.

Ferner fand ich noch bei meinen Untersuchungen stickstofffreie Körper, wie krystallisirbaren Zucker in der gekeimten und ungekeimten Gerste, welcher die Fehling'sche Kupferprobelösung nicht reducirt und die Polarisationssebene wie Rohrzucker nach rechts drehte; auch kann dieser Zucker in gut ausgebildeten, harten, schönen, grossen Krystallen, deren Winkel messbar sind, nach meinem Verfahren erhalten werden.

Die Fehling'sche Kupferprobelösung ist aber überhaupt nur dann anwendbar, wenn man es mit reinem Traubenzucker und Dextrinzucker (Ventzke) zu thun hat, welche beide gemeinschaftlich in der Würze enthalten sind. Darin befindet sich noch ausserdem ein löslicher Eiweisskörper und andere organische Substanzen, welche die Fehling'sche Kupferprobelösung ebenfalls reduciren, während bekanntlich reiner Rohrzucker dieselbe Kupferprobelösung nicht reducirt. Wenn nun Herr Lintner in seinem Vortrage über einige Resultate zymotechnischer Untersuchungen und ihre Verwerthung für die Praxis der Bierbrauerei (Bayerischer Bierbrauer Nr 15, S. 218) dennoch die Fehling'sche Kupferprobelösung mit complicirten Operationen empfiehlt, so scheint derselbe zu übersehen, was bereits in Fresenius quantitativer Analyse und in derselben Zeitschrift für analyt. Chemie nachgewiesen ist, dass nämlich bei der Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen und anderer organischen Körper, wie sie im fertigen Biere und in der Würze vorhanden sind, die Kupferprobelösung überhaupt nicht anwendbar ist und demnach um so weniger eine quantitative Bestimmung des Zuckers, wie Herr Lintner angibt, hiermit ausgeführt werden kann.

In Folge des ziemlich beträchtlichen Gehalts von Sinistrin in der ungekeimten Gerste polarisirt dieselbe nach links, während die regelmässig gekeimte Gerste nach rechts polarisirt und zwar um so stärker, je regelmässiger und vollständiger die Keimung gewesen ist und je besser die Qualität der ungekeimten Gerste war.

Nach diesen Angaben über das Verhalten der ungekeimten Gerste zum polarisirten Lichte war es leicht möglich, dass auch mir, wie anderen Forschern über diesen Gegenstand, die Anwesenheit des fertig gebildeten Zuckers in der ungekeimten Gerste entgehen konnte. Es gelang mir aber das Sinistrin nach einem umfangreichen Studium seiner Eigenschaften auszuscheiden und eine Trennung desselben vom Zucker zu finden, und nachdem ich das Sinistrin abgeschieden hatte, fand ich, dass die ungekeimte Gerste nach rechts polarisirt und den von mir entdeckten krystallisirbaren, die Fehling'sche Kupfer-

probelösung nicht reducirenden, fertig gebildeten Zucker enthält. Weitere Hauptbestandtheile der Gerste sind Stärke und Holzfaser.

Das Polarisationsinstrument, welches ich zu diesen Versuchen benutzt habe, ist mit Anwendung besonderer Scheidungs- und Bestimmungsmethoden, welche ich später mittheilen werde; zur Prüfung der Gerste, des Malzes, der Würze, des Vergährungsgrades derselben, sowie zur Prüfung des Bieres vorzüglich zu gebrauchen und werde ich hierüber eine ausführliche Abhandlung, eventuell eine Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsinstruments in der Bierfabrication veröffentlichen.¹⁾

Mulder, Oudemans, Lerm'er u. A. konnten Zucker, welcher die Kupferprobelösung reducirt, nur in der gekeimten Gerste, resp. im Darmalz finden und haben dieselben durch ihre Untersuchungsmethoden den in der Gerste und im Malz fertig gebildet enthaltenen krystallisirbaren Zucker verändert, denn im normalen Darmalz ist kein Zucker enthalten, welcher die Fehling'sche Kupferprobelösung reducirt.

Die bisherigen Behauptungen Stein's in Dresden, dass weder in der Gerste, noch im Malz fertig gebildeter Zucker enthalten sei (polytechn. Centralblatt 1860. Seite 494 und 575—578), sind unbegründet, wie durch meine Untersuchungen, welche ausführlich in diesen Berichten Bd. VIII, S. 202 und 387 von mir beschrieben sind, bewiesen worden ist.

Stickstoffhaltige Körper. Was die sehr wichtigen stickstoffhaltigen Substanzen betrifft, welche als Bestandtheile in der Gerste vorhanden sind und im Allgemeinen als Proteinkörper bezeichnet werden, so hat nach dem Vorgange Mulders, von Bibra's und Anderer Hr. Kreuzler eine ausführliche Untersuchung über die Proteinstoffe der Gerste im Jahre 1870 angestellt, deren Resultate Hr. Ritthausen in seiner Schrift „die Eiweißkörper der Getreidearten Hülsenfrüchte und Oelsamen“, S. 104 ff. im Jahre 1872 veröffentlicht hat. Das Ergebnis, zu welchem Hr. Kreuzler gelangt ist, besteht darin, dass die Gerste an nachweisbaren Proteinstoffen, Gluten-Casein, Gluten-Fibrin, Mucedin und Eiweiß, aber keinen Pflanzenleim enthält. Es sind jedoch die Kreuzler'schen Elementar-Analysen unrichtige und die angegebenen Körper in der Gerste nicht präformirt vorhanden, sondern erst durch seine Untersuchungsmethoden größtentheils hervorgebracht worden. Die Behandlung fein gepulverter Samen mit kochendem Spiritus musste die Substanz selbst verändern und dadurch Resultate herbeiführen, die nicht für die Substanz, sondern nur

¹⁾ Dieses Instrument ist in Berlin bei den Herren Schmidt & Haensch auf Bestellung zu haben. Ebendasselbst wird auch die Gebrauchsanweisung in einiger Zeit erscheinen.

für deren Metamorphose eine Geltung beanspruchen können. Hierbei dürfen wir auch überhaupt nicht verkennen, dass derartige Untersuchungen der Gerste und des Malzes bezüglich der darin enthaltenen stickstoffhaltigen Körper an sich sehr schwierig sind; ja es ist selbst dem praktischen Bierbrauer schon längst bekannt, dass in dem Falle wenn man bei dem Saccharificationsprocess mit der Temperatur über 60° hinausgeht, die Verzuckerungskraft der gekeimten Gerste, eventuell des Malzes zerstört wird und dass überdies bei einer höheren Temperatur ein Theil des Eiweisses zu coaguliren anfängt, was auch sehr charakteristisch beim Würzekochen beobachtet werden kann, wodurch das coagulirbare Eiweiss möglichst vollkommen auszuscheiden bezweckt wird.

Dasselbe aber finden wir nicht allein bei den im Malzaussuge vorhandenen beiden Eiweisskörpern, welche sich beim Würzekochen in ein coagulirbares und ein lösliches Pflanzeiweiss scheiden, sondern ist auch dann zu beobachten, wenn man aus der Rohgerste diese Eiweisskörper durch chemische Operationen ohne Anwendung des Keimungsprocesses, durch angemessene Lösungsmittel extrahirt und in geeigneter Weise rücksichtlich der Temperatur und der Scheidungsmittel das coagulirbare Eiweiss von dem löslichen trennt, wie letzteres in dem fertigen Biere enthalten und durch die Fällung mittelst Tannin, Bleiessig und Alkohol, durch welchen auch der Dextrinzucker mitgefällt wird, sowie durch Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak im Ueberschuss leicht nachzuweisen ist.

Durch den Keimungsprocess bilden sich aus den Proteinstoffen der Gerste unter Abscheidung von Sinistrin eiweissartige Körper, welche während des Saccharificationsprocesses sich in Wasser bei einer Temperatur von 60° blank auflösen, aber während des Würzekochens sich in coagulirbares und lösliches Eiweiss scheiden. Durch mein neues Verfahren, dessen Beschreibung jedoch einer späteren Zeit vorbehalten bleiben muss, kann man ohne den Keimungsprocess auf rein chemischem Wege weit vollkommener

- a) das Sinistrin,
- b) den löslichen Eiweisskörper (Phytolaucomin) ¹⁾,
- c) den coagulirbaren Eiweisskörper

und alle andern noch wichtigen und werthvollen in der Gerste und im Biere enthaltenen organischen und unorganischen Bestandtheile aus der Gerste gewinnen.

¹⁾ Für die Fabrikation dieses Eiweisskörpers und der übrigen Elemente behalte ich mir ein ausschliessliches Recht vor.

364. E. Baumann: Ueber α -Kresylschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg.)

Eingegangen am 8. Septbr.; verl. in der Sitzung von Herrn E. Salkowaki.

In einer vorläufigen Mittheilung ¹⁾ habe ich eine Anzahl von Verbindungen, welche im Harn der Säugethiere vorkommen, als Sulfosäuren beschrieben. In einer ausführlicheren Publikation ²⁾ zeigte ich, dass diese von mir im Harne entdeckten Körper nicht den Charakter von Sulfosäuren, sondern den von Aetherschwefelsäuren besitzen. Das Kaliumsalz einer dieser Säuren, der Phenylschwefelsäure, habe ich beschrieben. Die Metasulfosäure, für welche ich die Phenylschwefelsäure zuerst gehalten hatte, ist inzwischen von Barth und Senhofer ³⁾ dargestellt worden; ihre Eigenschaften sind ganz verschieden von denen der aus dem Harn gewonnenen Substanz.

In den früheren Mittheilungen habe ich angegeben, dass man phenylschwefelsaures Kalium aus menschlichem „Carbolharn“ rein darstellen kann, dass man dasselbe aus Pferdeharn stets verunreinigt erhält mit einer ganz ähnlichen, etwas schwerer löslichen Substanz, und dass man nur mit Aufopferung grosser Mengen von Rohmaterial durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus den leichter löslichen Theilen ein Salz erhält, dessen Analyse für das phenylschwefelsaure Kalium annähernde Werthe giebt. Aus den dabei gewonnenen, schwerer löslichen Portionen, die die Hauptmenge des aus dem Harn auskrystallirten Salzes ausmachen, lässt sich durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren eine Substanz darstellen, deren Analysen zu der Formel von einem kresylschwefelsauren Kalium führen.

	Gefunden	$C_8H_4 \overset{CH_3}{K} SO_4$
C	36.8 pCt.	37.1 pCt.
H	3.2 -	3.1 -
H_2SO_4	43.4 -	43.3 -

Das kresylschwefelsaure Kalium besitzt ganz die vom phenylschwefelsauren Salze beschriebenen Eigenschaften; es ist in Wasser und starkem Weingeist etwas schwerer löslich als jenes. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° geht es unter theilweiser Zersetzung über in ein anderes, wahrscheinlich kresylsulfosaures Salz dessen Lösung mit Eisenchlorid sich schön blau färbt.

Das Mengenverhältniss, in welchem Phenyl- und Kresylschwefelsäure im Harne der Pflanzenfresser vorkommen, ist wechselnd und abhängig von der Art der Fütterung.

¹⁾ Diese Berichte IX. S. 54.²⁾ Pflüger's Archiv f. Physiol. Bd. XIII. S. 235.³⁾ Diese Berichte IX. S. 969.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kresols ist bereits von Städeler ¹⁾ unter den Destillationsprodukten des mit Schwefelsäure angesäuerten Kuhharns dargestellt und untersucht worden; Städeler hatte dieselbe Taurylsäure genannt.

Dagegen hatte Hoppe-Seyler ²⁾ aus dem Destillate von angesäuertem Pferdeharn nach Zusatz von Bromwasser eine Bromverbindung erhalten, deren Brombestimmung für Tribromphenol genau stimmende Werthe gab, und hatte danach geschlossen, dass ausser dem eigentlichen Phenol keine anderen mit demselben homologen Verbindungen im Pferdeharn enthalten seien. Dieses war auch der Grund, weshalb ich das Vorhandensein von Kresylschwefelsäure in dem aus dem Pferdeharn gewonnenen Salze lange übersehen habe; um so mehr schien es mir nun geboten, die Angaben von Städeler bezüglich des Vorkommens von Kresol (Städeler's Taurylsäure) im Harn genauer zu prüfen.

Zu dem Zwecke wurde eine grössere Portion eingedampften Pferdeharns mit Salzsäure destillirt; das aus dem Destillate gesammelte Oel wurde mit Aetzkali versetzt und wieder destillirt, so lange noch ölige Tropfen übergingen; durch verdünnte Schwefelsäure wurden die phenolartigen Verbindungen vom Kali wieder getrennt; dieselben wurden mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; sie begannen zu sieden bei 180°; ein geringer Theil ging unter 195° und bei weitem der grössere Theil bei 197—199° über. Das aus dem Pferdeharn auf solche Weise erhaltene Produkt bestand also jedenfalls nur zum kleineren Theile aus gewöhnlichem Phenol, von welchem allerdings ein grösserer oder kleinerer Theil in den wässerigen Lösungen der Destillate zurückgeblieben war.

Das bei 197—199° übergegangene Oel verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse von Sulfosäure; das Barytsalz derselben krystallisirt in farblosen Prismen, die in kaltem Wasser etwas schwer löslich sind. Die Barytbestimmung des 1 Mal umkrystallisirten Salzes gab für kresylsulfosauren Baryt genau stimmenden Werth.

	Gefunden	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$
Ba	26.9 pCt.	26.8 pCt.

Das Salz krystallisirt ohne Wasser. Seine Lösung scheidet, mit Barytwasser versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von schwer löslichem basischen Salz ab. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kresol scheint nur eine Sulfosäure gebildet worden zu sein.

¹⁾ Annot. Chem. Pharm. 77. p. 17 ff.

²⁾ Hoppe-Seyler Handb. d. phys. u. pathol. chem. Anat. 4te Aufl. p. 108.

Die Lösung der Salze dieser Säure giebt schon in geringsten Mengen mit Eisenchlorid eine schön tiefblaue Färbung, ähnlich der Resorcinreaction. Die Säure wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure nicht verändert.

Danach ist das aus dem Pferdeharn erhaltene Kresol identisch mit dem von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ beschriebenen α -Kresol, und es bestätigt sich die Vermuthung dieser Autoren, dass das von Städeler aus dem Kuhharn gewonnene Kresol (Taurylsäure) eben dieser Körper sei. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zeigte dasselbe eine beginnende Krystallisation, ohne dass die ganze Flüssigkeit erstarrte, wie Engler und Latschinoff vom α -Kresol angeben; auch Städeler giebt an, dass seine Taurylsäure in der Kältemischung nicht erstarrte; vermuthlich waren in beiden Fällen noch fremde Substanzen in geringer Menge vorhanden, welche das Erstarren verhinderten.

Versetzt man die wässrige Kresollösung mit Bromwasser bis zur gelben Färbung, so wird diese trübe durch einen amorphen Niederschlag, der erst nach einigen Stunden in feine Krystallnadeln sich umwandelt; der in Phenollösung durch Bromwasser entstehende Niederschlag wird schon nach ganz kurzer Zeit krystallinisch. Der aus dem Kresol erhaltene Niederschlag behält auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein feuchtes, klebriges Aussehen; beim Aufbewahren desselben würde öfters allmähliche Zersetzung unter Entwicklung von Bromdämpfen beobachtet. Die Brombestimmung solcher Verbindungen gab einmal 76.2 pCt. Br, ein zweites Mal 73,8 pCt. Der Schmelzpunkt vom letzteren Präparat wurde zu 92—93° gefunden. Tribromphenol verlangt 72.5 pCt. Br und schmilzt bei 95°. Bringt man Brom mit dem Kresol aus Pferdeharn zusammen, so wird unter Erwärmung viel Bromwasserstoff entwickelt; verjagt man das überschüssige Brom durch Erwärmen im Wasserbade, so hinterbleibt ein gelbliches Oel, das nach einiger Zeit erstarrt; demselben scheint eine flüssige Verbindung beigemischt zu sein, die sich durch Abpressen zwischen Papier zum Theil entfernen lässt. Die so erhaltene fast farblose Verbindung hatte einen Bromgehalt von 72.9 pCt. und schmilzt bei 68°.

Nach dem Mitgetheilten scheint das durch Einwirkung von Brom auf das α -Kresol erhaltene Produkt ein leicht zersetzlicher Körper oder ein Gemenge von Substanzen zu sein, das noch weiterer Untersuchung bedarf.

Die künstliche Darstellung von Phenylschwefelsäure hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen; ich versuchte dieselbe zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bei starker Abkühlung,

¹⁾ Jahresber. 1869. p. 447.

ferner durch Erhitzen von Phenol mit Kaliumbisulfat, durch Erhitzen von Phenol mit methylätherschwefelsaurem Kalium.

Eine eingehendere Beschreibung der Verbindungen von Phenyl- und α -Kresylschwefelsäure werde ich folgen lassen, wenn ich im Besitze einer grösseren Menge Substanz sein werde.

365. H. Komrath: Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft.

(Eingegangen am 9. Sept.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Während man in letzter Zeit auffallend viel an der Lösung einer Aufgabe gearbeitet hat, welche jetzt kaum zu lösen sein dürfte: an der Aufgabe nämlich, die Lagerung der Atome im Raume, ja sogar ihre Gestalt, ihre relative Entfernung von einander zu bestimmen — hat man schon seit Langem über die Kraft, oder über die Kräfte, welche all diese Verhältnisse bedingen, nicht mehr spekulirt. Und doch herrscht gerade über diesen Punkt eine auffallende Unklarheit unter den Chemikern, welche ihren getreuesten Ausdruck findet in den Einleitungen der meisten chemischen Lehr- und Handbücher.

Die Wirkungen der chemischen Verwandtschaftskraft betrachtet man gewöhnlich von zwei Gesichtspunkten aus: man unterscheidet ihren Umfang und ihre Intensität. Der Umfang bedingt ihre Werthigkeit — und auf Grund dieser Werthigkeit baut die moderne Chemie ihr System auf, ohne die Intensität der Verwandtschaftskraft bei Formulirung ihrer Begriffe von gesättigten und ungesättigten, von Atom- und Molekularverbindungen weiter in Betracht zu ziehen. Die chemische Verwandtschaftskraft soll bei verschiedenen Elementen eine verschiedene, und zwar eine qualitativ verschiedene sein — und auf solche Weise werden wir mit nicht weniger als 63 Elementarkräften neben den durch die Physik angenommenen beschenkt.

Diese Ansicht ist z. B. im Handbuch von Gmelin-Kraut I. 1. vertreten.

Nach welchen Gesetzen aber soll man sich die Verwandtschaftskräfte wirkend denken? Soll die aufgestellte Hypothese etwas erklären, so muss sie Unbekanntes Bekanntem unterordnen — sonst würden die Thatsachen noch wunderbarer als sie an sich sind. Jene Molekularkräfte sollten wenigstens den physikalischen Grundgesetzen unterworfen sein, und vor allen einem derselben, dem Gesetz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung. Wenn A den Körper B mit der Intensität c anzieht, so erleidet A von B dieselbe Anziehung. Nun besitzen aber z. B. Na und Cl eine viel geringere Attraction zu einander als Ag und Cl. Nimmt man an, dass Cl für jedes der übrigen 62 Elemente eine besondere Anziehungskraft besitzt, so ist diese

Thatsache recht verständlich; die Zahl der chemischen Molekularkräfte steigt alsdann jedoch von 68 auf $\frac{62 \cdot 68}{2} = 1953$. Soll dagegen Cl nur eine Verwandtschaftskraft besitzen, so wird in der Verbindung Ag Cl unbedingt mehr davon aufgewandt wie in der Verbindung Na Cl. Da also in letzterer Cl noch Verwandtschaftskraft übrig behält, die nicht zur Bindung von Na gebraucht wird: so muss Na Cl eine ungesättigte Verbindung sein.

Hier wird also die Alternative gestellt: entweder entschliesst man sich, die meisten der bis jetzt für gesättigt angesehenen Verbindungen als ungesättigte zu betrachten, oder man setzt sich mit jenem physikalischen Grundgesetz in Widerspruch.

Bei Zugrundelegung folgender Hypothese scheint das erstere annehmbarer zu sein. Der Materie ist die Verwandtschaftskraft eigen wie die Schwerkraft oder wie die Fähigkeit, Wärmeschwingungen zu vollführen. Diese Kraft wohnt den Atomen der verschiedenen Elemente in verschiedener Quantität inne — aber nur potentiell: d. h. sie entwickeln das Maximum der ihnen eignen Kraft nur unter besonderen physikalischen Umständen, und nur wenn sie eine Anziehung derselben Intensität (Quantität) erleiden. Wenn nun dem Atom Na z. B. bei gewöhnlicher Temperatur die Kraftintensität na zukommt, und dem Atom Cl diejenige cl, und wenn ferner

$$cl > na,$$

so wird Cl das Natriumatom mit der Intensität na anziehen und von ihm mit derselben Intensität angezogen werden. Der Verbindung Na Cl bleibt demnach die Kraft cl — na disponibel, die aber so gering ist, dass sie ein Atom, ein lebhaft schwingendes, nicht mehr zu halten vermag. Vielleicht kann Na Cl auch aus einem sogleich zu entwickelnden anderen Grunde keine Verbindungen mit einzelnen Atomen mehr eingehen.

Es ist allgemein angenommen, dass bei chemischen Umsetzungen sich so gesättigt wie mögliche Verbindungen bilden — allerdings hat man hierbei immer die Sättigung der Valenzen, der Attractionscentren im Auge. Nun ist aber so eben gezeigt worden, dass man auf Grund physikalischer Gesetze die meisten chemischen Verbindungen als ungesättigte, als noch mit potentieller Verwandtschaftskraft begabte, betrachten muss. In Folge dessen ist obiger Satz so zu präzisiren: Das Resultat jeder chemischen Umsetzung ist eine Verringerung der disponiblen Verwandtschaftskraft: eine Verwandlung potentieller Kraft in aktuelle. Den Verbindungen AB, CD, AC, BD müssen die disponiblen Kräfte ab, cd, ac, bd zukommen. Setzen sich nun AB und CD nach folgendem Schema um



so wird dieses begründet durch die Gleichung

$$ab + cd > ac + bd.$$

Die disponible Kraft auf der linken Seite der Gleichung ist stets grösser als die auf der rechten. Durch diese Regel, scheint mir, werden sämtliche chemische Reaktionen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht; es wird für dieselben ein zureichenderer Grund gegeben, als bisher bekannt war. Wenn man sagte: Na Cl und Ag₂ SO₄ setzen sich deshalb um, weil Silber zu Chlor eine stärkere Verwandtschaft hat als zu Schwefelsäure, oder als Natrium zu Chlor, und wenn man dabei annahm, dass Ag Cl sowohl wie Na Cl gesättigte Verbindungen seien, so musste man consequenter Weise 1958 qualitativ verschiedenen Verwandtschaftskräften das Leben schenken. Sollte die Umsetzung dagegen erfolgen, weil Ag Cl unlöslicher ist, so musste mindestens Na Cl eine ungesättigte Verbindung sein, oder man ignorirte das erwähnte physikalische Gesetz, aber in jedem Fall behielt man 68 chemische Molekularkräfte bei. Diese werden durch die neue Regel auf eine reducirt, und jener physikalische Grundsatz wird zum Grundprincip der Chemie erhoben, aus dem sich alle Reaktionen befriedigend erklären lassen. Diese Regel erlaubt auch, einen neuen Grund dafür anzuführen, dass Na Cl sich nicht mit noch z. B. einem Chloratom zu der Verbindung Na Cl₂ vereinigen kann, trotzdem es noch disponible Verwandtschaftskraft enthält. Die Gleichung



findet nicht statt, weil bei dieser Reaktion die disponible Verwandtschaftskraft nicht verringert, sondern vielleicht vergrössert werden würde.

Vermittelt dieser potentiellen Kraft vermögen nun die Moleküle Doppelverbindungen mit einander zu bilden, Krystallwasser zu binden, kurz alle jene Verbindungen einzugehen, welche bis jetzt als Molekularverbindungen bezeichnet wurden. Das Vorhandensein dieser Kraft bedingt vielleicht die verschiedenen Aggregatzustände, die Löslichkeit der Körper, ihre Hygroskopicität. Die chemisch am vollständigsten gesättigten Körper werden die relativ unlöslichsten sein; dieses, und damit die neue Regel, findet seine Bestätigung in der Thatsache, dass die meisten Reaktionen auf nassem Wege Bildung schwerlöslicher Substanzen veranlassen. Verminderung der disponiblen Verwandtschaftskraft ist demnach gleichbedeutend mit Verminderung der Löslichkeit.

Ich unterscheide nun zwischen chemisch- und physikalisch-gesättigten Verbindungen. Die ersteren vermögen sich nicht mehr mit einzelnen Atomen zu vereinigen, die letzteren, entstanden durch mehr oder minder vollständigen Ausgleich der disponiblen Kräfte chemisch gesättigter Verbindungen, sind nicht mehr fähig, sich mit weiteren

Molekülen zu verbinden. Wie schon angedeutet, brauchen physikalisch-gesättigte Verbindungen (Molekularverb.) keineswegs absolut gesättigt zu sein; dies wird wesentlich von den Bewegungsverhältnissen der Moleküle abhängen. Selbstverständlich ist die Intensität der aktuellen Verwandtschaftskraft sowohl, als auch die Grösse der in aktuelle verwandelbaren disponiblen Verwandtschaftskraft eine Funktion der Temperatur.

Literaturangaben und ausführlichere Darstellung dieser Principien seien einer späteren Abhandlung vorbehalten.

366. A. Stutzer: Ueber Metamorphosen der Gruppen COOH , CH.OH , OH , und CH , in der lebenden Pflanze.

(Eingegangen am 9. September; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Frage über die Entstehung der Kohlenhydrate in der Pflanze sowie über die Bedeutung der organischen Säuren ist noch immer eine offene, und hat dies theilweise darin seinen Grund, dass die von verschiedenen Seiten aufgestellten Ansichten noch recht wenig experimentell geprüft sind. Liebig und Rochleder nahmen an, dass die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure u. s. w.) Übergangsglieder der atmosphärischen CO_2 zu den Kohlehydraten seien. Es sollte sich hiernach aus der CO_2 zunächst Oxalsäure bilden und diese unter Austritt von Sauerstoff stufenweise in Zucker u. s. w. umgewandelt werden. Einige Forscher erklären die Bildung der Kohlehydrate auf eine ganz andere Weise, Davy, Sachs u. s. w. nahmen z. B. eine directe Entstehung ohne Zwischenstufen an.

Ich habe in Hinsicht auf diese verschiedenen Ansichten Vegetationsversuche ausgeführt und erlaube mir zunächst Einiges über die experimentelle Prüfung der von Liebig vertretenen Ansicht mitzutheilen. Vorzugweise benutzte ich zu den Untersuchungen Keimpflanzen von *Brassica Rapa*, welche Pflanzen sich durch ein geringes Gewicht und ein schnelles Wachsthum in der ersten Vegetationsperiode auszeichnen. Ich entzog ihnen die atmosphärische Kohlensäure und gab dafür Oxalsäure oder Weinsäure als Kohlenstoffquelle. Die günstigsten Resultate erhielt ich bei Ernährung mit der Kalkverbindung dieser Säuren. Ich fand, dass Oxalsäure wie Weinsäure von den Pflanzen an Stelle der atmosphärischen Kohlensäure aufgenommen werden kann, dass die Pflanzen neue Blätter bilden und an Trockengewicht zunehmen. Ferner konnte ich bei Wasserpflanzen, die statt der Kohlensäure eine sehr verdünnte Lösung weinsaurer oder oxalsaurer Salze erhielten im directen Sonnenlicht starke Sauerstoff-Exhalation beobachten. Ich glaube damit bewiesen zu haben, dass die atmosphärische CO_2 durch organische Säuren ersetzt werden kann,

und ich suchte nun die Frage zu beantworten: In welcher Weise findet die Umwandlung der beiden Säuren in Baustoffe des Pflanzenkörpers, also Kohlenhydrate statt? Diese Umwandlung ist auf zweierlei Weise möglich. Entweder werden die Säuren unter Ausscheidung von Sauerstoff stufenweise in Kohlenhydrate verwandelt, es findet also ein Reductionsprocess statt, wie es Liebig's Anschauung war, oder die Säuren werden zunächst zu CO_2 oxydirt und diese in Gegenwart von Sonnenlicht in den chlorophyllhaltigen Blättern weiter umgewandelt. Ob die eine oder andere Metamorphose stattfindet lässt sich entscheiden, wenn man die Atmosphäre, in der die Pflanzen vegetiren, stets kohlenstofffrei erhält. Findet ein Reductionsprocess statt, so werden die Pflanzen auch in einer vollständig kohlenstofffreien Atmosphäre vegetiren können, sie werden neue Blätter bilden und an Trockensubstanz zunehmen, nicht aber, wenn die Säuren durch Oxydation zunächst in CO_2 umgewandelt werden müssen. Diese Versuche wurden theils unter tabulirten Glaslocken ausgeführt, unter denen neben dem Vegetationsglase sich eine Schale mit concentrirter Natronlauge befand, theils benutzte ich dazu cylinderförmige Gläser von ungefähr 2 Liter Inhalt, brachte ein kleineres, ebenfalls cylinderförmiges Gefäss mit den in die Nährlösung gebrachten Keimpflanzen hinein, und goss in das äussere Glas einige cm. hoch Natronlauge. Das äussere Glas wurde gut verschlossen und mit einem Kalirrohr versehen, um den Eintritt von kohlenstofffreier atmosphärischer Luft zu ermöglichen. Ich hielt es für unnöthig, die noch im Apparat vorhandene atmosphärische CO_2 auszupumpen und durch kohlenstofffreie Luft zu ersetzen, da sie jedenfalls durch die concentrirte Natronlauge schnell entfernt wurde. Die zahlreich angestellten Versuche gaben ausgezeichnete Resultate.

Es zeigte sich, dass unter diesen Verhältnissen die Oxalsäure nicht assimilirt werden konnte. Die Pflanzen starben bald ab und verminderten ihr Trockengewicht. Somit kann die Oxalsäure, widersprechend der Liebig'schen Ansicht, kein Uebergangsglied der atmosphärischen CO_2 zu den Kohlenhydraten sein. Sie kann nur daan in den Ernährungsprocess der Pflanzen wieder eintreten, nachdem sie zuvor zu CO_2 oxydirt ist.

Haben wir diese Umwandlung für die Oxalsäure festgestellt, so haben wir damit zugleich die Metamorphose der Carboxyl-Gruppe klar gelegt, da die Oxalsäure ja eine CO.OH -Verbindung ist.

Ganz anders verhält sich die Weinsäure bei Vegetationsversuchen in einer durch Natronlauge stets kohlenstofffrei gehaltenen Atmosphäre. Diese Pflanzen vegetirten fort, wenn auch langsamer als unter den ersten Verhältnissen. Die Vermehrung der Trockensubstanz betrug nur halb soviel als bei unter gleichen Verhältnissen gezogenen Pflanzen, denen nur die CO_2 der äusseren Atmosphäre versagt war. Es

zeigte sich aufe Deutlichste, dass bei der Weinsäure unter diesen Umständen die beiden alkoholischen Gruppen direct zu Baustoffen des Pflanzenkörpers verwendet werden. Ist dies eine allgemeine gültige Thatsache, so müssen sich auch alkoholische Gruppen in solchen Verbindungen, die keine Säuren sind analog erhalten. In der That erhielt ich hierfür den besten Beweis, indem ich jungen Rapspflanzen als einzige Kohlenstoffquelle Glycerin gab und für eine stets kohlenstofffreie Atmosphäre sorgte. Die Pflanzen bildeten neue Blätter und nahmen an Trockengewicht zu.

Somit können wir sagen: Carboxylgruppen können indirect durch vorherige Oxydation, alkoholische Gruppen dagegen direct zur Stoffbildung in der chlorophyllhaltigen, belichteten Pflanze verwendet werden.

Ferner habe ich noch einen Versuch gemacht, ob sich Methyl- resp. Methylengruppen in Endprodukte des Stoffwechsels umwandeln lassen. Die Versuche wurden in derselben Weise wie die bisherigen ausgeführt. Als Kohlenstoffquelle nahm ich Essigsäure und Bernsteinsäure. Atmosphäre durch concentrirte Natronlauge stets kohlenstofffrei gehalten. Aus den Versuchen mit Calciumoxalat hatte sich ergeben, dass die Pflanzen auch aus unlöslichen Verbindungen Kohlenstoff aufnehmen können. Ich wendete auch hier mit Erfolg das unlösliche bernsteinsäure Eisen als Kohlenstoffquelle an. Die Pflanzen nahmen an Trockensubstanz zu, entwickelten neue Blätter, zeigten aber niemals ein so kräftiges Ansehen, wie die mit Weinsäure ernährten. Es wird dies darauf zurückzuführen sein, dass, da zunächst Sauerstoff aufgenommen werden muss, die Methyl- und Methylengruppen einer grösseren Metamorphose unterliegt.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Untersuchungen über Metamorphosen verschiedener $C_1 H_1 O$ -Verbindungen auch auf chlorophyllfreie Pflanzen auszudehnen. Die Versuche sind noch nicht ganz abgeschlossen, scheinen aber eine vollständige Uebereinstimmung mit den soeben ausgesprochenen Resultaten zu ergeben. Ich werde hierüber, wie über experimentelle Untersuchungen anderer auf diese Fragen bezüglichen Ansichten in nächster Zeit berichten. Eine ausführliche Darlegung der heute behandelten Frage wird demnächst in einer anderen Zeitschrift erfolgen.

Laboratorium für Agriculturchemie in Göttingen, August 1876.

367. E. Anschuetz und G. Schultz: Ueber eine neue Bildung des Azobenzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 16. September; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Untersuchungen des Einen¹⁾ von uns über das Diphenyl und seine Derivate und speciell die beigebrachten Aufklärungen der Constitution des Phenylamins $C_{12}H_{11}N$, von Hofmann²⁾ als Paramidodiphenyl und des Benzidins, $C_{12}H_8(NH_2)_2$, als Diparamidodiphenyl veranlassten uns bei der fortgesetzten Untersuchung des Diphenyls unser Augenmerk zunächst auf die Darstellung sämtlicher Mono- und Diamidodiphenyle zu richten. — Von den durch die Theorie verlangten 3 Monoamidoderivaten sind bis jetzt 2 bekannt, das Phenylamin und der von Lueddems³⁾ dargestellte wahrscheinlich der Orthoreihe angehörende Körper.

Die Zahl der isomeren Diamidodiphenyle, welche die Spekulation voraussehen lässt, beträgt nicht weniger als 12. Davon würden 6 die beiden Amidogruppen in einem Benzolkerne enthalten (Diamidophenylbenzole), bei den anderen 6 wäre in jedem Kern eine Amidogruppe vorhanden (Amidophenylaniline).

Es sind bisher nur 2 Diamidoderivate des Diphenyls dargestellt worden, das Benzidin und das Diphenylin. Das erstere enthält in jedem Benzolkerne je eine Amidogruppe in der Parastellung zu dem Verbindungspunkt der beiden Kerne. Von dem Diphenylin kann nur angegeben werden, dass eine Amidogruppe in der Parastellung steht, ob die zweite in demselben Kerne oder in dem andern enthalten ist, bleibt noch der Untersuchung vorbehalten.

Wir erwarteten nun die 12 isomeren Diamidodiphenyle synthetisch aus Benzolderivaten darstellen zu können und zwar die Diamidophenylbenzole durch Behandeln eines Gemenges von einem Diamidobrombenzol (deren die Theorie 6 verlangt) und Brombenzol mit Natrium, die Amidophenylaniline aus den 3 Bromanilinen mit Natrium für sich oder mit einander combinirt. Diese Idee ist keine neue. In allen ausführlicheren Lehrbüchern der organischen Chemie, die nach dem Jahre 1866 erschienen sind, findet sich die Angabe, dass das gewöhnliche, (jetzt Para-) Bromanilin vom Schmelzpunkt 63° beim Behandeln mit Natrium in Benzidin übergeht. Diese Reaction wäre ein neuer Beweis dafür gewesen, dass das Benzidin Diparamidodiphenyl ist. Beim Durchsuchen der einschlagenden Literatur fanden wir, dass diese Angabe der Lehrbücher auf ein von C. Glaser

¹⁾ Diese Berichte V, 682, VI, 415, VII, 52, IX, 547. Annalen 174, 201.

²⁾ Jahresbericht 1862, 344.

³⁾ Diese Berichte VIII, 870.

angeführtes Experiment zurückzuführen ist. Die hierauf bezügliche Notiz¹⁾ lautet:

„Nach der Kekulé'schen Interpretation der Constitution von Benzidin schien es mir wahrscheinlich, dass man das Benzidin auf demselben Wege würde erhalten können, den Fittig zur Darstellung des Diphenyls benutzt hat, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf Bromanilin. Ein vorläufiger Versuch scheint diese Annahme zu bestätigen. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Bromanilin erhielt ich Bromnatrium und nach dem Verdünnen der Lösung mit viel Alkohol und Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des schwefelsauren Benzidins besass.“

Wir glaubten zunächst diesen Versuch wiederholen zu müssen. Das in Anwendung kommende Bromanilin war auf die bekannte Methode durch Versetzen einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid mit Bromwasser und Verseifen des ausgefallenen rohen Bromacetanilids mit Salzsäure erhalten, von Tribromanilin und Dibromanilin gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die schön ausgebildeten, nahe rein weissen Octaeder zeigten den Schmelzpunkt 63°. Zu Pulver zerrieben wurde es durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Als Lösungsmittel bedienten wir uns wie C. Glaser des Aethers. Derselbe war von Alkohol frei, hatte längere Zeit über Chlorcalcium und dann 2 Monate über Natrium gestanden. Er entwickelte nun mit Natrium keinen Wasserstoff mehr, und blieben die Natriumscheiben vollständig blank.

Zu unserm Versuch benutzten wir 10 gr. Bromanilin und etwa das Doppelte der theoretisch berechneten Menge Natriums. Nach etwa 12 stündigem Stehen war eine Reaction bemerkbar, indem das Natrium anfang sich mit einer schwarzen Kruste zu bedecken. Das Gemisch stand 8 Tage und wurde dann der Untersuchung unterworfen.

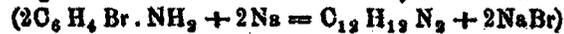
Zu diesem Behuf wurde die Flüssigkeit von dem Bromnatrium und unveränderten Natrium abfiltrirt, der Rückstand mehrmals mit Aether anagewaschen und dann sämtliche ätherischen Lösungen im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es blieb im Destillationsgefäss eine schwarze schmierige Masse zurück, welche mit verdünnter Salzsäure von den organischen Basen befreit wurde. Die saure wässrige Lösung gab mit Schwefelsäure keinen Niederschlag des characteristischen schwer löslichen Benzidinsulfats, sondern enthielt nur salzsaures Bromanilin.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 810.

Der bei dem Behandeln mit Salzsäure bleibende, dunkle, theerartige Rückstand wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein schön rother, eigenthümlich riechender Körper in Oeltropfen über welche schon im Kühlrohr erstarrten. Er war unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, platten Nadeln, welche bei $66,5^{\circ}$ schmolzen und erwies sich vollkommen identisch mit Azobenzol.

Bei Anwendung von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel an Stelle von Aether wurde ebenfalls Azobenzol erhalten, jedoch verlief hierbei die Reaction weniger schnell, obwohl das Gemenge 8 Tage am aufsteigenden Kühler gekocht wurde.

Unsere Beobachtung steht durchaus nicht im Widerspruch mit der von C. Glaser. Ob bei der Behandlung vom Bromanilin mit Natrium sogleich Azobenzol oder zunächst Hydrazobenzol



entsteht, welches sich dann durch Oxydation an der Luft in Azobenzol verwandelt, lassen wir vorläufig noch dahingestellt. Jedoch zweifeln wir nicht, dass Glaser wirklich Benzidin unter Händen gehabt hat, nur war dasselbe nicht direct aus dem Bromanilin, sondern indirect aus dem Azobenzol resp. Hydrazobenzol entstanden. Bekanntlich lagert sich ja letzteres beim Behandeln mit Säuren leicht (wie das homologe Hydrazotoluol in Tolidin) in Benzidin um.

Unsere sanguinischen Hoffnungen aus den Bromanilinen mit Natrium die Diamidodiphenyle darzustellen, haben nun freilich schon bei diesem ersten Versuch einen empfindlichen Stoss erlitten, jedoch wollen wir nicht unterlassen, auch die andern Bromaniline einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen.

368. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 16. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einiger Zeit hat Graebe¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass das Phenanthrenchinon bei der Destillation mit Natronkalk neben geringen Mengen eines rothen Körpers fast quantitativ Diphenyl liefert. Indem wir beschäftigt waren uns nach Graebe's Vorschrift ein Präparat dieses Kohlenwasserstoffs zu verschaffen, bemerkten wir zu unserm Erstaunen, dass das Destillat keine Spur von Diphenyl enthielt. Es liess sich durch Destillation und Lösungsmittel 3 Körper zerlegen und zwar in

¹⁾ Annalen 167, 146.

1) einen hoch siedenden mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen rothen Körper,

2) eine weisse, in Wasser lösliche, bei 150° schmelzende Substanz und

3) einen bei 113° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

Wir mussten anfangs glauben, dass der von uns für Phenanthrenchinon (resp. Phenanthren) gehaltene Körper eine andere Zusammensetzung haben müsse. — Zur Darstellung des Phenanthrenchinons hatte uns ein ausgezeichnetes Rohmaterial gedient, welches Hr. Greiff aus Köln dem hiesigen chemischen Institute mit grosser Liberalität zur Verfügung gestellt hatte. Dieses Material, eine krystallinische, über 90° schmelzende Masse von schmutzig gelber Farbe, begann bei der Destillation bei etwa 270° zu sieden und ging bis auf einen geringen Rest unter 360° über. Schon bei der ersten Operation destillirte die Hauptmenge zwischen 310—335° (Thermometer nicht ganz im Dampf) Diese Fraction hatten wir zu der obigen und weiter folgenden Untersuchung gebraucht. Nachdem wir uns durch die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung (Graebe,¹⁾ Fittig und Ostermayer,²⁾ Hayduck³⁾ von der Anwesenheit von Phenanthren überzeugt und letzteres selbst durch die Reinigungsmethoden von E. Schmidt⁴⁾ und Ostermayer⁵⁾ gewonnen hatten, unterwarfen wir das zwischen obigen Thermometergrenzen übergegangene Destillat der Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nach der Methode von Fittig und Ostermayer⁶⁾. Durch Ausziehen des so erhaltenen Reactionsproduktes mit saurem schwefligsaurem Natrium und Behandeln des Filtrats mit Salzsäure und Eisenchlorid erhielten wir einen rothgelben, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 205° schmelzenden Körper, welcher alle bekannten Eigenschaften des Phenanthrenchinons zeigte. Mit Zinkstaub erhitzt lieferte er Phenanthren, löste sich in conc. H₂SO₄ mit grüner Farbe und gab die von Laubenheimer⁷⁾ entdeckte, so ausgezeichnet empfindliche und charakteristische Reaction. Wir hielten uns nach diesen Beobachtungen für berechtigt anzunehmen, dass wir bei dem oben angeführten Versuch in der That Phenanthrenchinon verwendet hatten. Zu der Bereitung des erwarteten Diphenyls hatten wir uns eines Natronkalkes bedient, welcher aus der hiesigen chemischen Fabrik von Marquardt bezogen und als „Natronkalk aus Natrium“ etikettirt war. Wir

¹⁾ Annalen 167, 137.

²⁾ Ibidem 166, 363.

³⁾ Ibidem 167, 180.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 305.

⁵⁾ Ibidem VII, 1089.

⁶⁾ Annalen 166, 368.

⁷⁾ Diese Berichte VIII, 224.

verabsäumten nicht die Destillation von Phenanthrenchinon mit gewöhnlichem, guten Natronkalk, wie er zu analytischen Zwecken verwendet zu werden pflegt, zu wiederholen und erhielten jetzt ein Resultat, das in Nichts von den von Graebe beobachteten Thatsachen abwich; das Phenanthrenchinon wurde fast quantitativ in Diphenyl verwandelt. Daneben entstand in kleiner Menge der von Graebe bemerkte hoch siedende, rothe Körper. Wasserstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Dieser Versuch bestärkt uns in der Ansicht, dass der Wassergehalt des Kalks bei der Zersetzung eine grosse Rolle spielt. Wir haben daher nicht gezögert zu untersuchen, welche Produkte bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk gebildet worden. —

Phenanthrenchinon wurde in einem Verbrennungssofen mit der fünfzehnfachen Menge gebrannten Kalks erhitzt. Es trat hierbei unter Entweichen von Wasserstoff ein röthlich gefärbter, krystallinisch erstarrender Körper auf, welcher der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Substanz begann erst über 300° zu siedend und wurde in den Grenzen $300-320^{\circ}$, $320-340^{\circ}$, $340-360^{\circ}$ aufgefangen. In dem Kölbchen blieb ein rothgefärbter Körper zurück. —

Die Fraction $300-320^{\circ}$ war in gelben Blättchen erstarrt und liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen in kleinen, weissen Blättchen krystallisirenden, bei 113° schmelzenden Kohlenwasserstoff, welcher sich als das von Berthelot entdeckte Fluoren erwies.

(0.1440 Gr. Substanz lieferten 0.4970 CO_2 und 0.0805 H_2O entsprechend 93.75 pCt. C und 6.18 pCt. H; die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ verlangt 93.97 pCt. C und 6.02 pCt. H.

Die Hauptmenge des aus Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk entstandenen Destillats war die Fraction $320-340^{\circ}$. Dieselbe bestand augenscheinlich aus 2 Körpern, welche sich nach dem Erstarren schon mechanisch trennen liessen. Sie enthielt in geringerer Menge kleine, gelblich gefärbte Blättchen (Fluoren), der Hauptsache nach aber grosse, kompakte nadelförmige Krystalle, welche aus verdünntem Alkohol in dicken, gelben Prismen krystallisirten, deren Schmelzpunkt bei $83-84^{\circ}$ lag. Die physikalischen Eigenschaften sowie die Bildungsweise liessen keinen Zweifel darüber, dass wir es mit dem von Fittig und Ostermayer¹⁾ entdeckten Diphenylketon zu thun hatten, (Sch. 84° nach F. u. O., Sdp. nach Graebe $336-338^{\circ}$).

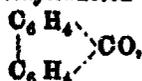
Eine Analyse des von uns erhaltenen Körpers führte ebenfalls zu der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$.

¹⁾ a. a. O.

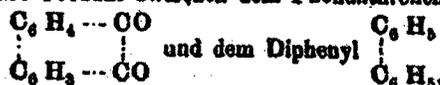
(0.2041 Gr. Substanz lieferten 0.6494 CO₂ und 0.0848 H₂O entsprechend 86.77 pCt. C und 4.61 pCt. H. Die Berechnung erfordert 86.67 pCt. C und 4.44 pCt. H). —

Beim Schmelzen mit KOH erhielten wir eine Säure, welche die Eigenschaften der von Fittig und Ostermayer dargestellten Phenylbenzoesäure besass.

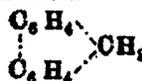
Bei der Destillation des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk entsteht also wesentlich Diphenylketon



das intermediäre Produkt zwischen dem Phenanthrenchinon



Das gleichzeitig auftretende Fluoren



ist wohl durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs (aus dem nicht ganz wasserfreien Kalk oder vollständig zerstörter Substanz herrührend) auf das Diphenylketon zurückzuführen. Bekanntlich wird ja einerseits Diphenylketon durch reducirende Mittel wie Zinkstaub (Eittig¹) oder JH und Phosphor (Graebe²) in Fluoren (Diphenylmethan) übergeführt, so wie anderseits Fluoren bei der Oxydation in Diphenylketon übergeht (Barbier³). —

Wir führten oben an, dass wir bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit Natronkalk aus Natrium 3 Körper erhielten. Der bei 113° schmelzende Kohlenwasserstoff erwies sich als Fluoren. Mit der Untersuchung des „rothen Körpers“, einer hoch siedenden, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslichen Substanz, welcher bei vielen Reactionen aus Phenanthrenderivaten zu entstehen scheint, sind wir noch beschäftigt. Den ebenfalls oben erwähnten, in Wasser löslichen bei 150° schmelzenden Körper haben wir nur bei dieser einen Reaction finden können. Ob hierbei auch Diphenylketon auftrat, konnten wir nicht nachweisen, da die gelbgefärbten Mutterlaugen, aus denen das Fluoren ankrystallisirt war, unglücklicher Weise verloren gingen.

¹) Diese Berichte VI, 187.

²) Ibidem VII, 1626.

³) Compt. rend. 79, 1151.

369. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber Nitrophenanthrenchinon.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 16. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Salkowski.)

Die verschiedenen Resultate, welche wir aus Phenanthrenchinon erhielten, je nachdem wir es mit Natronkalk oder gebranntem Kalk destillirten, legten uns den Gedanken nahe, diese beiden Reactionen auch auf die Derivate des Phenanthrenchinons auszudehnen. Wir lenkten unser Augenmerk zunächst auf die Nitroderivate. Aus diesen Substanzen mussten einestheils mit Natronkalk Amidoderivate des Diphenyle, andertheils mit gebranntem Kalk ammoniakartige Abkömmlinge des Fluorens oder Diphenylenketons entstehen, vorausgesetzt, dass die Nitrogruppe bei der Destillation eine Reduction erfährt.

Von den Nitroderivaten des Phenanthrenchinons war bisher nur das von Graebe¹⁾ dargestellte Dinitrophenanthrenchinon bekannt, welches durch Behandeln von Phenanthrenchinon mit einem Gemenge von conc. H₂SO₄ nur rauchender HNO₃ erhalten wurde. Wir haben nun das Mononitrophenanthrenchinon durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht dargestellt. Durch Ausfällen und Auskochen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde es gereinigt. Es bildet so goldglänzende, in Eisessig schwer, in Alkohol beinahe unlösliche Blättchen, welche bei 257° schmelzen. Die Analyse des mehrfach umkrystallisirten Präparates — wobei der Schmelzpunkt ungeändert blieb — gab wie bei vielen kohlenstoffhaltigen Nitrokörpern beim Verbrennen mit Kupferoxyd nicht ganz zutreffende Zahlen.

1) 0.2692 Gr. Substanz gaben 0.6666 CO₂ und 0.0818 H₂O

2) 0.1582 - - - 0.8903 CO₂ und 0.0441 H₂O

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	66.40 pCt.	67.73	67.27
H ₇	7	2.76 -	3.38	3.09
N	14	—	—	—
O ₄	64	—	—	—
	253			

Möglichen Falls enthielt der Körper noch etwas Chinon, welches durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen war, weil es mit dem Nitrophenanthrenchinon eine Verbindung (nach Art der Pikrinsäureverbindungen) eingegangen war.

Mit Natronkalk destillirt lieferte das Mononitrophenanthrenchinon ein Destillat, welches sich fast vollständig in Salzsäure löste. Die Untersuchung der so entstandenen Base behalten wir uns vor.

¹⁾ Annalen 167, 144.

370. S. Gabriel: Jodirte und bromirte Azoverbindungen des Benzols.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCIV.)

(Eingegangen am 22. Septbr.; verh. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die von dem Meta- und Parachlornitrobenzol (Smp. 46° resp. 83°) und von dem Parabromnitrobenzol (Smp. 125°, 5) sich ableitenden Verbindungen haben Heumann¹⁾, A. W. Hofmann und Geyger²⁾, Laubenheimer³⁾ und Werigo⁴⁾ dargestellt; vorliegende Arbeit giebt die Beschreibung der entsprechenden Verbindungen, welche aus dem Metabromnitrobenzol (Smp. 56°), dem Meta- und Parajodnitrobenzol (Smp. 36° resp. 171°) erhalten werden.

1) Derivate des Metabromnitrobenzols (Smp. 56°).

Das zu den Versuchen dienende Ausgangsmaterial wurde theils nach Griess' Vorschrift⁵⁾ aus Nitrodiazobenzolperbromid, theils nach Warster's und Grubenmann's Angaben⁶⁾ aus Nitrobromacetanilid erhalten.

Ein Gemisch von

18 Thln. Nitrobrombenzol,
50 - Alkohol (ca. 90 pCt.)
8 - Aetzkali

wird am Rückflusskühler bis zum Eintreten der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch eine halbe Stunde am Sieden erhalten. Dann wird der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende, braunrothe Krystallmasse durch Waschen mit Wasser oder Alkohol von dem gleichzeitig entstandenen rothen Farbstoff grösstentheils befreit und schliesslich entweder mehrmals aus siedendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle oder bequemer aus siedendem, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Eisessig umkrystallisirt. Der so zu ca. 70 pCt. des angewandten Bromnitrobenzols erhaltene Körper ist

Azoxydibrombenzol (meta).

wie die folgenden Analysen bestätigen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₀	144	40.45	40.86	—
H ₈	8	2.25	2.52	—
Br ₂	160	40.94	—	44.91
N ₂	28	7.87	—	—
O	16	4.49	—	—
	356	100.00.		

¹⁾ Diese Berichte V, 910.

²⁾ Ibid V, 915.

³⁾ Ibid VIII, 1621.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

⁵⁾ Jahresbericht 1866, 456. Journ. Chem. Soc. XX, 91.

⁶⁾ Diese Ber. VII, 417.

Es stellt hellgelbe, breite Prismen dar, schmilzt bei 111 bis 111,5 (Geissl. Therm.; uncorr.), ist löslich in kaltem, besser in heissem Aether und Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und warmen Nitrobenzol; aus letzterem durch Alkohol abcheidbar. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich vollständig ohne Abscheidung von Kohle. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tiefgelbe, beim Erhitzen blutrothe Lösung.

Wird Azoxydibrombenzol mit alkoholischem Schwefelammonium am Rückflusskühler gekocht unter zeitweiligem Durchleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so löst es sich; auf Zusatz von Wasser entsteht eine milchige Trübung, die sich bald in einen schwach gefärbten Krystallbrei verwandelt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol gereinigt erweist sich die Verbindung als

Hydrazodibrombenzol (meta)

den die Analysen ergeben mit der Theorie verglichen:

			I.	II.
C ₁₂	144	42.11	42.12	—
H ₁₀	10	2.92	3.17	—
Br ₂	160	46.78	—	46.55
N ₂	28	8.19	—	—
	<u>342</u>			

Die Ausbeute ist fast eine theoretische.

Der Körper bildet weisse, gewöhnlich schwach röthlich gefärbte, kurze, dicke Prismen oder feine, zu Gruppen vereinigte Nadeln. Beim raschen Verdunsten der Lösung bleibt er als Oel zurück, welches freiwillig nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 107 bis 109°; längere Zeit auf dem Wasserbade gelassen zeigt sie eine oberflächliche Frittung, ist leichtlöslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff und in warmem Alkohol, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung und verflüchtigt sich auf Platinblech erhitzt ohne Abscheidung von Kohle.

Ein Dibromhydrazobenzol vom Smp. 110° wird schon von Weirigo (Berichte III, 867) vorübergehend erwähnt als neben einem bei 120° schmelzenden Isomeren durch Redaction des Azodibrombenzols [Smp. 205°]¹⁾, entstehend. Allein in späteren Versuchen erhielt derselbe Forscher²⁾ nur das bei 130° schmelzende Hydrazodibrombenzol; dieses gehört der Parareihe an, d. h. zusammen mit dem Nitrobenzol vom Smp. 125°, dem Azoxydibrombenzol vom Smp. 172°

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 179.

²⁾ Ibid. 165, 189.

und dem Azodibrombenzol vom Smp. 205°, wovon ich mich überdies durch eigene Versuche überzeugete.

Vermischt man eine warme Lösung des Metahydrazodibrombenzols mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Eisenchlorid, so geseht das ganze zu einem Krystallbrei; wie zu erwarten war, sind die Krystalle

Azodibrombenzol (meta);

es wurde nämlich

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₂	144	42.35	42.53	—	—
H ₈	8	2.35	2.55	—	—
Br ₂	160	47.06	—	46.68	47.17
N ₂	28	8.24	—	—	—
	340	100.00			

Der Schmelzpunkt des Azodibrombenzols liegt bei 125°,5; es stellt haarfeine, verfilzte oder platte Nadeln mit schiefer Endfläche dar; es ist schwerlöslich selbst in heissem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol und Aether. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Hydrazodibrombenzols mit Thierkohle¹⁾. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen.

Die Umwandlung des Hydrazodibrombenzols in das isomere

Dibrombenzidin (meta)

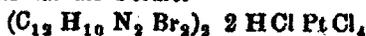
ist leicht zu bewerkstelligen, indem man mit concentrirter Salzsäure so lange kocht, bis auf Zusatz von Wasser völlige Lösung erfolgt. Die geringe Färbung der Flüssigkeit wird durch Thierkohle entfernt, die Base mit Ammoniak abgeschieden, in Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure als Chlorid in Gestalt weisser Krystallschuppen gefällt.

Der Formel



entspricht: 17.11 pCt. Cl; der Versuch gab: 17.22 pCt. Cl.

Das Platinsalz hat die Formel



entsprechend: 26.14 pCt. Pt; gefunden 25.83 pCt.

Die aus dem Chlorid abgeschiedene Base stellt weisse, rhombenartige, glänzende Kryställchen dar vom Smp. 151°,5 bis 152°; sie ist mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether, Benzol, Nitrobenzol, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff. Erhitzt verflüchtigt sie sich unter geringer Bräunung ohne Rückstand.

¹⁾ Cfr. diese Ber. V, 918.

Die Analyse der freien Base ergab:

			I.	II.
C ₁₂	144	42.11	42.42	—
H ₁₀	10	2.82	3.07	—
Br ₂	160	46.78	—	46.51
N ₂	28	8.19	—	—
	<u>332</u>	<u>100.00</u>		

2) Derivate des Parajodnitrobenzols (Smp. 172°).

Nitranilin vom Smp. 146° ergab nach Griess'scher Vorschrift¹⁾ das Ausgangsmaterial.

Es wurde ein Gemisch von

10 Thln. Jodnitrobenzol,
16 - Aetzkali,
100 - Alkohol

in Reaction gebracht, und das Produkt gereinigt, beides wie oben angegeben, nur dass die Dauer der Einwirkung wegen der Schwerlöslichkeit des Jodnitrobenzols auf das Doppelte gesteigert wurde.

Das erhaltene

Azoxydijodbenzol (para)

bildet hellgelbe Platten und Schuppen, schmilzt bei 199 bis 199°,5 ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und warmem Nitrobenzol.

Die Analyse ergab:

			I.	II.	III.
C ₁₂	144	31.86	32.27	—	—
H ₂	8	1.77	2.02	—	—
J ₂	256	56.64	—	—	56.36
O	16	3.54	—	—	—
N ₂	28	6.20	—	6.42	—
	<u>452</u>	<u>100.00</u>			

Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. des angewandten Jodnitrobenzols.

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sich das Azoxydijodbenzol unter Zurücklassung von wenig Kohle.

Mit alkoholischem Schwefelammonium 1 Stunde bei 100° in geschlossenem Rohr digerirt, verwandelt es sich in

Hydrazodijodbenzol (para),

welches in weissen, gewöhnlich schwach gelben, platten Nadeln und Blättchen auftritt. Der Jodgehalt der Verbindung wurde zu 58.34 pCt.

¹⁾ Jahresbericht 1866, 457.

gefunden; die Theorie verlangt 58.45. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig oder in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 100°, lässt sich aber nicht genau bestimmen, weil er mit der Schnelligkeit des Erhitzens steigt, und weil der Körper langsam erhitzt, vor dem Schmelzen sich schwärzt. Die Schwärzung tritt sogar nach einiger Zeit schon auf dem Wasserbade ein und ferner, wenn man den Körper schmilzt, ohne ihn gleich darauf und schnell abzukühlen.

Mit Salzsäure gekocht zersetzt er sich unter Jodausscheidung.

Die alkoholische Lösung des Hydrazodijodbenzols giebt mit alkoholischer Eisenchloridlösung oxydirt oder mit Thierkohle anhaltend gekocht das

Azodijodbenzol (para)

in röthlichen Schuppen, vom Smp. 237°. Derselbe Körper entsteht, wenn man Azoxydijodbenzol mit concentrirter warmer Schwefelsäure löst¹⁾; die blutrothe Lösung giebt beim Erkalten lange, braune Nadeln, die, so lange sie in der Flüssigkeit sind, metallisch blauen Reflex zeigen. Auf Zusatz von Wasser gehen sie in einen braunen Niederschlag über, aus dem Benzol einen mit dem obigen an Aussehen, Schmelzpunkt und, wie ein Blick auf die folgenden Zahlen zeigt, an procentischer Zusammensetzung identischen Körper aussieht:

Azodijodbenzol			aus Hydrazodijodb.		aus Azoxydijdb.	
			I.	II.	III.	
C ₁₂	144	33.03	33.36	33.41	—	
H ₈	8	1.84	2.02	2.29	—	
J ₂	256	58.71	—	—	58.51	
N ₂	28	6.44	—	—	—	
	436	100.00				

Der Körper ist schwer löslich selbst in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt er sich unter Hinterlassung einer Spur Kohle.

3) Derivate des Metajodnitrobenzols (Smp. 56°).

10 Thle. Jodnitrobenzol (nach Griess²⁾ aus Nitroanilin vom Smp. 110 bereitet),

50 Thle. Alkohol,

8 Thle. Aetzkali

geben, wie bei der entsprechenden Bromverbindung angegeben, auf einander wirkend

¹⁾ Cf. diese Ber. V, 913.

²⁾ Jahresberichte 1866, 467.

Azoxydijodbenzol (meta).

Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 pCt. des angewandten Jodnitrobenzols. Der Körper bildet platte, gelbe Nadeln, die compacter sind als die beschriebenen analogen Verbindungen; er ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in den andern oben genannten Lösungsmitteln.

Die Analyse des Körpers ergab:

			I.	II.	III.
C ₁₂	144	31.86	31.93	—	—
H ₈	8	1.77	2.16	—	—
J ₂	256	56.64	—	56.39	—
N ₂	28	6.20	—	—	6.39
O	16	3.54	—	—	—
	452	100.01			

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt er sich völlig.

In alkoholischem Schwefelammonium löst sich nach einigem Kochen das Azoxydijodbenzol auf; wird dann der Alkohol abgedampft und das restirende Oel mit heissem Alkohol ausgezogen, so bleibt Schwefel zurück, und die klare Lösung giebt beim langsamen Verdunsten kugelige, concentrisch gruppirte Krystallaggregate. Versetzt man die alkoholische Lösung dagegen mit Wasser, so scheiden sich farblose Oeltröpfchen ab, die erst nach längerer Zeit unter schwacher Gelbfärbung erstarren.

Die Analyse erwies den Körper als

Hydrazodijodbenzol (meta);

gefunden 58.12 pCt. J, berechnet 58.45 pCt. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, ohne Schwärzung und Rückstand, zersetzt sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. Sein Schmelzpunkt liegt bei 89 bis 90°.

Durch Eisenchlorid oder Thierkohle geht es analog seinem Isomeren in

Azodijodbenzol (meta)

über¹⁾.

Dieses stellt schöne, orangerothe Nadeln mit schiefer Endfläche dar, die in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln wie Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, besonders in der Wärme sehr löslich sind und bei 150° schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab:

58.87 pCt. J.

Die Theorie verlangt:

58.72 pCt. J.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen.

¹⁾ Es bildet sich auch bei der Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Azoxydijodbenzol vom Smp. 90°.

Die einfachen Azoverbindungen aus den Monohalogen-substituten des Nitrobenzols sind somit in der Para- und Metareihe bekannt. Ob Orthobrom- und Orthojodnitrobenzol (Smp. 41 resp. 49°, 4) durch alkoholische Kalilauge in die entsprechenden Azoverbindungen übergehen, scheint zweifelhaft, wenn man bedenkt, dass Orthochlor-nitrobenzol (Smp. 15°) durch das genannte Agens anderweitig zer- setzt wird¹⁾, und dass Orthojodnitrobenzol bei Einwirkung reduciren- der Mittel sein Jod ungemein leicht verliert²⁾. Jedenfalls habe ich aus Orthobromnitrobenzol, worauf alkoholisches Kali leicht einwirkt, ein krystallinisches Produkt — die genannten Azoxyverbindungen krystallisiren insgesamt sehr leicht — bis jetzt noch nicht erhalten können.

Berlin, Sept. 1876.

371. C. Engler und Janecke: Beiträge zur Bereitungsweise des Indols.

(Eingegangen am 26. Septbr.; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Das Indol hat seit seiner Entdeckung durch Baeyer, ja man kann wohl sagen schon vor derselben das Interesse der Chemiker in hohem Masse in Anspruch genommen und mit Recht, denn es bildet das Endglied jener langen Reihe von interessanten Verbindungen, die sich von dem Indigblau ableiten und aus diesem dargestellt werden können, die Muttersubstanz derselben. Das Interesse an dem Körper wuchs, als man ihn als ein Zersetzungsprodukt des Eiweiss, sei es der Gährung oder der Fäulniss, kennen lernte und als man beobach- tete, dass beim Schmelzen des Eiweiss mit Kali ein Körper der gleichen Eigenschaften gebildet wurde. Wir haben in dieser letzteren Be- ziehung vor Allem den Untersuchungen W. Kühne's und Nencki's höchst wichtige Resultate zu verdanken. Bezüglich der Feststellung der chemischen Structur des Indols bilden die Synthesen desselben aus der Orthonitrosimmsäure von Baeyer und Emmerling und die Bestimmung seiner Dampfdichte durch Nencki die wesentlichsten Anhaltspunkte.

Mit synthetischen Versuchen der Darstellung von Indigblau be- schäftigt, lesen wir die für uns höchst wichtige Notiz von Nencki, worin er die Ueberführung des Indols durch ozonisirte Luft in Indig- blau beschreibt und stellten wir es uns in der Folge zur Aufgabe, etwas grössere Mengen des blauen Farbstoffes auf diesem synthetischen Wege darzustellen. Da jedoch die Ausbeute an Indol nach den Me-

¹⁾ Diese Berichte V, 912.

²⁾ W. Körner; Gazz. chim. IV, 396. Journ. Chem. Soc. 1876, 211.

thoden seiner Darstellung sowohl aus Indigblau als auch aus Eiweiss mittelst Pankreas eine relativ sehr geringe, die Ausführung eine so umständliche, theilweise sogar schwierige ist, wandten wir uns in der Hoffnung befriedigenderer Resultate der Darstellung dieses Körpers nach dem von W. Kühne beschriebenen Verfahren, Erhitzen von Eiweiss mit Kalihydrat, zu. Denn wenn auch, wie aus seiner Mittheilung in diesen Berichten hervorgeht, Kühne selbst noch sehr an der Identität dieses Körpers mit dem Indol aus Indigblau zweifelt, schien uns aus den Eigenschaften der von ihm in beträchtlicher Menge erhaltenen Substanz doch hervorzugehen, dass sie mit dem Indigindol identisch sein müsse.

Der Apparat, dessen wir uns bei der Destillation des Eiweiss mit Kali bedienen, ist im Prinzip derselbe wie der von Kühne beschriebene, nur vermieden wir die Anwendung der abgesprengten Glasretorte als Helmaufsatz, da bei der sehr oft zu wiederholenden Destillation beinahe jedesmal beim Entfernen des Gypses ein solcher Glashelm verloren ging. Auf eine gusseiserne, halbrunde, 21 Cm. weite Schale mit oben erweitertem, rinnenartigen Rand wurde ein konisch sich verengender Eisenblechhelm mittelst Thon eingekittet, der Apparat vorher ganz in der von Kühne beschriebenen Weise mit Eiweiss und Kali beschickt und zuerst auf einem, dann auf zwei, zuletzt auf drei Bunsen'schen Gasbrennern erhitzt. In dem Blechhelm befinden sich in zwei gegenüberliegenden Ringeinsätzen, mit Kork- oder Kautschukringen befestigt, zwei runde Glasscheiben, durch welche das Verhalten der schmelzenden Masse beobachtet werden kann. Die gebildeten Dämpfe entweichen durch die Spitze des Helms, in welcher das Entbindungsrohr mittelst Kork befestigt ist, in die Kühlapparate. Die Erhitzung trieben wir immer so weit, bis sich in dem oberen Theil des Entbindungsrohres braune Oeltröpfchen zeigten; alsdann wurde erkalten gelassen, mit etwas Wasser versetzt und nochmals in derselben Weise und so lange immer wieder destillirt, als sich in dem Kühlrohr noch krystallinische Ansätze von Indol bildeten, was jedesmal nach etwa 5tägigem Erhitzen ein Ende nahm. Das gesammte Destillat wurde nun mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Ansätze filtrirt, der Aether abdestillirt und die letzten Spuren desselben im Wasserbade verdampft. Hierbei resultirte ein gelbes, dickes Oel, welches zur Befreiung von Anilin mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und sodann mit Wasser in einem Kolben unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht wurde. Die heiss filtrirte Lösung dieses Oeles nahm während des Erkaltes ein stark milchiges Aussehen an und lieferte nach einigen Stunden das Indol in reichlicher Menge in Form krystallinischer Blättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen perlmutterartigen Glanz besaßen und den äusserst charakteristischen Indolgeruch zeig-

ten. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug bei Anwendung von Blotalbumin 0.25 pCt., wobei jedoch noch zu berücksichtigen ist, dass die Mutterlauge noch stark indolhaltig war, denn sie färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth und lieferte auf Zusatz von rauchender Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von Nitrosoindol.

Um zu erfahren, in welchem Verhältniss die Indolausbeute bei Anwendung anderer Eiweissstoffe oder damit nahe verwandter Stoffe gegenüber der Ausbeute aus Bluteiweiss steht, haben wir auch Hühner-eiweiss, Casein, Kleber, Leim und Hornsubstanz der Destillation mit Kalihydrat unterworfen. Dabei war die Ausbeute an Krystallen aus Hühner-eiweiss soweit sich dies bei derartigen Versuchen bestimmen lässt, genau dieselbe wie beim Bluteiweiss also ca. 0.25 pCt., beim Casein und Kleber betrug sie jedoch nur ca. 0.1 pCt. und war bei Anwendung von Leim und Hornsubstanz äusserst gering, so dass sich demnach Blut- und Hühner-eiweiss am meisten zur Darstellung jenes Indols eignen.

Wir machen bei dieser Gelegenheit auf die Beziehungen der Ausbeute an Indol aus den verschiedenen Albuminaten zu dem in diesen Substanzen von O. Nasse constatirten verschiedenen Mengen locker gebundenen Stickstoffs aufmerksam. Je mehr eine Eiweissart von diesem locker gebundenen Stickstoff enthält, desto geringer die Ausbeute an Indol. Wir waren in Folge dieser Resultate geneigt anzunehmen, dass das Indol demjenigen Theil der Albuminate entstammt, der den locker gebundenen Stickstoff nicht enthielt, wonach es wahrscheinlich war, dass sich Indol auch beim Schmelzen der vorher mit Baryhydrat oder mit Salzsäure gekochten Albuminate mit Kalihydrat noch gewinnen lassen müsste. Der Güte des Herrn Nasse verdanken wir die Rückstände, die von der Behandlung des Blotalbumins mit Baryhydrat resp. mit Salzsäure herkommen. Ganz auf dieselbe Weise wie früher die reinen Albuminate mit Kali geschmolzen, zeigten sich zunächst, besonders bei der vorher mit Salzsäure behandelten Masse, auffallend beträchtliche Mengen von Ammoniak, erst später gingen andere Produkte über, unter diesen aber enthielten die von der Behandlung mit Baryhydrat herkommenden nur noch ganz geringe Mengen, die anderen dagegen keine Spuren von Indol mehr. Damit ist unsere obige Annahme allerdings nicht begründet, ebensowenig jedoch auch widerlegt, vielmehr ist es nur wahrscheinlich, dass durch die Behandlung des Eiweiss mit Baryhydrat resp. mit Salzsäure der Indol liefernde Theil desselben eine so tiefgreifende Veränderung erleidet, dass der hinterbleibende Rest nur noch Spuren resp. gar nichts jener Verbindung zu bilden im Stande ist.

Wir haben später als es sich zeigte, dass wir bei den in der

folgenden Mittheilung zu beschreibenden Oxydationsversuchen mit unserem Eiweisindol nicht zum gewünschten Ziel gelangten, das Indol aus Indigo dargestellt. Die Wahrnehmungen, die wir bei dieser vielfach modificirten Bereitungsweise machten, stimmen vollkommen mit den von Baeyer mitgetheilten Erfahrungen überein, wonach es vortheilhafter ist, sich dabei des scheinbar umständlicheren Weges, Umwandlung des Indigblau's in Isatin und Oxindol, dieses letzteren erst in Indol, zu bedienen; denn bei der trockenen Destillation von mittelst Zinn und Salzsäure vorher reducirtem Indigblau mit Zinkstaub ist die Ausbeute von Indol aus dem sehr unreinen öligen Rohprodukt leider immer eine äusserst geringe gewesen trotz verschiedenartiger Abänderungen in Bezug auf die Länge der Röhre, des Hitzgrades und der Mengenverhältnisse.

Die Darstellung des Indols nach dem von Nencki genau beschriebenen Verfahren durch Gähren oder Faulen von Eiweiss mittelst Pankreas haben wir nicht ausgeführt, nach seinen Mittheilungen jedoch, wonach man dabei bis zu 0.5 pCt. Indol aus dem Eiweiss ausbeuten kann, ist dieses Verfahren jedenfalls das empfehlenswerthe, insbesondere da aus den in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen hervorgeht, dass dieses Eiweisindol, was übrigens schon Nencki constatirt hat, in der That identisch ist mit dem Indigindol, während andererseits von uns der Beweis geführt werden soll, dass die beim Erhitzen von Eiweiss mit Kali erhaltene krystallinische Substanz nur ein isomeres Indol bildet.

372. C. Engler und Janecke: Einiges über die Eigenschaften des Indols, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigblau. (Eingegangen am 26. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Als wir das durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali erhaltene Indol nach der Nencki'schen Methode durch ozonisirten Sauerstoff zu Indigblau oxydiren wollten, bemerkten wir zunächst gar keine Umänderung an dem in Wasser äusserst fein suspendirten Pulver und erst nach tagelangem Durchleiten des Ozon-Sauerstoffs färbte es sich etwas dunkler, wurde jedoch nicht grün oder blaugrün, wie dies bei der Bildung von Indigblau aus Indol unter diesen Umständen immer zu bemerken ist, nahm vielmehr nur eine gelblichbraune Färbung an, auch liess sich mit Aether und Alkohol kein blauer, unlöslicher Farbstoff daraus abscheiden, was im anderen Fall so leicht gelingt. Allerdings jedoch musste eine Veränderung vor sich gegangen sein, denn der Indolgeruch war vollkommen verschwunden und statt dessen ein anderer höchst charakteristischer lange anhaltender Geruch bemerkbar geworden und die abfiltrirte getrocknete Masse zeigte das eigenthüm-

liche Zerfliessen im Aetherdampf nicht mehr, noch auch in Lösung die Rothfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahns, besass überhaupt ganz andere Eigenschaften als vorher. ¹⁾ Zwei weitere Versuche der Oxydation unseres Eiweissindols mittelst ozonisirten Sauerstoffs hatten dasselbe negative Resultat.

Nachdem wir so den Hauptzweck unserer Versuche, Darstellung grösserer Mengen künstlichen Indigblaus aus dem durch Schmelzen mit Kali leicht zu erhaltenden Eiweissindol nicht erreichen konnten, wollten wir uns wenigstens noch davon überzeugen, ob das Indigindol, das wir uns nach dem in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Verfahren darstellten, sich mittelst ozonisirten Sauerstoffs zu Indigblau oxydiren lasse, denn ein event. positives Resultat war nicht bloss ein neuer Beleg für die vollkommene Identität des Indigindols mit dem Nencki'schen Eiweissindol, sondern vor Allem auch ein hinreichender Beweis dafür, dass wir bei unseren ersten Oxydationsversuchen nicht falsch operirt hatten. In derselben Weise wiederholten wir deshalb die obigen Versuche mit aus Indigo dargestelltem Indol und bereits nach drei- bis vierstündigem Durchleiten färbte sich das Indol dunkler und an den Wänden des Reagenscylinders setzte sich ein Niederschlag ab, welcher sich später als ein Gemisch eines blauen und eines braunen Körpers erwies, während die Flüssigkeit eine gelbbraune Färbung angenommen hatte. Als nach Verlauf von 10 Stunden an dem Niederschlag sowohl als auch an der Flüssigkeit keine weitere Veränderung mehr zu bemerken war, wurde die Oxydation unterbrochen, der Niederschlag mit Alkohol und Aether von dem braunen harzigen Oxydationsprodukt befreit, worauf dann der blaue Farbstoff in gereinigtem Zustande angelöst zurückblieb. Derselbe ist in Alkohol und in Aether unlöslich, löst sich aber in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit schön blauer Farbe auf, ebenso in Anilin und lässt sich im Reagenscylinder unter Bildung violetter Dämpfe von einer Stelle zur anderen sublimiren, kurz, besitzt alle das Indigblau charakterisirenden Eigenschaften. Zweimal wiederholten wir diese Versuche mit Indigindol und erhielten jedesmal wieder Indigblau.

Was schon Nencki bei der Oxydation seines Eiweissindols gefunden, haben auch wir beobachtet: es wird immer nur ein kleiner Theil des Indol zu Indigblau oxydirt, der grössere Theil geht in die braune harzige Masse über. Um zu constatiren, unter welchen Umständen sich mehr oder weniger der einen oder der anderen Substanz

¹⁾ Ich mache hier auf eine höchst auffallende Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Substanz mit denjenigen einer Verbindung aufmerksam, die ich bei der Behandlung eines von mir dargestellten Amido-Acetophenons mit salpetriger Säure erhalten habe und behalte mir vor nach Klärstellung dieser Uebereinstimmung sowie der Natur der letzteren Verbindung, die ich in grösserer Menge besitze, Weiteres hierüber zu berichten.

bildet, haben wir zwei vergleichende Versuche mit ganz gleichen Indolmengen und unter möglichst gleich starker elektrischer Spannung im Ozonisationsrohr ausgeführt, den einen 8, den anderen 20 Stunden im Gang erhalten. Zweifellos war die Menge des Indigblaus im ersteren Fall ungleich bedeutender als im letzteren, und dass auch bei dem ersten Versuch kein unangegriffenes Indol zurückblieb, konnte man schon am Geruch bemerken, haben wir aber ausserdem auch noch dadurch constatirt, dass wir die ätherische Lösung, die man beim Ausscheiden des Indigblaus aus der oxydirten Masse erhält, verdampften und den Rückstand, mit Wasser zerrieben, nochmals in derselben Weise mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten. Wäre noch Indol oder ein intermediäres Oxydationsprodukt vorhanden gewesen, so hätte sich hierbei wieder etwas Indigblau bilden müssen; es war aber keine Spur eines blauen Farbstoffs mehr nachzuweisen. Aus diesem Versuch lässt sich so viel folgern, dass achtstündiges Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffs zur Oxydation von etwas über $\frac{1}{10}$ Gramm Indol vollkommen ausreicht, wobei wir jedoch wohl kaum darauf aufmerksam zu machen brauchen, dass bei anderen Ozonisationsröhren andere Zeiten eingehalten werden müssen je nach der Stärke ihrer Wirkung resp. der Menge von Ozon, die sie bilden. Zweifellos aber wird durch zu lange Wirkung das gebildete Indigblau leicht wieder zerstört.

Durch dieses verschiedene Verhalten der beiden auf verschiedene Weise dargestellten Indole, gegenüber ozonisirtem Sauerstoff, scheint uns die Frage der Identität der beiden Verbindungen entschieden. Offenbar haben wir es mit zwei in ihren Eigenschaften zwar auffallend ähnlichen, ihrer chemischen Constitution nach jedoch verschiedenen Substanzen zu thun und es bleibt, da die gleiche procentische Zusammensetzung schon festgestellt ist, nur noch übrig zu constatiren, ob hier ein Fall der Isomerie oder der Polymerie vorliegt.

Es waren zunächst die Differenzen im Schmelzpunkt, die schon W. Kühne zu Zweifeln an der Identität des Indigindols mit dem aus Eiweiss mit Kali erhaltenen veranlasste, und in der That ist das Verhalten der letzteren Verbindung beim Schmelzen schon so verschieden von dem des Indigindols, dass schon daraus eine Verschiedenartigkeit in der Constitution der beiden Stoffe abgeleitet werden muss. Während das Indigindol einen scharfen Schmelzpunkt bei 52° zeigt, fängt ein kleiner Theil der aus Eiweiss mit Kali gewonnenen, nur einmal aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle zwar etwas über 50° zu schmelzen an, die Hauptmenge jedoch schmilzt erst über 70° . Krystallisirt man mehrmals aus heissem Wasser um, so geht der Schmelzpunkt in die Höhe und wird erst bei $85\text{--}86^{\circ}$ constant;¹⁾

¹⁾ Einer gütigen brieflichen Mittheilung des Herrn Kühne verdanke ich die Notiz, dass er den Schmelzpunkt dieser Krystalle neuerdings sogar bei $89\text{--}91^{\circ}$ gefunden hat.

am Geruch und den übrigen äusseren Eigenschaften der krystallinischen Blättchen bemerkt man jedoch keine Veränderung. Analysen, die wir mit verschiedenem Material (I, II, III und VI Indol aus Blutalbumin, IV und V aus Hühnereiwass) ausgeführt haben, ergaben die folgenden Resultate.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	81.22	82.00	81.71	82.06	—	—
N	6.46	6.67	6.80	7.09	—	—
H	—	—	—	—	10.56	11.48.

Die Zahlen stimmen allerdings theilweise nicht sehr genau mit den auf Indol berechneten (C = 82.05; H = 5.98; N = 11.97) überein, doch muss bemerkt werden, dass zur Analyse, da beim Umkrystallisiren ganz unverhältnismässige Verluste entstehen, nur in einem Fall (No. III) Krystalle des höchsten Schmelzpunktes verwendet wurden, sowie dass des theuern Materials wegen die Analysen immer nur mit wenig Substanz (0.11 bis 0.18 Gr.) ausgeführt werden mussten. Trotzdem bleibt der durchschnittlich hohe Wasserstoffgehalt noch etwas auffallend. Da jedoch die nächst mögliche Formel, die man der Substanz geben könnte NC_8H_9 ist, indem das Molekül $\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ durch die weiter unten mitgetheilten Resultate der Dampfdichtebestimmung ausgeschlossen wird, die erstere Formel aber schon 7.56 pCt. H verlangt, erscheint es uns gerechtfertigt, bei der bisherigen Annahme stehen zu bleiben.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Körper isomer oder polymer mit dem Indigindol ist, wurden eine Reihe vergleichender Dampfdichtebestimmungen nach der Hofmann'schen Methode im Naphtalindampf ausgeführt. Dieselben ergaben, dass die Dampfvolumen¹⁾ gleicher Gewichtsmengen von Indigindol (I) und Eiweissindol (II und III aus Blutalbumin, IV aus Hühnereiwass mit Kali erhalten) sich verhalten wie 1 (I) : 0.995 (II) : 0.923 (III) : 0.908 (IV), woraus zur Genüge hervorgeht, dass hier ein mit dem gewöhnlichen Indol blos isomerer Körper, für den wir vorerst die Bezeichnung Pseudoindol in Vorschlag bringen, vorliegt und wonach unter Berücksichtigung der constatirten Identität des Indigindols mit dem Eiweissindol von Neucki, sowie der von diesem letzteren Forscher ebenfalls ausgeführten Dampfdichtebestimmungen also auch diesem Pseudoindol die Molekularformel NC_8H_7 zukommt.

¹⁾ Da mir die beiden im hiesigen Laboratorium befindlichen graduirten Barometeröhren bei diesen Dampfdichtebestimmungen zerbrachen, war es mir, um vorliegende Mittheilung noch vor meiner Uebersiedelung nach Carlsruhe publiciren zu können, nur noch möglich in einem nicht getheilten Rohre vergleichende Bestimmungen der Dampfvolumen durch Messung von aussen von Indigindol und Eiweissindol vorzunehmen, wobei selbstverständlich gleiche Quantitäten und Temperaturen sowie gleiche Druckverhältnisse zu Grunde liegen. Zur Beantwortung der uns gestellten Frage sind diese relativen Dampfvolumen vollkommen ausreichend.

Stellt man schliesslich die Resultate der Untersuchungen von W. Kühne, Nencki und uns zusammen, so geht daraus Folgendes hervor. Zweifellos ist das Indol, welches man aus den verschiedenen Eiweisskörpern durch Gährung oder Fäulniss mit Pankreas erhält, identisch mit dem von Baeyer zuerst aus Indigo dargestellten. Es spricht dafür die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, der Schmelzpunkte, des Verhaltens gegen ozonisirten Sauerstoff, überhaupt sämtlicher bis jetzt in Vergleich gebrachten Eigenschaften. Mit diesem Indol isomer ist das durch Schmelzen der Eiweisskörper mit Kali erhaltene, welches gegenüber dem ersteren hauptsächlich folgende Verschiedenheiten zeigt. Es schmilzt bei $85-86^{\circ}$ (nach Kühne bei $89-91^{\circ}$), das Indigindol bei 52° ; es liefert bei der Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff kein Indigblau; der mit verdünnter salpetriger Säure erhaltene Niederschlag giebt mit Alkalien keinen Indolgeruch. Eine auffallende Verschiedenheit der beiden Indole bemerkten wir endlich in ihrem Verhalten gegen Chromsäure, indem eine auch noch ganz verdünnte Lösung von gewöhnlichem Indol in Wasser bei Zusatz einiger Tropfen reiner Chromsäurelösung sofort einen dunkel violettbraunen äusserst voluminösen Niederschlag giebt, der vollkommen unlöslich ist in Aether, Chloroform und Benzol, schwer und mit rother Farbe sich dagegen löst in Alkohol und in Anilin, leicht und schön mit violetter Farbe in conc. Salzsäure, während das Pseudoindol nur in etwas concentrirter Lösung und nicht so rasch mit Chromsäure einen hellröthlich gelben Niederschlag liefert, der in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich, in Anilin und in Salzsäure mit gelber Farbe löslich ist.

Bei der geringen Kenntniss, die wir augenblicklich noch über das chemische Verhalten des Pseudoindols besitzen, lässt sich die Frage, ob hier eine Isomerie im engsten Sinne vorliegt, oder ob die Seitenkette des Benzols gegenüber dem Indigindol eine verschiedene Vertheilung von C, H und N zeigt, nicht in exacter Weise beantworten; in Anbetracht jedoch der grossen Aehnlichkeit der beiden Substanzen, sowie der Bildung einer Nitroverbindung, wodurch die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$ ausgeschlossen ist, halten wir die Annahme für die richtigere, dass die beiden Indole sich nur durch die Art und Weise der Bindung der Seitenkette im Benzol von einander unterscheiden. In dieser Beziehung weiss man einerseits von der Entstehung der Anthranilsäure und der Nitrosalicylsäure aus dem Indigblau, andererseits der Synthese des Indols aus Orthonitrozimmtsäure, dass beim Indigindol die Seitenkette sich in der Orthostellung befindet, wonach für das Pseudoindol nur die Meta- und Para-Stellung übrig bleibt. Gedenkt man der vielen Stellungsänderungen, die beim Schmelzen von Benzolderivaten mit Kali schon constatirt worden sind, sowie der auffallenden Erscheinung, dass ein und dasselbe Eiweiss mittelst

Pankreasferment Orthoindol, mittelst schmelzenden Kalis aber einen isomeren Körper liefert, so erscheint es leicht möglich, dass sich auch beim Schmelzen das Eiweiss mit Kali zuerst Orthoindol bildet, das aber dann bei der hohen Temperatur des schmelzenden Kalis in die isomere Verbindung umgewandelt wird. Da ferner bei derartigen Stellungsänderungen gewöhnlich Verbindungen der Parareihe entstehen — wir erinnern nur an die häufig beobachtete Bildung von Resorcin anstatt von Hydrochinon oder Brenzcatechin beim Schmelzen von Benzolderivaten mit Kali —, so wird es wahrscheinlich, dass der von uns einstweilen noch als Pseudoindol bezeichnete Körper ebenfalls der Parareihe angehört.

Um zu constatiren, ob geschmolzenes Kali vielleicht auch schon fertig gebildetes Indigindol in Pseudoindol umwandelt, leiteten wir die Dämpfe desselben durch ein Glasrohr, in welchem sich gerade geschmolzenes, also nicht zu stark erhitztes Kalihydrat befand; aus den wenigen Oeltropfen jedoch, die wir neben Wasser im Destillat erhielten, liess sich nicht einmal ein indolartiger Körper durch die gewöhnlichen Reactionen wahrnehmen, geschweige denn die erwartete Metamorphose feststellen. Es gehören dazu grössere Quantitäten von Indol, als wir zur Verfügung hatten.

Wir erwähen endlich noch, dass es uns nicht gelungen ist, das Indigindol durch andere Oxydationsmittel als Ozon in Indigblau umzuwandeln; Chromsäure, Salpetersäure, Uebermangansäure, eine kochende wässrige Lösung von Wasserstoffsperoxyd, Baryumsperoxyd und Schwefelsäure u. s. w. gaben sämmtlich negative Resultate.

Halle, September 1876.

373. C. Engler: Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat bei Dampfdichtebestimmungen im Naphtalindampf.

(Eingegangen am 26. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die zu beschreibende kleine Abänderung an dem Hofmann'schen Apparat für Dampfdichtebestimmung theile ich, weit davon entfernt sie für eine wesentliche Verbesserung zu halten, mit, weil ich mir durch Anwendung derselben bei einer grösseren Anzahl von Dampfdichtebestimmungen, die ich im vergangenen Sommer ausgeführt habe, das Arbeiten wesentlich erleichterte. Unstreitige Schwierigkeiten und Nachtheile bei Anwendung von Naphtalindämpfen zur Dampfdichtebestimmung sind: das Erstarren des sich zu Anfang verdichtenden Naphtalins im Umhüllungsrohr und dadurch eintretendes Verstopfen des Entbindungsrohrs, das plötzliche Ueberströmen der 218° warmen Naphtalindämpfe über das mit kaltem Quecksilber gefüllte Barometer-

rohr, wobei letzteres sehr häufig verspringt, und endlich die grosse Abkühlungsfläche, welche das mit Naphtalindämpfen angefüllte Umhüllungsrohr der Luft darbietet, so dass es schwer hält, so viel Dampf zu entwickeln, als zur vollständig gleichmässigen Erhitzung insbesondere des unteren Theiles der Barometerröhre nothwendig ist.

Zur Verhütung der beiden letzteren Nachtheile umgebe ich den unteren Theil des Umhüllungsrohrs nach Art und Weise der Liebig'schen Kühler mit einem ca. $5\frac{1}{2}$ Cm. weiten Kupferblechrohr, welches der hohen Temperatur wegen, der es ausgesetzt werden soll, hart gelötet sein muss und in dessen unteres Ende das gläserne Umhüllungsrohr mittels eines Kautschukrings eingepasst wird. Unten, seitlich an dem Kupferrohr und gerade über dem Kautschukring mündend, befindet sich ein etwa 20 Cm. langer Röhrenansatz, der nach Art der Röhrenansätze der Wasserbadtrichter nach abwärts steht und denselben Zweck hat wie jene. Zum nachträglichen Entfernen der Flüssigkeit aus dem Kupfercylinder ist das untere Ende des Ansatzes auf ca. 1 Cm. verengt und offen gelassen resp. nur mittelst eines kleinen Korke verschlossen.

Soll eine Dampfdichte bestimmt werden, so füllt man, nachdem der Apparat im Uebrigen fertig aufgestellt ist, den Raum zwischen Kupfercylinder und Umhüllungsrohr mit einer hochsiedenden Flüssigkeit — ich nehme immer die schwer siedenden Oele unserer Paraffin-fabriken, die erst bei 250° in's Kochen gerathen, — erhitzt mittelst des Röhrenansatzes auf ca. 200° und lässt, damit auch das Quecksilber im Barometerrohr vorgewärmt wird, ca. $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur stehen, dann erst schreitet man zur Entwicklung des Naphtalindampfes.

Um gegen ein Verstopfen des unten befindlichen Entbindungsrohrs durch erstarrtes Naphtalin ganz sicher zu sein, nehme ich zum Ableiten der Dämpfe statt eines Glasrohres ein etwa 0.8 Cm. weites, 20—30 Cm. langes, ebenfalls zur Seite gebogenes dünnwandiges Messingrohr, das derart in dem Kork, durch welchen das Barometerrohr hindurchgeht, befestigt ist, dass es innerhalb noch ca. 8 Cm. über den Kork hervorragt. Erhitzt man dieses Rohr an dem äusseren Ende mittelst einer Bunsen'schen Lampe bei beginnender Destillation des Naphtalins, so ist jede Gefahr eines Verstopfens der Röhre beseitigt, da bei dem starken Leitungsvermögen des Metalls auch das im Kork befindliche Ende derselben so heiss wird, dass damit in Berührung kommendes festes Naphtalin sofort schmilzt.

Bei Anwendung des nach Wichelhaus verbesserten Apparates (diese Ber. III., 166) zeigten sich, insbesondere beim Arbeiten im Naphtalindampf so grosse Nachtheile, dass ich zu der diesem Apparat von A. W. Hofmann ursprünglich ertheilten Form zurückkehrte. Bei der geringen Quecksilbermenge, die das kleine Heberrohr des an

dem *Wichelhaus'schen* Barometerrohr unten angesetzten Schliffstückes enthält, tritt schon bei verhältnissmässig nur geringen Schwankungen des Quecksilbers Luft oder der zum Erhitzen dienende Dampf in die Barometerröhre ein. Ein solches Schwanken des Quecksilbers kann aber sehr leicht veranlasst werden durch die Bewegung beim Einbringen der Barometerröhre in das Umhüllungsrohr, ferner durch zu spätes Abspringen des Stöpsels vom Substanz-Fläschchen, durch plötzliche Dampfbildung während des Kochens, wodurch momentaner Ueberdruck im Umhüllungsrohr erzeugt wird. Insbesondere beim Arbeiten im Naphthalindampf, wobei man, um eine gleichmässige Temperatur im ganzen Apparat zu erzielen, einen sehr kräftigen Dampfstrom erzeugen muss, ist der letztere Uebelstand schwer zu vermeiden. So wie überhaupt einmal einige Tropfen Quecksilber mehr aus jenem Heberöhrchen austreten, dasselbe dann beim normalen Stand nicht mehr ganz gefüllt ist, wird ein genaues Ablesen unmöglich.

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass in der *Wichelhaus'schen* Construction des *Hofmann'schen* Apparates eine Fehlerquelle vermieden ist, also eine principielle Verbesserung liegt, auch weiss ich wohl, dass es bei grosser Sorgfalt und wenn keiner der erwähnten Zufälle eintritt, auch mit dem Apparat von *Wichelhaus* gelingt, Dampfdichtebestimmungen auszuführen, sicherer und bequemer arbeitet man aber jedenfalls mit dem ursprünglich *Hofmann'schen* Apparat. Der geringe Fehler, der durch die nicht ganz richtig zu bestimmende Quecksilbertemperatur im Barometerrohr entsteht, kommt ja bei Dampfdichtebestimmungen für die gewöhnlichen Zwecke des Chemikers nicht so sehr in Betracht.

Kurz nach Absendung obiger Mittheilung geht mir, in Folge meines Ferienaufenthaltes etwas verspätet, das letzte Heft dieser Berichte zu, in welchem Hr. A. W. *Hofmann* ganz wesentliche Neuerungen und Verbesserungen in der Construction seines Apparates für Dampfdichtebestimmungen beschreibt. Die von mir hervorgehobenen kleinen Missetände sind dadurch offenbar und in radicalerer Weise beseitigt, als mir dies möglich war und wenn ich trotzdem meine Notiz über denselben Gegenstand noch veröffentliche, so geschieht es nur, weil die von mir beschriebene kleine Verbesserung bei Bestimmung der Dampfdichte im Naphthalindampf an jedem der meist ja schon vorhandenen *Hofmann'schen* Apparate älterer Construction mit Leichtigkeit und mit geringem Kostenaufwand angebracht werden kann.

Halle. September 1876.

374. A. Emmerling und O. Engler: Zur Synthese des Indigblau's.

(Eingegangen am 26. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1106) macht Hr. H. Wichelhaus Mittheilung über die Resultate von Versuchen, die er zum Zwecke der Darstellung von künstlichem Indigblau angestellt hat und er bestreitet darin die Möglichkeit der Darstellung von Indigblau nach der von uns früher (diese Ber. III., S. 885) angegebenen Methode.

Wir haben uns nie verhehlt, dass unsere Synthese des Indigblau's eine sehr unvollkommene ist und haben dieser unserer Uebersetzung auch schon in der oben citirten Mittheilung (S. 887) Ausdruck verliehen. Es ist uns in der That nur mit unendlicher Mühe gelungen, jene Spuren von Indigblau nachzuweisen und wenn wir Hrn. Wichelhaus auch gerne zugeben, dass, was uns übrigens längst bekannt war, der grösste Theil des dunkeln Sublimates, das man beim Erhitzen von Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk erhält, aus sublimirtem und mitgerissenem Zink besteht, so halten wir doch daran fest, dass wir unter Umständen, deren exacte Feststellung uns leider noch bis heute nicht geglückt ist, violette Dämpfe auftreten sahen, sowie dass es uns gelungen ist durch Küpen des Sublimates mit Kalk und Eisenvitriol eine allerdings nur äusserst geringe Menge eines blauen Farbstoffs abzuscheiden, den wir noch heute auf einem Filtrum aufbewahren und den wir seinem Verhalten nach für Indigblau halten müssen. Da es bei ferneren Wiederholungen unserer Versuche von Vorthail sein muss die Schwierigkeiten und Cautelen genau zu kennen, mit welchen wir zu kämpfen hatten resp. welche man beobachten muss, wenn man nicht von vornherein negative Resultate erhalten will, erlauben wir uns auf dieselben in der Kürze aufmerksam zu machen. Denn da wir bei unserer ersten Publication noch nicht ahnten, wie gross dieselben sind, haben wir sie dort auch noch nicht in entsprechender Weise hervorgehoben.

Schon die Art und Weise des Nitrirens des Acetophenons ist von grossem Einfluss; nicht blos Temperatur und Dauer der Einwirkung, sondern vor Allem auch die Concentration der rauchenden Salpetersäure. Wir gestehen hier offen, dass es dem einen von uns, der die betreffenden Nitrirungsversuche fast unzählige Male mit den verschiedensten Sorten von rauchender Salpetersäure und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholte, nicht mehr gelungen ist, ein syrupartiges Nitroprodukt herzustellen, welches ebenso wie das früher bereitete noch nach Wochen seine syrupartige Consistenz beibehielt und doch ist gerade dieses Nitroprodukt die Substanz, von welcher ausgegangen werden muss. Denn wie verschieden sich die beiden

Mononitroacetophenone bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk verhalten, haben wir schon bei unseren ersten Versuchen beobachtet. Bei Anwendung des sofort oder doch nach einiger Zeit fest werdenden Produktes ergaben sich neben sublimirtem Zink nur ganz hellgelblich gefärbte, deutlich krystallinische Sublimata mit geringen Quantitäten eines fast farblosen Oeles; bei Anwendung des syrupartigen dagegen bemerkt man fast immer dunkle Sublimata oder dunkelgrüne ölige Tropfen. Aber auch diese zeigen sich nicht immer, und nur ganz selten liess sich die grauioletten Dämpfe beobachten. Ob Hr. Wichelhaus von diesem letzteren syrupartigen Nitroacetophenon ausgegangen ist, lässt sich aus seiner Mittheilung nicht mit Sicherheit entnehmen.

Diese Schwierigkeit der Darstellung des richtigen Nitroacetophenons ist jedoch nicht die einzige. Eine zweite nicht minder bedeutende liegt in der richtigen Erhitzung des Nitroproduktes vor seiner Vermischung mit Zinkstaub und Natronkalk. Durch zu starkes sowohl wie durch zu schwaches Erhitzen erhält man Massen, die vollkommen unbrauchbar sind, und wie verschieden sich schon aus demselben Nitroacetophenon und unter scheinbar ganz gleichen Umständen durch Erhitzen dargestellte Produkte trotzdem verhalten, zeigt die folgende Beobachtung. Wir haben oftmals derartige Proben für sich allein längere Zeit stehen gelassen und dabei wiederholt gesehen, wie einzelne derselben am Rande der Porzellanschale, insbesondere auch an dem übergedeckten Filtrirpapier einen dunkelblauen Farbstoff bildeten, der aber seiner geringen Menge wegen sich nicht isoliren liess, während in den bei weitem meisten Fällen die Bildung des blauen Farbstoffs nicht beobachtet werden konnte. Unter welchen Umständen nun bildet sich der blaue Farbstoff, unter welchen nicht? Wir konnten es nicht entscheiden trotz einer grossen Zahl von Versuchen, die wir angestellt haben, nur um diese nebensächliche Frage zu lösen.

Endlich machen wir noch darauf aufmerksam, dass auch die Sorte des Zinkstaubs von Einfluss zu sein scheint. Ein Zinkstaub von heller Farbe, also stark oxydhaltig, giebt schlechtere Resultate als der dunkelblaugraue, der jedenfalls mehr metallisches Zink enthält. Auch mehr oder weniger rasches Erhitzen ist von Einfluss, indem wir bei ganz langsamer Erhitzung des Gemisches fast gar keine deutlichen Sublimationsprodukte erhielten.

Hätten wir übrigens damals schon geahnt, welche Schwierigkeiten die weitere Ausführung unserer Versuche bietet, wir wären mit der Veröffentlichung nicht so rasch vorgegangen, die wir auch noch aus dem Grunde besonders beschleunigten, weil unser gemeinsames Arbeiten durch den Wezug des Einen zu Ende war.

Der von Hrn. Wichelhaus geführten Widerlegung unserer

Synthese des Indigblau's gegenüber sind wir insofern machtlos, als es uns trotz vielfach wiederholter Versuche leider nicht gelungen ist, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein wir das Indigblau erhalten haben und jene Methode daher auch nicht das zur endgültigen Beweisführung, d. h. zur Analyse erforderliche Material herzustellen gestattet. In Folge dieser ganz besonderen Schwierigkeiten, die sich unseren Versuchen entgegenstellten, haben wir es in letzter Zeit aufgegeben, nach dieser Methode weiter zu arbeiten und hielten wir es für wichtiger, zunächst neue Grundlagen für die Synthese des Indigblau's zu gewinnen. Insbesondere waren es die Versuche von Nencki (diese Ber. VIII., 722), welcher das Indol aus Bluteiweiß mittelst Ozons in Indigblau umwandelte, die uns einen Fingerzeig in dieser Richtung boten.

In der That erhält man, wie aus einer der vorstehenden Mittheilungen hervorgeht, auch bei Behandlung des aus Indigo dargestellten Indols mit Ozon wieder Indigblau und da dieses selbe Indol von Baeyer und dem einen von uns aus der Nitrozimmesäure synthetisch dargestellt wurde, eine Synthese, die durch die Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg ihre Bestätigung gefunden hat, so ist dadurch eine thatsächliche Synthese des Indigblau's ebenfalls geliefert. — Ob die Bildung des Indigblau's aus dem Nitroacetophenon durch das Indol, dessen vorübergehende Bildung bei der von uns befolgten Methode sehr wohl denkbar ist, hindurchgeht oder nicht müssen wir dahingestellt sein lassen. Einige Versuche, die wir in dieser Richtung ausführten, ergaben ein negatives Resultat, wodurch jedoch die Unmöglichkeit jener Art der Entstehung noch nicht erwiesen ist.

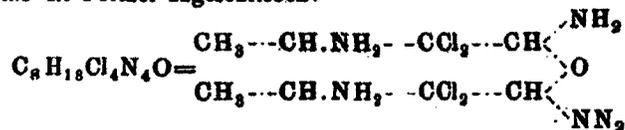
Kiel und Halle a/S., im September 1876.

375. E. Hepp und G. Spiess: Ueber einige Aldehydverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor ungefähr fünf Jahren entdeckten Häbner und Schreiber eine Verbindung von Chloral mit Acetonitril¹⁾. Dem Körper wurde damals die Formel angeschrieben:

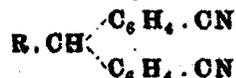


¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1871, 714.

Später ¹⁾ nahm Häbner nach der Veröffentlichung von Baeyer's Kohlenwasserstoffsynthesen diese Formel zurück und stellte dafür folgende auf:



Seiner Ansicht nach hatte also die Reaction nach demselben Schema stattgefunden, wie zwischen Chloral und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Der Sauerstoff der Aldehydgruppe sollte zwei Wasserstoffatome von je zwei Acetonitrilmolekülen heransgreifen um Wasser damit zu bilden, während die Stelle des Sauerstoffs im Aldehyd durch zwei einwertige $OH_2 \cdot CN$ -Gruppen eingenommen wird. Zu gleicher Zeit würden die Nitril- in die Amidgruppen verwandelt. Höchst interessant war es immerhin, dass bei Vorhandensein einer Nitrilgruppe fette Kohlenwasserstoffe eine Reaction eingehen konnten, die sonst nur in der aromatischen Reihe beobachtet worden ist. Hiernach durfte man aber erwarten, dass die Verbindungen von Benzonitril mit Aldehyden der allgemeinen Formel entsprechen würden



und bei der Oxydation schliesslich in die von Weiler ²⁾ beschriebene Benzophenondicarbonsäure oder in eine isomere übergehen würden. Diese Ansicht wurde jedoch durch das Experiment nicht bestätigt.

Acetaldehyd und Benzonitril.

Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich folgendes Verfahren.

In gut abgekühlte conc. Schwefelsäure trägt man vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln Paraldehyd ein, bis die Flüssigkeit davon 1—1½ pCt. enthält und fügt dann in kleinen Antheilen auf 1 Molekül Aldehyd 2 Moleküle Benzonitril unter stetem Schütteln und zeitweisem Abkühlen hinzu. Man lässt nun einige Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser, wäscht das ausgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak um gebildete Benzoesäure zu entfernen und krystallisirt das Endprodukt aus kochendem Alkohol um.

Man erhält so lange weisse Nadeln, die bei 204° (unc.) zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmelzen, und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unzersetzt sublimiren. Der Körper ist beinahe ganz unlöslich in heissem Wasser, dagegen ziemlich leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol.

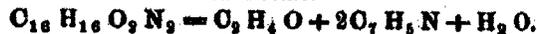
¹⁾ Diese Ber. VI, 109.

²⁾ Diese Ber VII, S. 1185.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Produktes ergab:

	berechnet	gefunden
C ₁₆	71.64	71.36
H ₁₆	5.97	6.00
O ₂	11.95	—
H ₂	10.43	10.40.

Daraus berechnet sich die Formel

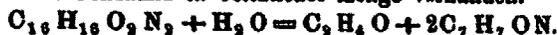


Der Körper ist also zusammengesetzt aus einem Molekül Aldehyd, zwei Molekülen Benzonitril und einem Molekül Wasser, und dieselben Verhältnisse, welche zwischen Paraldehyd und Benzol eine Wasserabspaltung bewirken ¹⁾, geben bei Einwirkung von Paraldehyd auf Benzonitril zu einer Wasseraufnahme Veranlassung.

Um diese merkwürdige Thatsache zu erklären, wurden die Reactionen des Körpers untersucht.

Alkoholische Kalilauge bleibt in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen erhält man quantitativ eine Säure, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als Benzoesäure erkannt wurde.

Dieselbe Säure erhält man beim Kochen mit mineralischen Säuren; übergießt man dagegen den Körper in der Kälte mit conc. Salzsäure, so tritt sofort der stechende Geruch des Aldehydes auf und im Rückstand ist Benzamid in reichlicher Menge vorhanden.



Es ergibt sich daraus, dass der Körper äusserst leicht in seine beiden Componenten gespalten wird, und es ist demnach ganz unwöglich, dass der Kohlenstoff der Aldehydgruppe an die beiden Benzolreste gekettet ist, sondern es muss die Bindung durch den Stickstoff der Nitrilgruppe stattfinden, was man etwa durch folgende Formel ausdrücken kann:



Es greift also der Sauerstoff der Aldehydgruppe nicht in die Benzolmoleküle, sondern in die Nitrilgruppen ein und an Stelle des zweiwerthigen Sauerstoffs treten zwei Stickstoffatome mit je einer Affinität heran. Wie man sich aber die Aufnahme von einem Molekül Wasser zu erklären hat, ob die Wasseraufnahme beim Verdünnen des Rohproduktes mit Wasser oder beim Umkrystallisiren desselben stattfindet, ob die Schwefelsäure dabei direct eine Rolle spielt oder nicht, alles dies sind Fragen, die bis jetzt nicht beantwortet werden können.

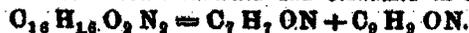
¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1190.

Wenn diese Ansicht richtig ist, muss der Körper mit dem von Nencki ¹⁾ beschriebenen Aethylidendibenzamid identisch sein und er gehört in jene grosse Classe von Verbindungen, die vor ungefähr zwei Jahren beinahe zu gleicher Zeit von Bischoff ²⁾ und von Nencki entdeckt worden und die sämmtlich nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:



Dies ist nun auch der Fall. Das Aethylidendibenzamid stimmt in allen seinen Eigenschaften mit unserem Körper überein und auch den Schmelzpunkt, den Nencki bei 188° angiebt, fanden wir nach zweimaligen Umkrystallisiren bei 204° liegend also genau bei derselben Temperatur, die wir für unsere Verbindung ermittelt.

Noch wollen wir bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ein Körper von der Zusammensetzung des Aethylidendibenzamids schon seit längerer Zeit von Limpricht ³⁾ entdeckt worden und zwar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aldehydammoniak. Allerdings konnte damals dieser Forscher sich über die Entstehung seines Körpers in keinerlei Art und Weise Rechenschaft geben und er bemerkte nur, dass er die Elemente von Benzamid und Cinnamid in sich schliesst:



Wir haben uns nun überzeugt, dass auch dieser Körper in allen seinen Eigenschaften mit dem Aethylidendibenzamid übereinstimmt.

Methylal und Benzonitril.

Zwei Moleküle Benzonitril wurden mit etwa dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, das Gemisch mit conc. Schwefelsäure behandelt, und ein Molekül Methylal unter stetem Schütteln eingetragen. Dabei fand sofort eine Reaction unter Wärmeentwicklung statt, die durch zeitweises Abkühlen gemässigt wurde. Nach einiger Zeit wurde dann das Produkt in Wasser gegossen, das Chloroform abdestillirt, das abgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak gewaschen und schliesslich das Endprodukt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Einmaliges Umkrystallisiren lieferte den Körper im Zustande vollkommener Reinheit.

Der Körper bildet lange weisse verfilte Nadeln, die bei 212° schmelzen und in Wasser beinahe ganz unlöslich sind, dagegen ziemlich leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol. Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt sublimirt er zum allgrössten Theil unzersetzt und es bleiben nur Sparen von Kohle zurück. Auf Platinblech erhitzt

¹⁾ Diese Ber. VII, 158.

²⁾ Diese Ber. VII, 628 u. 1078.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 119.

schmilzt er zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit und verbrennt dann mit russender Flamme.

Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden	
C ₁₅	70.87	70.97	70.79
H ₁₄	5.51	5.55	5.49
O ₂	12.60	—	
N ₂	11.02	11.07	

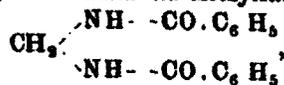
Daraus berechnet sich die Formel

$C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_2O + 2C_7H_5N + H_2O$,
welche vollkommen derjenigen des Aldehydkörpers entspricht.

Auch gegen Reagentien zeigt die Verbindung genau dasselbe Verhalten. Mit verdünnten Säuren gekocht liefert sie Benzamid, mit concentrirten Säuren oder mit alkoholischer Kalilauge Benzoesäure in quantitativer Menge. Zum Ueberfluss wurde die Benzoesäure analysirt.

	berechnet	gefunden
C ₇	68.85	68.70
H ₆	4.92	4.96
O ₂	26.23	

Die Verbindung ist demnach ein Methylendibenzamid



dem Aethylidendibenzamid vollkommen entsprechend.

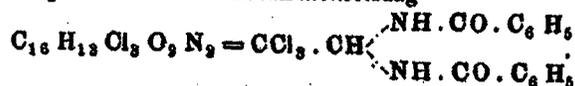
Chloral und Benzonitril.

1 Molekül Chloral und 2 Moleküle Benzonitril wurden mit conc. Schwefelsäure übergossen und dann das Gemisch in derselben Weise behandelt wie dies beim Methylal ausführlich beschrieben. Man erhält so nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol weisse meist wawellitartig gruppirte Nadeln, die bei 257° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen vollkommen zersetzt werden. Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten aber verhältnissmässig in kochendem Alkohol. Mit alkoholischer Kalilauge oder mit stärkeren Säuren erhitzt liefert er Benzoesäure, mit verdünnten Säuren dagegen Benzamid.

Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden
C ₁₆	51.68	52.02
H ₁₃	3.50	3.97
Cl ₂	28.67	28.78
O ₂	8.61	—
N ₂	7.54	7.58

Der Körper hat also die Zusammensetzung



Unter denselben Umständen giebt Bittermandelöl keine Verbindung mit Benzotrill, dagegen erhält man äusserst leicht sehr schön krystallisirende Körper aus Bromal, Butylchloral und Valeraldehyd. Alle diese Substanzen stimmen aber mit den oben beschriebenen in ihren Eigenschaften überein und wurden desshalb nicht näher untersucht.

376. C. Reichl: Ueber neue Phenolfarbstoffe.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Der Umstand, dass Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure die Eigenschaft besitzt, Reste anderer Körper aufzunehmen, wie dies die Bildung der Rosolsäure nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren und Baeyer's Versuche über die Bildung von Phenolfarbstoffen darthun, veranlasste mich, die Einwirkung von Glycerin auf Phenol unter der angedeuteten Bedingung zu untersuchen.

Erhält man 2 Theile Glycerin, 2 Theile Phenol und 3 Theile Schwefelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 120—130° C., so wird das Gemenge anfänglich gelb, dann gelbroth und schliesslich dunkelroth. Die beim Erkalten dicklich werdende Masse löst sich im Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, die nach Zusatz von Salzsäure den gelösten Farbstoff fallen lässt. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes Pulver dar. In Alkohol ist er leicht löslich, Aether nimmt nur sehr wenig davon auf. Weder die wässrige noch die alkoholische Lösung hinterlassen ihn in Krystallen. Durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze wird er schön roth gefärbt; mit Baryt, Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden giebt er Lacke. Beim Erhitzen mit Anilin liefert er einen rothen Farbstoff, welcher durch Ammoniak violettroth nuancirt wird. Von Wolle und Seide wird er aufgenommen.

In gleicher Weise wie Phenol geben auch Pyrogallussäure und Thymol Farbstoffe. Ich will nun zu dem eingehenderen Studium des erstgenannten sowie der übrigen Körper schreiten, ebenso beabsichtige ich, das Verhalten des Kresols und anderer Phenole zu Glycerin zu untersuchen.

Chemisches Laboratorium der ersten deutschen
Staatsrealschule zu Prag.

Correspondenzen.

377. A. Henninger, aus Paris, 7. August 1876.

Akademie, Sitzung vom 10. Juli.

Hr. Saoc hatte vor einiger Zeit (diese Berichte VIII, S. 65) ein Verfahren der Brodbereitung in den Vereinigten Staaten Nordamerikas beschrieben und angenommen, dass der dazu gebrauchte, in der Siedehitze bereitete Hopfenaussug ein eigenthümliches Ferment enthalte und deshalb die Anwendung von Sauerteig unnöthig mache. Hr. Pasteur hat nun Brod mit und ohne Zusatz von Hopfenabkochung bereitet und gefunden, dass dieser das Aufgehen des Teiges durchaus nicht beschleunigt; die Annahme der Existenz eines Fermentes in einer siedend bereiteten Abkochung, welche schon *a priori* unwahrscheinlich erschien, ist daher nicht gerechtfertigt.

Hr. E. Durin beschreibt eine eigenthümliche Gährung, eine Cellulosegährung des Rohrzuckers, dieser wird dabei in Levulose und Cellulose gespalten:



Die Cellulose tritt entweder als Klümpchen oder als schleimige Masse auf. Das Ferment ist ein lösliches.

Hr. Nevole berichtet über die Oxydation des Pseudobutylenglycols. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Bei der Einwirkung von Chromsäure entsteht eine geringe Menge einer flüchtigen Substanz, wahrscheinlich Aceton und Essigsäure. Die Oxydation des Glycols mit Salpetersäure liefert in grosser Menge eine bei 136 — 138° siedende Flüssigkeit, die nach ihrer Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $C_6H_{12}O_2$ entspricht. Die Constitution dieses eigenthümlichen Productes konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden.

Gleichzeitig entstehen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycol Kohlensäure, eine geringe Menge einer flüchtigen Substanz, die ammoniakalisches Silbernitrat reducirt und vielleicht etwas Isobuttersäure.

Hr. Bastian zeigt der Akademie an, dass es ihm gelungen in gekochtem Harn bei Abschluss aller Keime der Luft Bacterien zur Entwicklung zu bringen, d. h. zu erzeugen, indem er den Harn mit Kali neutralisirte, einen elektrischen Strom hindurchleitete, um Sauerstoff mit dem Harn in Berührung zu bringen und das Ganze einer Temperatur von 50° ansetzte. Wäre der Versuch über alle Kritik erhaben, so wäre hiermit ein augenscheinliches Beispiel einer freiwilligen Generation gegeben. Nun erwiedert aber Hr. Pasteur in

der folgenden Sitzung der Akademie, dass der Versuch allerdings richtig sei, und schon bei 25–30° gelinge, dass er aber nichts beweisen könne, da nach seinen Untersuchungen aus dem Jahre 1862 gewisse Keime niedriger Organismen in alkalischen Flüssigkeiten während kurzer Zeit eine Temperatur von 100° ertragen können, ohne getödtet zu werden. Bei Versuchen mit alkalischen Flüssigkeiten muss die Temperatur wenigstens auf 110° gesteigert werden.

Hr. L. Smith theilt Analysen eines in dem Staate Wisconsin (Vereinigten Staaten) gefallenen Meteoriten und Hr. Piscani ebenfalls Analysen mehrerer Mineralien, Amesit von Chester, Euchlorit von Chester, gelber Spessartin von St. Marcel und Bastit (Schillerspath) von Elba, mit.

Akademie, Sitzung vom 17. Juli.

Hr. Pasteur macht eine Mittheilung über die Gährung der Früchte und über die Verbreitung der Hefekeime; er zeigt, dass alle reifen Früchte auf ihrer Oberfläche in grosser Menge die Keime der Hefe tragen, welche sie nach dem Zerquetschen in Gährung versetzt. Vor der Reife finden sich keine, oder wenigstens keine fruchtbaren Keime auf der Oberfläche. Bei der Weintraube ist das Holz der Traube viel reicher an Hefenkeimen als die Beere.

In der Luft finden sich solche Keime im allgemeinen nur sparsam, jedoch in einer so grossen Stadt wie Paris, wo ungeheure Mengen Früchte verkauft werden, findet bei der Fruchtzeit das Gegentheil statt. Es ist in der That ein Leichtes in dem atmosphärischen Staub die Gegenwart beträchtlicher Mengen Hefekeime darzuthun.

In Folge der Mittheilung des Hrn. Pasteur beschrieb Hr. Fremy einige Versuche über die Gährung ganzer und oberflächlich mit Sorgfalt gewaschener Kirschen in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Man weise, dass nach den Untersuchungen der HH. Lechartier, Bellamy und Pasteur, hierbei der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, ohne dass Spuren von Hefezellen gebildet werden. Hr. Fremy ist nun bei seinen Versuchen zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt, indem er im Innern der ganzen Kirschen Hefenzellen aufgefunden hat. Er glaubt daher, dass bei der intracellularen Gährung der Früchte wirklich Hefe entsteht. Hr. Pasteur erwiedert hierauf, dass die Früchte bei den Versuchen des Hrn. Fremy wahrscheinlich verletzt worden, und dass die Hefenkeime der Oberfläche in das Innere gedrungen seien.

Hr. Aimé Girard zeigt, dass bei den Operationen des Raffinirens, wobei die Temperatur nicht 65° übersteigt, ein beträchtlicher Theil des Rohrzuckers in reducirenden Zucker (Invertzucker) übergeführt wird. Diese Umwandlung findet nicht nur in schwach sauren,

sondern auch neutralen und sogar schwach alkalischen Mitteln statt und wird nach Hrn. Girard durch den reducirenden Zucker selbst verursacht.

Hr. C. Hussion beschreibt ein Verfahren zur Auffindung des Fuchsin und Bestimmung des Arsens im Weine. Zu letzterem Zwecke führt er das Arsenik nach einer der bekannten Methoden in Arseniksäure über und bringt dieselbe in den Apparat von Marsh. Das entwickelte Arsenikwasserstoffgas wird durch eine Lösung von Jod in Benzol (0,1 Grm. Jod in 100 CC. Benzol) zerstört, welche man während des Versuches nach und nach in das Absorptionsgefäß einführt, so lange sie noch entfärbt wird. Nach Versuchen, welche nicht als endgültig betrachtet werden sollen, entspricht 0,01 Grm. arseniger Säure 0,02 Grm. Jod.

Nach weiteren Versuchen des Hrn. Hussion wirkt reines Fuchsin nur wenig schädlich auf den Organismus ein.

Hr. D. Gernez beschreibt eine Reihe Versuche über die Bildung und Umwandlung der beiden Schwefelmodifikationen, der prismatischen und octaëdrischen.

Hr. A. Ditte studirt weitere Verbindungen der selenigen Säure mit Wasserstoffsäuren. Der früher beschriebene Körper $\text{Se O}_2, 4\text{H Br}$ vermag eine weitere Menge Bromwasserstoff zu fixiren indem er eine in braunen Schuppen krystallisirende Substanz $\text{Se O}_2, 5\text{H Br}$ liefert. Dieselbe zersetzt sich schon über -25° und besitzt bei $+54^\circ$ eine Dissociationstension von 404 Mm.; bei dieser Temperatur fängt sie an freies Brom abzugeben.

Jodwasserstoffsäure reagirt leicht auf selenige Säure, aber selbst bei -10° tritt augenblickliche Zersetzung unter Bildung von Wasser, Jod und Selen ein.

Cyanwasserstoff sowie Fluorwasserstoff verbinden sich direkt mit seleniger Säure; die entstehenden Produkte wurden nicht untersucht. Selenige Säure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und Schwefelselen.

Vermischt man wässrige Lösungen von seleniger Säure und Selenwasserstoff, so fällt hellrothes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen nieder; der Niederschlag verwandelt sich nach zwei bis drei Tagen in rubinrothe Krystalle, wenn man ihn mit etwas Schwefelkohlenstoff anfeuchtet.

Selenwasserstoff wirkt bei etwas erhöhter Temperatur auf selenige Säure unter Bildung von schwarzem Selen.

Hr. E. Puchot hat beobachtet, dass gewisse Albuminkörper die Reaction des Jods auf Stärke verhindern; Albumin beispielsweise entfärbt Jodstärke und mit Albumin versetzte Stärkelösung, wird erst durch in grossem Ueberschuss angewandtes Jod gebläut.

Hr. E. Jacquemin beschreibt eine neue Farbenreaction auf Anilin, welche viel empfindlicher als die Chlorkalkreaction ist. Versetzt man eine sehr verdünnte Anilinföung (1:1000 oder verdünnter) mit Chlorkalk, so tritt eine schwache violette oder bräunliche Farbe ein oder die Flüssigkeit bleibt sogar ganz farblos. Fügt man alsdann zu einem solchen Gemisch einige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammoniumauflösung, so beobachtet man eine rosenrothe Färbung. Als Grenze der Reaction giebt Hr. Jacquemin 1 Theil Anilin auf 250000 Theile Wasser an. Er nennt den rothen Stoff Rhodoin.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Juli.

Hr. D. Klein schlägt vor, den Kalk in der Raffinerie durch Calciumborat zu ersetzen. Dieses Salz verhindert, wie der Kalk das Sauerwerden und die damit verbundene Glucosebildung während des Einkochens des Zuckersyrups, es bietet aber den bedeutenden Vortheil dar, auf die vorhandene Glucose nicht zersetzend einzuwirken, also weniger gefärbte Produkte zu liefern. Das Calciumborat wird durch Knochenkohle ebenso vollständig wie Kalk zurückgehalten.

Die HH. L. Nandin und F. de Montholon haben die Zersetzung einiger Cyanverbindungen und des Kaliumformiates im Kohlensäure-, Luft- und Wasserstoffstrome studirt.

Trockene Kohlensäure ist auf trockenes Cyankalium ohne Einwirkung; bei Gegenwart von Wasser tritt Zersetzung ein und zwar ist dieselbe nach hinreichend langer Versuchsdauer vollständig, d. h. das Cyankalium ist vollkommen in Kaliumcarbonat umgewandelt. Drückt man per Stunde die zersetzten Mengen Cyankalium in 1 procenten des Cyankaliumgehaltes der Lösung am Anfang der betreffenden Stunde aus, so findet man, dass dieselben gleich sind.

Wasserstoff oder kohlensäurefreie Luft wirken auf Cyankalium in ganz anderer Weise; sie führen wohl theilweise Cyanwasserstoffsäure aus der Lösung fort, die Zersetzung erreicht jedoch bald eine Grenze, da das freie Kali derselben Einhalt thut. Diese Grenze liegt für verdünnte Lösungen bei 5.68 pCt., d. h. sobald der Verlust an Blausäure 5.68 pCt. erreicht hat, hört jede weitere Zersetzung auf.

Cyanzink wird durch Kohlensäure langsam zersetzt. Cyanuran und Cyannickel dagegen werden dadurch nicht verändert. Kohlensäure führt aus Kaliumformiatlösung bei 80—90° beträchtliche Mengen Ameisensäure mit fort; Wasserstoff und Luft wirken ähnlich, jedoch schwächer.

Hr. Gundelach zeigt der Gesellschaft an, dass er die Sulfosäure des gechlorten Isoxylole bereitet und das Bariumsalz und Kaliumsalz untersucht habe. Letzteres mit Kali geschmolzen liefert neben Kresotinsäure einen in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Körper, der seinem Verhalten gegen Silbernitrat, Chlorkalk,

Eisenchlorid, Ammoniak nach zu urtheilen, wahrscheinlich ein Diphenol des Isoxyle ist. Hr. Gundelach behält sich das weitere Studium dieses Körpers vor.

Hr. A. Carnot berichtet über ein Doppelsalz von Wismuth und Kaliumhyposulfit und über die Anwendung desselben zur Bestimmung des Kaliums. Eine mit Natriumhyposulfit versetzte Lösung eines Wismuthsalzes wird weder durch Wasser noch durch Alkohol getrübt; nach einiger Zeit zersetzt sie sich freiwillig unter Abscheidung von Schwefelwismuth. Die alkoholische Lösung giebt mit Kaliumsalzen einen gelben Niederschlag; während Natrium-, Ammonium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen-, Mangansalze etc. dieselbe nicht trüben. Barium- und Strontiumsalze dagegen erzeugen weisse Niederschläge. Das Kaliumdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol vollkommen als Krystallpulver niedergeschlagen; es kann in langen, gelbgrünen Nadeln von der Formel $(S_2 O_3)_2 Bi K_2 + H_2 O$ erhalten werden.

Ihrer Unlöslichkeit in Alkohol wegen, kann diese Verbindung zur Bestimmung des Kaliums dienen. Das Kalium kann als Chlorid oder Nitrat in der Flüssigkeit enthalten sein, bei Gegenwart von Sulfaten ist die Fällung unvollständig. Die Verbindung wird nicht als solche gewogen, sondern in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium gefällt und aus der Menge Schwefelwismuth der Kaliumgehalt berechnet.

In Folge eines von Dammert erhaltenen Patentes (No. 108116) über die Anwendung des Kaliumsulfocarbonates in Mischung mit gebranntem Gyps oder Guano zur Zerstörung des Phylloxera, hat Hr. A. Mermet einige Versuche über das Verhalten dieser beiden festen Stoffe auf die Lösung des Kaliumsulfocarbonates studirt. Beide Stoffe zerstören dieses Salz sehr rasch und können daher zu dem von Dammert angegebenen Zweck durchaus nicht Anwendung finden. Merkwürdigerweise verliert der Guano beim Bewässern mit Kaliumsulfocarbonat einen Theil seiner Ammoniaksalze.

Hr. A. Gautier hat die Zersetzung der Bicarbonate des Natriums und Kaliums studirt.

Trocknes und reines Natriumbicarbonat verliert im luftleeren Raume bei 25° nichts von seinem Gewicht; wird die Temperatur auf 30° gesteigert; so verliert es sehr langsam Kohlensäure und Wasser; 4.5 Grm. verloren nach 96 Stunden 0.0041 Grm.

Bei 100—110° zersetzt sich das Natriumbicarbonat vollständig und verwandelt sich in reines Natriumcarbonat. Bei Gegenwart von Wasser geht die Zersetzung des Salzes viel rascher vor sich; beim Eindampfen einer wässrigen Lösung im luftverdünnten Raum bei 26° kann das Salz bis zu $\frac{1}{4}$ seiner Kohlensäure verlieren.

Je grösser die Wassermenge ist, um so vollständiger ist der Uebergang in neutrales Carbonat.

Kaliumbicarbonat bietet ähnliche Verhältnisse dar, ist jedoch etwas beständiger.

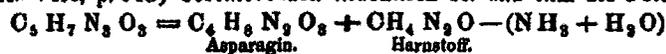
In dem Bulletin de la Société chimique vom 5. August finde ich eine Notiz der HH. Ph. de Clermont und Wehrlin über den Naphtyl- und Cresylsulfoharnstoff; den ersten habe ich in meiner letzten Correspondenz beschrieben. Der Cresylsulfoharnstoff

$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$, aus Paratoluidinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat

bereitet, bildet kleine, farblose, bei 188° schmelzende Blätter, welche in Wasser und Aether schwer löslich sind, sich dagegen in Wasser ziemlich leicht lösen.

378. O. H. Schiff, aus Turin, den 30. September 1878.

Bei Fortsetzung seiner Arbeiten über Asparagin (Siehe Berichte VIII, p. 1199) hat J. Guareschi gefunden, dass das damals von ihm dargestellte Harnstoffderivat mit dem kurz vorher von Grimaux (Berichte VIII, p. 545) beschriebenen identisch sei und ihm die Formel:



zukomme. Er hat auch durch Erhitzen mit Salzsäure, die diesem Malyluramid entsprechende Malylureidsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ dargestellt und letztere auch direkt aus Asparaginsäure und Harnstoff erhalten, indem er beide Substanzen acht Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzte. Für das Silbersalz der Malylureidsäure ergaben die Analysen ein constantes Silberdeficit von 1,4 bis 1,6 pCt.; das Salz ist bei 120° unverändert geblieben. Für das durch Sättigung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz wurde die Formel:



gefunden.

Die Angabe von Plisson und Henry, (1830) dass Chlor, Brom und Jod nicht auf Asparagin einwirkten, wurde nicht bestätigt gefunden. Namentlich die beiden ersteren wirken energisch. Wird zu in Wasser vertheiltem, fein gepulverten Asparagin allmählig Brom gesetzt, so tritt Erwärmung und Zersetzung ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und Kohlensäure und die rothe Flüssigkeit enthält neben etwas Bromoform, namentlich Bi- und Tribromacetamid und Bromammonium. Die gebromten Acetamide werden durch Aether ausgeschüttelt. Wird der Rückstand des Aetherauszugs aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so schiebt zuerst Tribromacetamid und aus der Mutterlauge, nach Zusatz von etwas Ammoniak, im Verlauf von

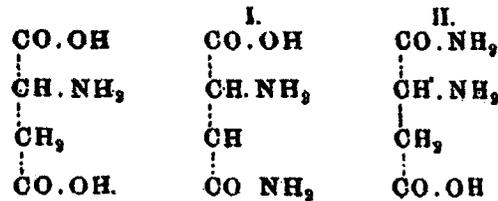
24 Stunden Dibromacetamid an, von jedem etwa 11 bis 12 pCt. des angewandten Asparagins. Für Dibromacetamid wurde der Schmelzpunkt 156—57° gefunden, für das Tribromacetamid 120—121°. Beide sublimiren unverändert. Beim Erwärmen mit Alkali zersetzt sich das Tribromacetamid rasch in Ammoniak, Kohlensäure und Bromoform



und es ist dies auch die Quelle des im Rohprodukt der Einwirkung gefundenen Bromoforms. Die beiden Acetamide bilden sich nach den Gleichungen:



Ueber die Einwirkung von nascentem Wasserstoff, von Phenol und von Glycerin auf Asparagin giebt Guareschi vorerst nur unbestimmte Angaben. Auf Grund seiner Resultate, mit Beihülfe der Angaben früherer Forscher (namentlich Piria's und Grimaux's) und unter Beziehung auf Analogien wie sie sich in der Milchsäurereihe bieten, discutirt nun Guareschi, welche von den beiden folgenden Formeln des Asparaginsäureamids:



dem Asparagin am wahrscheinlichsten zukomme. Er zeigt, dass Formel I dem grössten Theil der Reaktionen und Analogien bei weitem besser entspricht, als Formel II, welche Grimaux seinen Derivaten zu Grunde legt. Guareschi betont namentlich, dass die von Grimaux beobachtete Bildung von Murexid aus Bromderivaten der Malyureidsäure vorerst keine Argumente bezüglich der Asparaginformel abgeben könne.

Einzelne Angaben Guareschi's über bei 120—200° erhaltene Polyanhydride der Asparaginsäure weichen zum Theil von den Angaben Schaal's (1871) ab. Die analysirten Silberalze scheinen auf Condensation von 2, 3 und 4 Mol. Asparaginsäure hinzudeuten. Elementaranalysen dieser Anhydride sind nicht mitgetheilt. Aus den neuerdings ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen für Asparagin und Asparaginsäure entnehme ich die folgenden Daten. Ein Theil krystalisirten Asparagins löst sich

bei:	0°	10°,5	28°	40°	50°	78°	100°
in Theilen Wassers:	105,3	55,9	28,3	17,5	11,1	3,6	1,89.

Ein Theil Asparaginsäure löst sich
 bei: 0° 10° 20° 30° 45° 60° 100°
 in Theilen Wassers: 376,3- 256,4 222,2 149,9 89,3 57,4 13,6.

L. Balbiano (Gazz. chim.) hat aus Gährungsamylalkohol die darin enthaltene optisch inaktive Modification rein dargestellt und dieselbe identisch befunden mit Amylalkohol, welcher aus Gährungsbutylalkohol durch Umwandlung in Cyanbutyl, Valeriansäure, Valeraldehyd und Amylalkohol dargestellt worden war. Die beiderseits erhaltenen Bariumsulfamylate enthalten $2H_2O$ und 100 Th. Wassers lösen bei 10°—9,7 Theile des Salzes. Der inaktive Alkohol selbst löst sich bei 13—14° in etwa 50 Th. Wassers und diese Lösung trübt sich bei 50° milchig. Für sich oder nach Zusatz von 3 pCt Wasser bis auf 250° erhitzt bleibt der Alkohol inaktiv, sowie andererseits aktiver Alkohol unter diesen Verhältnissen sein Drehungsvermögen nicht verändert. Für den Alkohol und einige seiner inaktiven Derivate wurden noch die folgenden Constanten gefunden:

Dichte bei 0°	Siedepunkt (corr.)
Amylalkohol . . . 0,8228	131°,4 bei 747 Mm.
Amylchlorür . . . 0,8928	98°,9 " 734 "
Amylbromür . . . 1,2358	120°,4 " 745 "
Amylacetat . . . 0,8838	138°,6 " 744 "
Amylvalerat . . . 0,8700	190°,3 " 748 "

Das Amylvalerat war direkt durch Oxydation des Alkohols dargestellt und die aus dem Valerat durch Verseifung abgeschiedene inaktive Valeriansäure hatte den Siedepunkt 174°,1 bei 724 Mm. Das ursprünglich angewandte Bariumsulfamylat war bis zu 20 Malen umkrystallisirt worden.

Nach längerem Genuss von unter Zusatz von Maismehl gebackenem Brod, wie es von einem Theil der Landbevölkerung der lombardischen Ebene verbraucht wird, treten öfters sporadisch Krankheiten auf, welche sehr häufig einen tödtlichen Ausgang nehmen. Man hat die Ursache darin gesucht, dass das erwähnte Mehl und das daraus gebackene Brod sehr leicht verschimmelt. Schon 1871 hat Gombroso in Pavia dargethan, dass der Extrakt des verschimmelten Maismehles auf Menschen und Thiere giftig wirkt und in letzter Zeit haben Brugnatelli und Zenoni (Gazz. chim.) daraus mittelst des Stas-Otto'schen Verfahrens eine alkaloidartige Substanz abgeschieden. Das Alkaloid ist eine weisse, leicht veränderliche, nicht krystallinische Substanz, unlöslich in Wasser, leicht und mit alkalischer Reaction löslich in Alkohol und Aether. Besonders bemerkenswerth ist, dass die schwefelsaure Lösung auf Zusatz von oxydirenden Agentien eine blauviolette Färbung entstehen lässt, welche der entsprechenden Reaction des Strychnins täuschend ähnlich ist. Die Reaction gelingt auch mit Schwefelsäure, welche Spuren von Oxyden des Stickstoffs enthält.

A. Moriggia (Gazz. chim.) hat die in faulenden menschlichen Leichnamen sich bildende giftige Alkaloidsabstanz wiederholt dargestellt. In mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuchen hat er auf Neue nachgewiesen, dass bei mehrmaliger Wiederholung des mit der Stas-Otto'schen Methode verbundenen Reinigungsverfahrens, jene Substanz derart verändert wird, dass sie mit den ferneren Auszügen nicht wieder erscheint. Moriggia bestätigt auf Neue, dass bei geeigneter Vorsicht das Stas-Otto'sche Verfahren seine Beweiskraft völlig beibehält.

G. Bizio (Gazz. chim.) macht darauf aufmerksam, dass alkalische Leimlösung aus Quecksilberchlorid und aus gefälltem Quecksilberoxyd in der Kälte allmählig und in der Wärme rasch metallisches Quecksilber abscheidet. Lässt man das aus nur wässriger Leimlösung durch Sublimat erhaltene gelatinöse Präcipitat allmählig austrocknen, so trübt es sich durch Abscheidung von Calomel. Die Sublimatfällung ist in viel Wasser löslich und aus der Lösung kann durch Dialyse alles Sublimat abgeschieden werden.

G. Scurati (Gazz. chim.) hat untersucht wie etwa 20 für die Färberei besonders wichtige Farbstoffe sich gegen eine Anzahl von Reagentien verhalten, sowohl wenn die Farbstoffe für sich allein, als auch auf verschiedenartigen, damit gefärbten Geweben vorkommen. Die eines kürzeren Auszugs nicht fähigen Resultate sind in einer grösseren Anzahl von Tabellen niedergelegt.

E. Polacci (Gazz. chim.) veröffentlicht Betrachtungen über die Entwicklung und den theilweisen Verbrauch von Wasserstoff bei der Pflanzenernährung.

In einem fünften Hefte seiner agrikulturchemischen Untersuchungen, behandelt E. Bechi Argumente von mehr lokalem Interesse. Er findet u. A., dass ein an Ammoniaksalzen und an stickstoffhaltigen organischen Substanzen reicher Dünger das Auftreten der Kartoffelkrankheit befördere. — In einem besonderen Capitel wird die eigenthümliche Bereitungsweise des so beliebten toskanischen Landweins besprochen. Bechi's Abhandlungen zeichnen sich anerkannter Maassen als wahre Muster eines eleganten wissenschaftlichen Styls vortheilhaft aus.

Manotti und Musso, Chemiker an einer Versuchsstation für Käsebereitung in Lodi, theilen Beobachtungen darüber mit, in wie weit und in welcher Form Salicylsäure in der Milchwirthschaft und in der Käseerei mit Vortheil Verwendung finden kann; dieselben berichten auch über die Zusammensetzung des in der Gegend von Lodi bereiteten Parmesankäses in verschiedenen Stadien seiner Zubereitung.

379. G. Wagner, aus St. Petersburg am 20. Sept. 1876.
2. Octob.

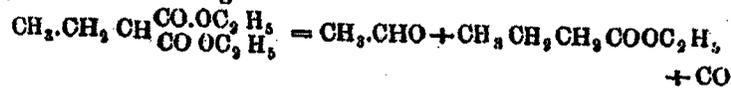
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
1628. September 1876.

Hr. A. Butlerow verliest folgende Mittheilungen:

1) Für Hrn. W. Marwornikoff „über isomere Pyroweinsäuren.“

Wie aus einigen bereits publicirten, vorläufigen Mittheilungen bekannt ist, hat der Autor 3 isomere Pyroweinsäuren, welche mit den schon längst bekannten $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren dieser Formel erschöpfen, dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsweisen und Eigenschaften dieser Säuren finden wir in vorliegender Abhandlung.

α Isopyroweinsäure $\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{CH} \cdot \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases}$ (bereits von Wislicenus beschrieben) wurde aus dem Brombuttersäure-Aethylester hergestellt. Sie krystallisirt aus wässrigen Lösungen in vierseitigen rhombischen Prismen, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei $111^\circ,5$ und zersetzt sich gegen 160° in CO_2 und Buttersäure. Dieser Zersetzungs Vorgang berechtigte die Spaltung des α Isopyroweinsäure-Aethylesters in isocaproensaures Aethyl und CO_2 zu erwarten. Der Versuch hat zwar diese Vermuthung nicht gerechtfertigt, dafür aber nicht minder interessante Resultate geliefert. Es hat sich nämlich erwiesen, dass die Zersetzung, wenigstens zum Theil gemäss der Gleichung:



verläuft, denn es gelang das Auftreten von Acetaldehyd, buttersaurem Aethyl, Buttersäure, CO_2 und H_2O unter den Zersetzungsprodukten zu constatiren. Die α Isopyroweinsäure ist so unbeständig, dass sogar beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung, besonders in Gegenwart von ClH , eine theilweise Zersetzung stattfindet. β Isopyroweinsäure

$\text{CH}_3 \cdot \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{CH} \text{COOH} \end{matrix}$, aus der Bromisobuttersäure dargestellt, kry-

stallisirt in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist leicht, jedoch schwerer, als die übrigen Isomeren, in Wasser löslich, sublimirt gegen 120° in weissen Nadeln und beginnt bei 170° , unter Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure, zu schmelzen. Oxydirende Substanzen greifen dieselbe nur wenig an, so dass sie, ohne zersetzt zu werden, mit schwacher NO_3H gekocht, oder gar zur Trockne eingedampft werden kann. Ein Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Schwefelsäure übt auf sie beinahe keine Einwirkung aus; selbst wenn man das Oxydationsge-

nisch durch Digeriren sehr concentrirt hat, wird nur äusserst wenig CO_2 entwickelt und geht etwas Isobuttersäure über.

Normale Pyroweinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wurde aus dem Trimethylenbromür erhalten. Sie krystallisirt in grossen, durchsichtigen, flachen Prismen, die bei $97^{\circ},5$ schmelzen. Bei der Destillation ging sie grössten Theils bei 215° über und lieferte dabei ein weisses krystallinisches Destillat, welches bei 82° schmolz. Ein angestelltes vergleichendes Studium dieser Säure mit den von Dittmar durch Reduction der Glutansäure hergestellten hat gezeigt, dass dieselben, was ihre und ihrer Salze Eigenschaften anbetrifft, vollkommen identisch sind. Eine jetzt nicht erklärbare Verschiedenheit weisen die Säuren in den Siedepunkten auf, während nämlich die synthetische bei 215° siedet, geht die Säure von Dittmar bei 302° über. Auffallend ist auch der Umstand, dass nach jedesmaliger Destillation der Dittmar'schen Säure eine Erniedrigung des Siedepunkts und des Schmelzpunkts beobachtet und in dem Destillate Feuchtigkeit wahrgenommen wird. Löst man aber die überdestillirte Säure in Wasser auf und lässt sie auskrystallisiren, so zeigt dieselbe ihren ursprünglichen Schmelzpunkt. Weist nicht dieser Umstand vielleicht auf die Bildung eines Anhydrids hin? Bei dieser Gelegenheit macht Hr. Markownikoff auf die Existenz einiger Thatsachen aufmerksam, aus welchen hervorgeht, dass nur in den Fällen leichter Austritt von Wasser oder Haloidwasserstoff, aus den Moleculen stattfindet, wo die Arhydrogruppe aus unmittelbar benachbarten Kohlenatomen entstehen kann. Zum Schluss will ich endlich noch der ausgesprochenen Ansicht des Autors, bezüglich der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Structur gedenken. Er ist nämlich der Meinung, dass die Schmelztemperatur eines Isomeren in dem Masse erhöht wird, als die Structur desselben von der normalen abweicht.

2) Für Hrn. W. Markownikoff „über normale Oxypyroweinsäure und die Isomerien unter den Pyrocitronensäuren.“ Die normale Oxypyroweinsäure (Glutansäure) ist äusserst leicht in Wasser löslich, schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, schmilzt bei $72-73^{\circ}$ und erstarrt nach dem Erkalten, selbst nach Monaten nicht wieder. Die Säure scheint, wenigstens mit einigen Metallen, zwei Reihen neutraler Salze, von denen die eine leicht, die andere schwer löslich ist, zu bilden. So erhält sich z. B. das Zink- und Magniumsalz. Beim Erhitzen einer schwachen wässerigen Lösung der Glutansäure mit einigen Tropfen concentrirter $\text{SO}_4 \text{H}_2$ bis 180° geht sie nicht in die correspondirende ungesättigte Säure über, sondern bleibt unverändert. Für sich erbitzt, wird sie gleichfalls nur wenig zersetzt. Möglicher Weise geht sie dabei in das Anhydrid über. Am Ende dieser Abhandlung stellt Hr. Markownikoff einige Betrachtungen über die Isomerie unter den Pyrocitronensäuren, welche ihn zu dem

Schlusse führen, die Mesaconsäure sei ein Polymeres der Citraconsäure und die Citramal- identisch mit der Mesamalsäure, an. —

3) Für Hrn. W. Markownikoff „über das Vorfinden von Aceton im Harn der Diabetiker.“ Dem schon früher über diesen Gegenstand Ausgesagten fügt der Autor Resultate von neuen Untersuchungen des Harns eines andern Kranken bei. Diesmal wurden Aceton und Alkohol verhältnismässig in bei weitem grösserer Menge aufgefunden. Der Autor bestreitet die Ansicht von Ruprecht, welcher behauptet, dass Aceton und Alkohol nicht fertig im Harn vorhanden sind, sondern erst bei der Destillation der in dem Harn enthaltenen Aethylfacetsäure entstehen. Wäre nämlich diese Voraussetzung richtig, so müssten Aceton und Alkohol in äquivalenten Mengen erhalten werden, was aber nicht der Fall ist. Alsdann ist es bekannt, dass die Aethylfacetsäure beim Erwärmen einer alkalischen Lösung zersetzt wird. Hr. Markownikoff hat aber stets nur angesäuerten Harn rectificirt. Nach der Meinung desselben verdankt Aceton sein Entstehen in dem Organismus des Kranken einer durch besondere Fermente hervorgerufenen Gährung.

4) für Hrn. Linderose „über einige Bestandtheile von *Adonis Vernalis*.“ In den Blättern dieser Pflanze ist nach den Untersuchungen des Autors Aconitsäure enthalten.

5) für Fr. J. Lermontoff „über die Darstellung des normalen Propylenbromürs.“ Fr. Lermontoff hat sich überzeugt, dass die von Reboul und Koeser vorgeschlagenen Darstellungsweisen von Trimethylenbromid bei weitem nicht so ergiebig sind, als die genannten Chemiker angeben. Als die beste hat sich folgende Darstellungsmethode ergeben. Man sättigt Bromallyl bei -10° bis -15° mit trockenem Br_2 und erwärmt alsdann das Gemisch 24 Stunden lang in zugeschmolzenen Gefässen bei $165-170^{\circ}$. Wiederholt man diese Operation, so erhält man beinahe absolut reines Trimethylenbromür.

Hr. M. Lwow theilt mit, dass Hrn. O. Miller Isodibromanthracen $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br}_2$ bei der Reduction von Dibromanthrachinon, welches aus Tetrabromanthracen erhalten wurde, hergestellt hat. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, parallelogrammartigen Blättchen; ist schwer in Alkohol, leichter in heissem Benzol löslich und schmilzt bei 190° . Durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{N O}_3\text{H}$ liefert es das ursprüngliche Dibromanthrachinon.

Hr. Sabanejeff giebt, wie Hr. M. Lwow berichtet, eine Darstellungsweise des Acetylenbibromürs, welche auf der Einwirkung von Zn auf das Tetrabromacetylen bei Gegenwart von Alkohol (ohne Alkohol findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction statt), beruht. Die Einwirkung verläuft sehr energisch, weshalb Abkühlung nothwendig ist. Die Ausbeute beträgt 68 pCt. der theoretischen Menge. Das Bibromür ist ein ziemlich bewegliches, grösstentheils zwi-

sehen 106—109 übergelendes Liquidum von einem charakteristischen, an Chloroform erinnernden Geruch. Alkoholische Kalilauge wirkt auf dasselbe unter Abscheidung des selbstentzündlichen Bromacetylena zersetzend ein. Derselbe Chemiker hat durch Einwirkung von BrH auf Aconitsäure die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{HBr}$ erhalten und ist jetzt mit der Untersuchung der Säure, welche er aus dieser Substanz mittelst Ag_2O hergestellt hat, beschäftigt.

Hr. Beilstein theilt mit, Hr. Wilschinsky habe krystallinisches Betulin durch wiederholtes Behandeln des rohen (aus der Birkenrinde durch Alkohol extrahirten) mit Chloroform und durch Krystallisation desselben aus Alkohol erhalten. Es schmilzt bei 247° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}$. Eine andere Reindarstellung beruht auf der Behandlung der rohen alkoholischen Lösung mit weingeistigem Kali, wodurch die nichtkrystallinischen Harze verseift werden, während das Betulin unangegriffen bleibt. Bei der trocknen Destillation des Betulins wird eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. Beilstein berichtet über die von Hrn. Tawildarow unternommene Untersuchung des Butyrons. Bei der Destillation des buttersauren Kalks (Siedepunkt der Buttersäure $163\text{--}165^\circ$) wurde beinahe ausschliesslich Butyron ($143\text{--}145^\circ$) und nur sehr wenig niedriger (von 85° an) und höher siedende Produkte erhalten. Unter dem Einflusse von PCl_5 liefert das Butyron $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (Siedepunkt 181°) und $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}$ (Siedepunkt 141°), während P_2O_5 es in eine Flüssigkeit von nichtconstantem Siedepunkt verwandelt. Die zwischen $200\text{--}250^\circ$ aufgefangene Portion hat die Zusammensetzung C_7H_{12} und besteht wahrscheinlich aus Polymeren. Die Condensationsexperimente mit Butyron werden fortgesetzt.

Hr. S. Bogusky theilt über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen mit. Eine ganze Reihe von Experimenten, welche mit kararischem Marmor und verschiedenen concentrirter Salzsäure vollführt wurden, führt zu dem Schlusse, dass die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung proportional der Concentration der Säure ist.

Hr. W. Alexejeff hat gefunden, dass die Löslichkeit von Amylalkohol, Butylalkohol und Essigäther in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Der Grund dieser Erscheinung beruht, nach der Ansicht des Autors, auf der Eigenschaft dieser Flüssigkeiten unbeständige Hydrate zu bilden. Phenol, dessen Hydrate beständig sind, wird mit zunehmender Temperatur in grösseren Quantitäten vom Wasser aufgenommen. Die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol, Aether, Butylalkohol und Essigäther nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Dies weist, nach der Meinung des Hrn. Alexejeff darauf hin, dass die Lösungen von Wasser in besagten Substanzen

entweder keine Hydrate enthalten, oder dass letztere unter diesen Bedingungen beständig sind.

Hr. N. Menschutkin verliest für Hrn. C. O. Cech eine Mittheilung „über das Trichloralcyanid“ (diese Berichte IX, 1020) und für Hrn. C. O. Cech und P. Schwebel eine Abhandlung „über die Darstellung der Dichloressigsäure aus Chloralhydrat.“

380. A. Henninger, aus Paris, 10. October 1878.

Akademie, Sitzung vom 24. Juli.

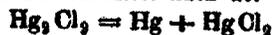
Hr. A. Wurtz beschreibt das krystallisirte Polymerisationsprodukt des Aldols unter dem Namen Paralol; ich habe diesen Körper schon früher (diese Berichte VII, 736) besprochen und will hier nur hinzufügen, dass seine Krystalle dem triklinischen Systeme angehören;

$\infty P' : \infty P = 99^{\circ} 45'$; $OP : \infty P' = 88^{\circ} 25'$; $OP : \infty P = 100^{\circ} 50'$.
Sie fangen gegen 80° an zu erweichen und sind bei 90° vollkommen geschmolzen.

Hr. A. Gautier legt der Akademie seine Arbeit über die Dissociation der Bicarbonate des Natriums und Kaliums vor.

Akademie, Sitzung vom 31. Juli.

Hr. H. Debray kommt auf die Dissociationsfrage des Calomels zurück und erkennt, dass die früher von ihm beobachtete Thatsache wonach ein Goldblatt sich im Calomeldampfe nicht amalgamirt, nicht gegen die Dissociation des Calomels nach der Gleichung



spricht. In der That nimmt bei 440° ein Goldblatt im Quecksilberdampfe keine Spur Quecksilber auf; umso mehr kann keine Amalgamation des Goldes im Calomeldampf eintreten, wo der Quecksilberdampf, im Falle das Metall sich im freien Zustande darin befindet, nur unter dem Drucke einer halben Atmosphäre steht.

Der Versuch von Erlenmeyer ist dagegen ebenfalls nicht zu Gunsten der Dissociation des Calomels beweisend. Bei 440° greift nämlich das Calomel stark das Glas an unter Bildung von Alkalichloriden und freiem Quecksilber.

Hr. Debray hat daher den Versuch Erlenmeyer's abgeändert und Glasgefäße vollkommen ausgeschlossen. Er verflüchtigte Calomel bei 440° in einem Plattingefäße und tauchte in den Dampf ein U-förmiges Rohr von vergoldetem Silber, welches durch einen Wasserstrom kalt gehalten wurde. Nach einigen Augenblicken fand sich auf dem Rohre ein grünlicher Absatz aus Calomel und sehr fein vertheiltem Quecksilber bestehend.

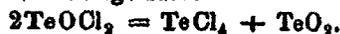
Das Calomel erleidet daher bei seiner Verflüchtigung Dissociation, da aber die Menge des freien Quecksilbers nur gering ist, so ist man nach Hrn. Debray durchaus nicht berechtigt, die Dissociation als vollständig zu betrachten, mit anderen Worten, anstatt die niedrige Dampfdichte des Calomels durch Dissociation zu erklären, zählt Hr. Debray dieselbe nach wie vor zu den sogenannten abnormen Dampfdichten.

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille haben die Zusammendrückbarkeit und die Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe des Chlorsiliciums, des Kohlenstofftetrachlorids und Phosphortrichlorids bestimmt.

Bei 100° und selbst noch bei 180° nimmt das Volumen dieser Dämpfe mit steigendem Druck rascher ab, als es das Mariotte'sche Gesetz erfordern würde. Die mittleren Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe sind ebenfalls stärker als der der Luft; folgende Werthe wurden gefunden.

	Mittlere Ausdehnungscoefficienten.	
	Zwischen 100 und 125°.	Zwischen 125 und 180°.
SiCl ₄	0.00449	0.00399
CCl ₄	0.00470	0.00414
PCl ₃	0.00489	0.00417.

Hr. A. Ditte beschreibt Verbindungen der tellurigen Säure mit Salzsäure. Amorphe oder krystallisirte tellurige Säure nimmt Salzsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf; wenn man abkühlt und zuletzt die Temperatur auf -10° erniedrigt, so erhält man eine hellbraune Masse von der Formel TeO₂, 3HCl, welche nicht weiter Salzsäure aufzunehmen vermag, dagegen bei gelinder Wärme ein Molekül Säure abgibt und sich in TeO₂, 2HCl verwandelt. Stärker erhitzt verliert letztere Verbindung Wasser und schmilzt gegen 110° zu einer braunen Flüssigkeit, deren Farbe mit steigender Temperatur immer dunkler wird; gleichzeitig verflüchtigt sich mehr und mehr Wasser. Gegen 300° ist die Reaction vollendet und der fast schwarze Rückstand besteht aus Telluroxychlorid TeOCl₂. Bei noch höherer Temperatur beginnt das Oxychlorid zu sieden und zerfällt in Tetrachlorür TeCl₄ und tellurige Säure



Hr. A. Carnot beschreibt ein Doppelhyposulfit von Kalium und Wismuth (siehe meine letzte Correspondenz).

Hr. J. de Montgolfier hat die verschiedenen Borneole in Bezug auf ihr Rotationsvermögen untersucht. Bekanntlich differiren die veröffentlichten Resultate sehr ($\alpha^D = 2^\circ 38'$ bis 37°), und man weiss, dass man bei einer und derselben Bereitungsweise, unter scheinbar gleichen Umständen Produkte von wechselndem Rotationsvermögen erhält. Bei der Bereitung des Borneols durch Einwirkung von Natrium auf Campher,

Nitroglycerin einzutauchen. Hr. Sobrero glaubt, dass die Stücke dabei ihr dreihundertfaches Gewicht an Nitroglycerin aufsaugen, d. h. einen Dynamit mit 75pCt. wirksamer Substanz liefern.

Hr. Durin hat in einer vorhergehenden Mittheilung gezeigt, (siehe meine letzte Correspondenz), dass Zucker durch ein besonderes Ferment in Cellulose verwandelt werden kann; ein ähnliches Ferment existirt nach ihm in den Pflanzen und bedingt daselbst die Bildung der Cellulose. Hr. Durin findet den Beweis in folgenden Thatsachen. 1) Zucker kann durch Zusatz frischer Rappskörner in cellulose Gährung versetzt worden, 2) im Protoplasma der Pflanzen scheint eine schleimige Cellulose ähnlich derjenigen, welche sich bei der Cellulosegährung *in vitro* bildet, zu existiren, 3) die Bildung der Cellulose in den Pflanzen entspricht einem Verschwinden von Zucker und umgekehrt vermehrt sich der Zucker in Organen der Pflanzen bei dem Stillstande gewisser Vegetationsfunctionen.

Akademie, Sitzung vom 7. August.

Hr. A. Houzeau wendet das von ihm früher beschriebene Verfahren der volumetrischen Kohlensäurebestimmung (diese Ber. VI, 568) zur Analyse der verschiedenen Wasser an. Hr. A. Carnot berichtet über den Nachweis und die Bestimmungsmethode des Kalis, welche er auf die geringe Löslichkeit des Doppelhyposulfits von Kalium und Wiamuth gegründet hat (siehe meine letzte Correspondenz.)

Hr. L. Calderon hat das Rotationsvermögen des Rohrzuckers für die gelbe Natriumlinie und für das mittlere Gelb von Biot bestimmt

$$[\alpha]^D = 67^{\circ} 9'$$

$$[\alpha]^G = 73^{\circ} 12'$$

Hr. J. Coquillon schlägt vor bei den eudiometrischen Analysen der Praxis die Platinelectroden durch eine Spirale aus Palladium zu ersetzen, welche man durch den electricischen Strom zum Glühen bringt. Während der electricische Funken fast immer Explosion erzeugt, bewirkt der glühende Palladiumdraht eine allmälige Vereinigung. Der Versuch ist daher vollkommen gefahrlos und dadurch praktischer.

Akademie, Sitzung vom 14. August.

Hr. Berthelot hat die Bildung des Propylaldehyds thermisch studirt und Resultate erhalten, welche nur wenig von den für Aceton geltenden differiren. Es folgt hieraus, dass die Umwandlung eines Aldehyds in das isomere Keton eine nur geringe Wärmemenge entwickeln würde; ferner, dass die Bildung isomerer Körper von derselben Funktion von den Elementen aus fast identische Wärmemengen freimacht.

Hr. Berthelot hat ferner den Uebergang des hydroschweflig-

sauren Natriums in schwefligsaures durch freien Sauerstoff thermisch untersucht.

$8\text{O}_2, \text{H}_2$ (gelöst) + O (gasförmig) = $8\text{O}_2, \text{H}_2$ (gelöst)
entwickelt + 68 Cal. - α (α ist die unbekannte Differenz zwischen der Neutralisationswärme der hydroschwefligen und der schwefligen Säure durch Natron; die Zahl liegt jedenfalls zwischen 0 und 6 Cal.)

Die Zahl 68 Cal nähert sich der Oxydationswärme der schwefligen Säure zu Schwefelsäure (64,80 Cal.), während die Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff zu der ersten Oxydationsstufe eine 4mal kleinere Wärmemenge freimacht (17,4 - α).

Hr. A. Ditte hat die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf tellurige Säure untersucht und Verbindungen erhalten, welche den oben beschriebenen Chlorhydraten vollkommen entsprechen.

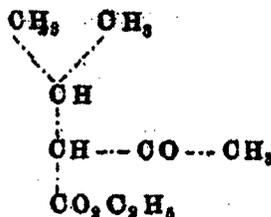
$\text{TeO}_2, 3\text{HBr}$ braunschwarze Blätter, bei gelinder Wärme Bromwasserstoff verlierend und sich in $\text{TeO}_2, 2\text{HBr}$ verwandelnd. Letztere Substanz fängt gegen 70° an Wasser abzugeben und verwandelt sich bei steigender Hitze in Telluroxybromid TeOBr_2 , welches seinerseits bei noch höherer Temperatur (über 300° in Tellurtetrabromid TeBr_4 und tellurige Säure zerfällt.

Fluorwasserstoffsäure wird von telluriger Säure mit Leichtigkeit aufgenommen; das Studium der Reaction wurde nicht weiter verfolgt.

Jodwasserstoff wirkte auf tellurige Säure unter starker Wärmeentwicklung ein und liefert Wasser und Jodtellur; trägt man dafür Sorge auf -15° abzukühlen, so bildet sich wohl eine directe Verbindung der beiden Körper, aber die Masse ballt zusammen und die Absorption des Jodwasserstoffgases verlangsamt sich bald.

Hr. E. Jacquemin hat früher gezeigt, dass unterchlorigsaures Natrium in Lösungen, die gleichzeitig geringe Mengen Anilin und Phenol enthalten eine blaue bleibende Färbung hervorruft; er hat den blauen Körper Erythrophensäure genannt. Nun hat Hr. Jacquemin jetzt beobachtet, dass alkoholische Lösungen reinen Anilins mit Hypochloriten nicht wie die wässrigen Lösungen eine violette rasch verschwindende Färbung, sondern eine gelbe Färbung geben, welche bald in grün, bald in bleibendes blaugrün übergeht. Wenn diese Färbung als solche mit der Erythrophensäure verwechselt werden kann, so verschwindet jeder Zweifel durch Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium. Erythrophensäure wird nämlich dadurch in gelb verwandelt, während die blaugrüne durch Anilin allein erzeugte Farbe in Roth (Rhodein) und sodann erst in Gelb übergeht.

Hr. E. Demarçay beschreibt zwei Derivate des Acetvaleriansäureäther:



den er durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Natriumacetessigsäureäther bereitet hat. Dieser Aether siedet bei 200—202° unter 758 Mm.; er färbt Eisenchlorid blass rothviolett.

Brom reagirt heftig auf den Aether und die Einwirkung muss durch Abkühlen gemässigt werden. Werden gleiche Moleküle beider Substanzen angewendet und das Produkt mit alkoholischem Kali versetzt, so erhält man einen in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln krystallisirenden Körper, der bei 121—123° schmilzt und gegen 260° unter geringer Zersetzung siedet. Er ist saurer Natur und besitzt die Zusammensetzung der Angelikasäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$; seinem hohen Siedepunkte nach zu urtheilen scheint er das Anhydrid einer Säure zu sein.

Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetvaleriansäureäther einwirken und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali, so resultirt eine krystallisirte Säure, welche schwer zu reinigen ist. Sie schmilzt bei 184° und kocht unter starker Zersetzung bei 270—280°, das Destillat ist öliger Natur und regenerirt bei Berührung mit Wasser die ursprüngliche Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure nähert sich der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$.

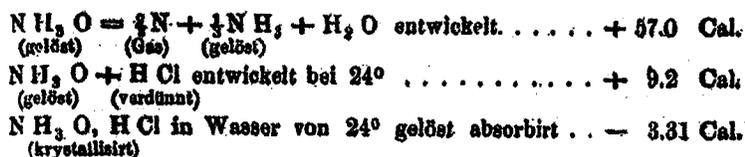
Hr. Demarçay setzt das Studium dieser Säure fort.

Akademie, Sitzung vom 21. August.

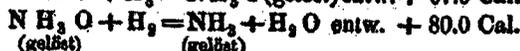
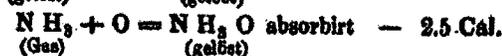
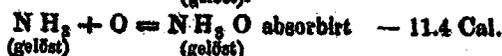
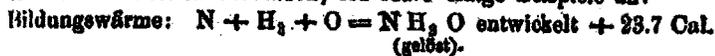
Hr. Berthelot hat die chemische Constitution des Hydroxylamins bestimmt, und besonders die bei der Zersetzung durch Kali frei werdende Wärmemenge ermittelt. Wie schon Lossen gefunden, geht diese Zersetzung nach der Gleichung



vor sich, als Nebenprodukt entwickelten sich geringe Mengen Stickoxydul. Die Reaction ist hinreichend rasch genug um zu calorimetrischen Versuchen verwerthet werden zu können, denn nach einigen Minuten sind ungefähr $\frac{1}{2}$ des Hydroxylamins zersetzt. Hr. Berthelot hat die entwickelten Gase direct in dem Calorimeter aufgefangen und aus ihrem Volumen die Menge des zersetzten Hydroxylamins berechnet:



Aus diesen Zahlen lassen sich die Wärmetönungen einer grossen Anzahl Reactionen berechnen; ich führe einige Beispiele an:



Ammoniak setzt das Hydroxylamin aus seinen Salzen in Freiheit; ein Ueberschuss zerstört es nur langsam. Hydroxylamin scheint flüchtig zu sein, denn zersetzt man trockenes Hydroxylaminchlorhydrat durch gasförmiges Ammoniak, so enthält das überschüssige Gas einige Procente Hydroxylamindampf.

Hr. Berthelot sucht endlich aus den erhaltenen thermischen Resultaten die Constitution des Hydroxylamins abzuleiten. Es erscheint ihm nicht als wahrscheinlich, dass das Hydroxylamin wirklich eine Hydroxylgruppe enthält, denn während die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, d. h. die Umwandlung eines Wasserstoffatoms in die Hydroxylgruppe von beträchtlicher Wärmeentwicklung (42 Cal. für Sumpfgas) begleitet ist, absorbiert die Oxydation des Ammoniaks zu Hydroxylamin Wärme (2.5 Cal.). Hr. Berthelot glaubt, dass das Hydroxylamin einen besonderen Typus bildet und, wenn man es mit einer Körperklasse vergleichen will, eher den Oxyden der Phosphine an die Seite gesetzt werden könne.

Die HH. Champion und Pellet haben ihre Untersuchungen über die Aequivalenz der Alkalien und alkalischen Erden in Aschen (siehe diese Berichte VIII, 981) fortgesetzt und zeigen, dass ähnliche Verhältnisse bei der Asche der verschiedenen Tabacksorten und bei den Aschen der Thierstoffe (Fleisch, Eier, Knochen) existiren.

Die in den Früchten des Blasenstrauchs (*Coletea arborescens*) eingeschlossenen Gase sind nach Analysen der HH. C. Saintpierre und L. Magnien sehr arm an Sauerstoff und enthalten 0.50 bis 2.22 pCt. Kohlensäure. Die Früchte verbrauchen, sowohl während des Tags als in der Dunkelheit, Sauerstoff und athmen Kohlensäure aus, jedoch in grösserer Menge, als den verschwundenen Mengen Sauerstoff entsprechen würde.

In der Akademie-Sitzung vom 28. August legt Hr. S. de Luca eine Abhandlung über die Gährung der Früchte, Blüten und Blätter in geschlossener Atmosphäre vor; er bestätigt die von Pasteur, Bellamy und Lechartier erhaltenen Resultate.

Akademie, Sitzung vom 4. September.

Hr. Houzeau theilt der Akademie mit, dass der Ammoniakgehalt der Brunnenwässer beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen rasch verschwindet und dass das Licht das Phänomen sehr beschleunigt.

In Folge der Arbeit des Hrn. Gautier über die Dissociation der Bicarbonate des Kaliums und Natriums, macht Hr. Urbain die Bemerkung, dass diese Salze selbst bei 100° keine Zersetzung erleiden, wenn man sie mit Zucker, Gummi, Albuminlösung versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gepulvert hat. Nach ihm kam daher das getrocknete und gepulverte Blutplasma auf 100° erhitzen werden, ohne dass die geringe Menge Natriumbicarbonat, welche dasselbe enthält, sich zersetzt. In der Akademie-Sitzung vom 11. September kam nichts Chemisches zur Sprache.

381. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 25—28.)

Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Mai 1876.

W. Kuhlow. Eisen als Basis moderner Industrie in England und Amerika.

Sauvage. Gewinnung und Aufbereitung des Anthracites in Pennsylvanien.

Crampton's rotirender Puddelofen.

Turley. Der Grubenbruch in Fahlun.

W. Kuhlow. Special-Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South-Kensington-Museum in London in Bezug auf Geologie, Mineralogie und Krystallographie.

Darstellung von Weiss-eisen aus Luxemburger Minette.

Thum. Die Schaffner'sche Zinkprobe.

Haiter. Geognostische Beobachtungen.

Günther. Einrichtung zur Entdeckung und Unschädlichmachung der schlagenden Wetter in Bergwerken.

Noth. Ueber die beschränkte Anwendung und die Gebrechen der Erdbohrverfahren von Beaumont mit Diamanten und von Mather und Platt mittelst Bandseilen.

Locoq de Boisbaudran. Die Gewinnung des Galliums aus seinen Erzen.

Notizen. Larkin's Werkzeugstahl. Millig's Eisenreductions-ofen mit Kreuzstromprincip. Production in Fahlun. Pack, Analyse von Zink und Zinkstaub aus Missouri. Troost und Hautefeuille, Wasserstoff im Spiegel-eisen.

Kern. Chrom-eisen und einige andere Legirungen. Gasöfen von Bicheroux.

- Rothwell, Kohlenproduction in den Vereinigten Staaten. Schlackenwolle. v. Ehrenwerth, Principien für die Wahl der Hochofen-Zustellungsmaterialien. Fischer, Untersuchung von Rauchgasen. Phosphorbronze für Ventilringe. Thau, Spiegeleisen. Kuzlands Production. Gichtrauch aus den Hochofen von Longwy. Sherman's Process zur Reinigung des Roheisens. Ueber den Werth der bisher angestellten Berechnungen in Betreff der Entwicklung und Verwendung von Wärme in Hochofen. Seeland, der Hüttenberger Erzberg Manganeisenerz. Terrell, magnetisches Platin.
- Besprechungen. Bergwerks- und Hüttenkarte des Westphälischen Oberbergamts-Besirks. v. Kerpely, die Anlage und Einrichtung von Eisenhütten. Technische und gewerbliche Mittheilungen des Magdeburger Vereins für Dampfkeesselbetrieb. v. Mansfeld, über den Braunkohlenbergbau in Böhmen. List, chemisch-technische Studien auf der Wiener Ausstellung.
- Inhaltsangaben. Bulletin de la société de l'industrie minière. Annales des mines. Neues Jahrbuch für Mineralogie von Leonhardt und Geinitz.
- Jahrgang 1876. (No. 29—32.)
- Haller. Geognostische Betrachtungen.
- Stöckmann. Ueber die Zusammensetzung des Puddelstahl-Roheisens.
- Turley. Die Eisenerze des Bergreviers Norberg in Schweden.
- Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat Juni 1876.
- Sauvage. Gewinnung und Aufbereitung von Anthrazit in Pennsylvania.
- v. Kerpely. Untersuchung von ungarischen Eisenerzen und Eisenhüttenproducten.
- Blake. Gewinnung des Gediegen-Kupfers am Obersee.
- Olcott. Der Hunt- und Douglas-Kupferhüttenprocess.
- Noth. Ueber die beschränkte Anwendung der Erdbehrverfahren von Beaumont mit Diamanten und von Mather und Platt mit Bandschleifen.
- Mayer. Die Luft-Compressions-Anlage am Jacobschachte in Polnisch Ostrau.
- Nickel aus neuseeländischen Erzen.
- Sweet's Gasschweißofen.
- Notizen. Grubenbrand zu Froese im Anhaltischen. Grubenbrand in Gallien. Explosion bei Carlington. Wetterexplosion auf der Steinkohlengrube bei Spittal in Lothringen. Polytechnicum in Aachen. Kupferhütte zu Ducktown. Metall- und Kohlenproduction der Vereinigten Staaten und der Welt. Dumas, über die Natur der Pflöbersteine für Gold- und Silberproben. Ein Grubenunfall eigener Art. Anthracithofofen. Kbern, über Rauch und Rauchverbrennung. Middleton's zweifelhafte Puddelofen. Lecoq de Boisbaudran, Fällung des Kobalts durch Zink. Crosby's Goldamalgamator. Heyl's Anti-Fouling-Composition. Cornwall, Löhrohrprobe auf Blei und Wismuth. Sattmann, Gasfang für Hochofenhofofen mit enger Gicht.
- Referate. Oester. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
- Besprechungen. Die Einrichtungen zum Besten der Arbeiter auf den Bergwerken Preussens. A. Frantz, Deutschlands, namentlich Oberschlesiens Steinkohle in Concurrenz mit der englischen.
- Inhaltsangaben. Mothes' Illustriertes Baulexicon. Prager Blätter für Industrie und Gewerbe. Zeitschrift des berg- und hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnten. Ackerman, on the State of the Iron Manufacture in Sweden at the Beginning of 1876.

Berichtigungen.

Heft 9, Seite 996, Zelle 12	v. u. lies:	„Häromasäck“	statt „Häromsrek“.
- 995,	- 15 v. u. lies:	„Torjaer“	statt „Porjder“.
- 13, - 1109,	- 16 v. o. lies:	„gelangt, ist seitjeher“	statt „gelangt ist, seitjeher“.
-	- 27 v. o. lies:	„Silicium“	statt „Silicinum“.
-	- 28 v. o. lies:	„Breunlin“	statt „Brennin“.
-	- 28 v. o. lies:	„Boeckmann“	statt „Bokmann“.
-	- 25 v. o. lies:	„Stoekel“	statt „Stokel“.
- 1110,	- 18 v. o. lies:	„Jodlösung“	statt „Jodlösungen“.
-	- 27 v. o. lies:	„nun“	statt „nur“.
-	- 1 v. u. lies:	„Wagners Jahresbericht“	statt „Jahresberichte“.
- 1111,	- 8 v. o. lies:	„früherer“	statt „früheren“.
- 1112,	- 15 v. o. lies:	„und“	statt „um“.
-	- 18 v. o. lies:	„blauen Ultramarins gehören“	statt „blauen Ultramarins, gehören.“
-	- 84 v. o. lies:	„Fällungsmittel“	statt „Füllangsmittel“.
-	- 2 v. u. lies:	„Ultramarins“	statt „Ultramariums“.
- 1118,	- 17 v. o. lies:	„Grün“	statt „Grüne“.
-	- 6 v. u. lies:	„Schwefelnatrium“	statt „Schwefelsäure“.
- 1114,	- 11 v. o. lies:	„welche für das“	statt „welche das“.
-	- 81 v. o. lies:	„verdunkt“	statt „entdeckt“.
- 1115,	- 7 v. o. lies:	„Aluminium“	statt „Aluminum“.
- 14, - 1189,	- 17 v. u. lies:	„Rost“	statt „Roch“.
- 1911,	- 29 v. o. lies:	„C ₃ H ₇ “	statt „C ₃ H ₄ “.
- 1912,	- 13 u. 14 v. u. lies:	Dimethyläthylensäure (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)	COOH“
		statt „Dimethylensäure	(CH ₃)(C ₂ H ₅)COOH“.
- 1918,	- 18 v. o. lies:	„Thees“	statt „Theing“.
-	- 18 v. o. nach „5.66 pCt.“	lies:	„während die des Theins zunimmt (2.08 pCt. bis 2.44 pCt.)“.
- 1917,	- 5 v. o. lies:	„Gerlich“	statt „Ehrlich“.

Nächste Sitzung: Montag, 23. October.

Sitzung vom 23. October 1876.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zur Aufnahme als ausserordentliches Mitglied hat sich gemeldet:
Hr. Dr. Fr. Frerichs, Göttingen, Jüdenstrasse 3a, vorgeschlagen von den HH. C. Liebermann u. C. Scheibler.

Mittheilungen.

382. J. J. van Renesse: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf die beiden isomeren Orthonitrometabrombenzoesäuren.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die letzten Untersuchungen V. v. Richter's¹⁾ über die Einwirkung von KCN auf die Halogennitrobenzole, besonders seine elegante Erklärung des Entstehens der auf diesem Wege synthetisch gebildeten aromatischen Säuren, veranlaeste mich, die nämliche Reaction für die genannten Nitrobrombenzoesäuren zu studiren. v. Richter's Hypothese gemäss kann der eine dieser Körper nicht mit KCN in Reaction treten, während die andere Verbindung die Bildung von Isophthalsäure bedingt.

Eine vorläufige Prüfung hat mich gelehrt, dass in alkoholischer Lösung Cyankalium auf beide Bromnitroprodukte reagirt, aber bei verschiedenen Temperaturen. Die sogenannte β -Verbindung reagirt bei viel niedrigerer Temperatur als die α -Säure.

Ich habe die Einwirkung für beide Körper allein durch das Auftreten einer reichlichen Menge Ammoniumcarbonat und salpetriger Säure constatirt.

Diese Untersuchungen setze ich fort und hoffe bald über die Produkte der Einwirkung berichten zu können.

Wageningen, im September 1876.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1418.

383. J. J. van Renssæ: Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf Benzyljodid.

(Eingegangen am 30. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In seinem Werke „La série grasse et la série aromatique“ berichtet Hr. M. R. Engel:

„Une expérience inédite de Meyer (communiquée par M. Tscherniak) nous montre encore l'influence qu'exerce le groupe C_6H_5 sur les fonctions grasses des chaînes latérales. On sait que Meyer a obtenu le nitrothane en traitant l'iodure d'éthyle par l'azotite d'argent. En traitant de même l'iodure de benzyle on devrait obtenir un dérivé nitré dans lequel le groupe AsO_2 se trouverait dans la chaîne latérale d'après l'équation:



Or l'expérience ne confirme pas cette manière de voir.

La chaîne latérale est oxydée en partie, et il se forme de la nitrobenzine.“

Ueber denselben Gegenstand habe ich im Juni vergangenen Jahres im „Maandblad voor Natuurwetenschappen“ berichtet. Ich beabsichtigte durch Meyer's Reaction das vierte Nitrotoluol zu erhalten; bekam aber leider negative Resultate. Zu dem Zwecke brachte ich in einen Kolben mit aufsteigendem Kühler allmählig Benzyljodid (15 Gr.) mit einem geringen Ueberschusse von Silbernitrit, unter Vermeidung zu starker Reaction, zusammen. Sobald die Verbindungen auf einander einwirken, füllt sich der Apparat mit rothen Dämpfen von NO_2 . Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolben noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit Aether angeschüttelt. Die rothen Dämpfe, welche im Beglänze auftraten, sind secundärer Bildung; es entsteht nämlich NO , welches sich durch den Sauerstoff der im Apparate vorhandenen Luft zu NO_2 oxydirt. Dieser Vorgang spricht für die Schreibweise der salpetrigen Säure:



Der nach Abspaltung von NO frei werdende Sauerstoff wirkt oxydirend, was der sich in grosser Menge bildende Benzaldehyd beweist; natürlich habe ich auch Benzoesäure nachweisen können.

Das Auftreten von Nitrobenzol habe ich nicht beobachten können; auch ist die Bildung desselben nicht wohl in Einklang zu bringen mit NO als Abspaltungsprodukt. Neben der Benzoesäure scheint sich noch eine andere Säure zu bilden, da das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestillirt und nach Entfernung des Bittermandelöls eine wässrige, stark sauer reagirende Flüssigkeit lieferte, in der Kalkwasser eine dunkelgelbe Färbung hervorrief.

Nach dem Verdampfen und Krystallisirenlassen blieb das charakteristische Calciumbenzoat zurück, neben einem in gelben Drusen krystallisirten Calciumsalze, dessen Natur ich seiner geringen Menge wegen nicht bestimmen konnte.

Wageningen, im September 1876.

384. M. Barth: Ueber die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat.

(Eingegangen am 29. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

E. Sell und Salzmann haben bereits früher¹⁾ Resultate über die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat veröffentlicht. Die Schilderung aber, die von dem Verlaufe der Reaction gemacht wurde, sowie die dabei entstandenen Produkte lassen schliessen, dass die Verfasser zu dieser Arbeit sich des krystallinischen Aethylats bedient haben, welches zwei Moleküle Alkohol enthält. Da aber Brom auf Alkohol selbst eine heftige Einwirkung ausübt, deren Resultate Löwig²⁾ schon 1832 zusammengestellt hat, so bediente ich mich zu dieser Untersuchung, die ich auf Veranlassung des genannten Herrn in Breslau unternahm, des alkoholfreien Aethylats. Dasselbe wurde durch Erhitzen des krystallisirten Aethylats im Wasserstoffstrome auf 180° C. als harter Kuchen erhalten und zu einem feinen, schneeweissen, die Augen und die Nasenschleimhaut stark reizenden Pulver zerrieben. — Wird darauf Brom tropfenweise gebracht, so tritt sofort Entzündung des Aethylats unter theilweiser Abscheidung von Kohle ein. Es muss demnach das Brom in Verdünnung dem Aethylat zugeführt werden. Auflösen in einem Lösungsmittel eignete sich für diesen Zweck nicht, da jedes versuchte Lösungsmittel mehr oder weniger von Brom angegriffen wurde, oder selbst Natriumäthylat angriff, und durch Bildung secundärer Produkte die Klarheit des Resultats beeinträchtigt wurde. Ich wandte daher das Brom in Dampfform an. Durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe wurden Bromdämpfe aus einer Flasche mit flüssigem Brom in den Einwirkungskolben gesogen, einer übermässigen Erhitzung im Kolben durch Umgeben desselben mit Schnee und Kochsalz vorgebeugt und der Apparat solange in Thätigkeit erhalten, als noch Bromdämpfe absorbiert wurden. Die dabei entstandenen flüchtigen Produkte wurden z. Th. in einem zweiten, kalt gehaltenen Kolben aufgefangen, theils nach Beendigung der Reaction mit Aether ausgezogen. Es hatte etwas mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aethylat eingewirkt.

Als Resultate der Einwirkung liessen sich theils durch Reactionen,

¹⁾ Diese Berichte VII, 496.

²⁾ Liebig's Annalen der Pharmacie III, Heidelberg 1832, S. 298.

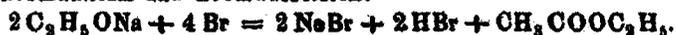
theils durch Analysen constatiren: Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal (analysirt als Bromalhydrat), Bromäthyl, wenig bromsaures Natrium, Bromnatrium.

Eine Erklärung für diese Beobachtungen lässt sich nach meiner Meinung finden, wenn man die Einwirkung des Broms auf das Aethylat nach drei Seiten hin betrachtet:

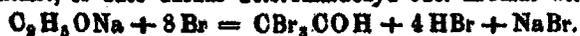
- 1) Entziehung des Natriums, Verbindung mit dem Aethyl als solchem, unter Bildung von Bromnatrium, Bromäthyl und bromsaurem Natrium, welches letztere sich während der ersten heftigeren Einwirkungen allerdings zersetzt und nur bei der zuletzt eintretenden weniger heftigen Absorption erhalten bleibt. Der Vorgang würde nach folgender Zersetzungsgleichung stattfinden:



- 2) Oxydirende Einwirkung des Broms unter Bildung von Essigäther, Bromnatrium und Bromwasserstoff:



- 3) Oxydirende und zugleich substituierende Wirkung, indem das Brom das Aethylat in Bromnatrium, Bromwasserstoff und Aldehyd zersetzt, aber in diesem Aldehyd zugleich drei Wasserstoffatome substituirt, so dass daraus Tribromaldehyd oder Bromal wird:



385. Albert R. Leeds: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Stevens Institute of Technology, Hoboken V. S.

(Eingegangen am 26. Septbr., verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Notiz über Zinkwasserstoff. Reducirende Wirkungen des Wasserstoffs, speciell auf Silbernitratlösung.

Bei der Untersuchung des Wasserstoffs, dargestellt aus dem Zink der *Passaic Zinc-Co.* mittelst reiner verdünnter Schwefelsäure, stellte sich heraus, dass derselbe eine Spur Zink — augenscheinlich in Form von Zinkwasserstoff — enthielt. Es konnte dasselbe nachgewiesen werden in dem Wasser, der conc. Schwefelsäure, der verdünnten Salzsäure und Salpetersäure, durch welche das Gas gestrichen war. Bei Fragen, welche auf die Farbe der Flammen von Gasen Bezug haben, ist die Berücksichtigung einer möglichen Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen von grösster Wichtigkeit. Ch. Violette (*Compt. rend.* [LXXVII 940, 942]) hat den Beweis geliefert, dass auf gewöhnliche Art dargestelltes Wasserstoffgas nach passender Reinigung keine Spur von Kohlenwasserstoffen enthalte. Es konnte daher die Thatsache, dass reines Wasserstoffgas mit nahezu farbloser Flamme brannte, während die Flamme desjenigen, in welchem Zinkwasserstoff

vermuthet wurde, stark blau gefärbt erschien, als ein besonderer Beweisgrund für die Existenz dieser Wasserstoffverbindung angesehen werden.

In der zur Reinigung des Wasserstoffs benutzten, mit Bimsteinstücken und Silbernitratlösung gefüllten URöhre war eine merkwürdige Veränderung wahrnehmbar. Die Wände derselben sowie Stellen des Bimsteins hatten sich mit einer grauen Haut überzogen, in der überschüssigen Flüssigkeit selbst war ein grauer Niederschlag entstanden. Die Analyse ergab die Abwesenheit jeglicher Spur von Arsen; die Ausscheidung war metallisches Silber. — Ausserdem hatten sich auf dem Bimstein oberhalb der Silbernitratlösung an dem dem Wasserstoffapparate zugekehrten Ende der URöhre lichtcitronengelbe Krystalle ausgeschieden, von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mm. Höhe, 1 Mm. Dicke, mit spitzpyramidaler Begrenzung und rhombischer Basis — augenscheinlich rhombische Octaeder — Durch Wasserstoff wurden sie bei Rothgluth zu metallischem Silber reducirt, unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Form. In 1000 Th. Wasser waren sie unlöslich, löslich jedoch in verdünnter Salpetersäure beim Erhitzen. Sie waren Silbernitrit. Sehr interessant waren die erhaltenen quantitativen Resultate in Betreff der Reduction metallischen Silbers aus seinen Lösungen. Als ich schon ziemlich weit in ihrem Studium vorgeschritten war, fand ich eine sehr werthvolle Untersuchung von J. W. Russell (Ch. Soc. Jour [2] 12, 3) über denselben Gegenstand. Da die Art meiner Versuche sowie deren Resultate etwas verschieden sind, so werde ich soviel von meiner eigenen Arbeit aufnehmen, wie mir unabhängigen Werth zu haben scheint, umsomehr als Pellet (Compt. rend. 78, 1132), auf sehr unbefriedigende Gründe hin und auf nicht beweisende experimentelle Daten gestützt, die Genauigkeit der Versuche Russel's "Frage zieht.

Der entwickelte Wasserstoff wurde durch saure Eisenvitriollösung, conc. Schwefelsäure, über durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat und durch mehr als 20 Fuss lange, mit Silbernitratlösung gesättigtem Bimstein und Asbest gefüllte Gefässe geleitet. Eine nach Passiren einer solchen Länge unabsorbirt gebliebene Spur Zinkwasserstoff wäre nicht im Stande, die erhaltenen überraschenden Resultate zu erklären. — Eine Quantität krytallisirten Silbernitrats wurde bereitet, dasselbe zeigte gegen Alizarin eine sehr deutliche saure Reaction, obwohl es gegen Lackmus ohne Wirkung blieb. Nach dem Erhitzen zum angehenden Schmelzen war die Reaction gegen Alizarin immer noch, obwohl sehr schwach, sauer. Drei URöhren, deren Biegungen in cylindrische Röhren von $1\frac{1}{2}$ Cm. Durchmesser und 20 Cm. Länge geblasen waren, wurden mit dem Ende des Reinigungsapparates und unter einander verbunden. Sie waren mit je 20 CC. einer Lösung des oben genannten Silbernitrats an-

gefällt. Sie enthielt 0.82804 Gr. Silbernitrat auf den CC. oder 6.4608 Gr. Ag NO₃, entsprechend 4.104 Ag in 20 CC. Es wurde ihnen eine Neigung gegeben derart, dass das Gas in jeder möglichst dieselbe Flüssigkeitshöhe durchstreichen musste und mit nahezu derselben Flüssigkeitsoberfläche in Berührung war.

Dauer der Einwirkung (a) 5½ Stunden (b) 22 (c) 21. Temp. 24° bis 30° C. Ausgeschiedenes Silber (a) = 0.0754 Gr., (b) = 0.8450 Gr., (c) = 0.2806 Gr. Die ausgefallten Mengen Silbers sind fast genau proportional den Zeiten. Die Gesamtmenge des in den drei Uröhren gefällten Silbers beträgt 0.701. Die Mengen, die daher proportional sind mit 5½, 22 und 21 Stunden:

	0.0795 Gr. Ag	0.318 Gr. Ag	0.808 Gr. Ag
gefunden	0.0754 " "	0.845 " "	0.2806 " "

Um zu entscheiden, ob auch in kürzerer Zeit jene Proportionalität annähernd stattfindet, wurden zwei weitere gleichartig vorbereitete Uröhren auf dieselbe Art 2½ Stunden lang mit Wasserstoff behandelt. Es wurden gefunden

(d) = 0.059 Gr. Ag und (e) = 0.064 Gr. Ag.

Die Mengen sind nicht genau dieselben. Es mag dies der Tatsache zuschreiben sein, dass die Röhren nicht so sorgfältig aufgestellt waren, dass Flüssigkeitshöhe und Oberfläche in jeder genau dieselben waren. Aber es ergibt sich schlagend, dass der Wasserstoff, nachdem er schon bedeutende Redaction in einer Röhre bewirkt hat, seine Fähigkeit, weiter reducierend zu wirken, nicht im Geringsten einbüsst, was nicht der Fall sein könnte, wenn dieselbe auf einer Verunreinigung wie Zinkwasserstoff beruhte. Um zu sehen, welches die Grenze der Fällbarkeit sein würde, und ob, indem wir uns dieser Grenze nähern, die Redaction in demselben Maasse stattfinden würde, wurden die jedesmaligen Filtrate auf gleiche Art einem langsamen Wasserstoffstrome ausgesetzt. Resultate:

In den ersten 2½ Stunden	0.062 Gr. Ag	oder	0.0225 Gr. per Stunde
" " folg. 36 "	0.4872 " " "	" "	0.0122 " " "
" " " 18 "	0.114 " " "	" "	0.0068 " " "
" " " 18 "	0.040 " " "	" "	0.0022 " " "

Es ist augenscheinlich, dass wir hierin die Grundlage für eine mathematische Discussion der relativen Intensitäten der Kräfte haben, die bei der Fällung von Silber und Aufhaltung derselben in Betracht kommen. Indem wir die Zeiten als Abscissen, die ihnen entsprechenden Mengen Niederschlags als Ordinaten abtragen, sollten wir eine Curve erhalten, die die gesuchten Beziehungen ausdrückt. Indem wir diese Curve für verschiedene Concentrationsgrade, Temperaturen, Drucke und Gasvolumina construiren, sollten wir im Stande sein, eine erschöpfende Analyse dieser Beziehungen zu machen und dieselben mathematisch zu verbinden.

Die Erscheinungen zu Anfang der Reduction unterscheiden sich bedeutend von den von Russell beobachteten. Er sagt ungefähr Folgendes: „durch eine gesättigte Lösung muss der Wasserstoff ungefähr eine halbe Stunde geleitet werden, ehe eine Reduction stattfindet etc.“ Nachdem der Wasserstoff lange genug durch die Flüssigkeit gestrichen war, um eine theilweise Aenderung der Atmosphäre zu bewirken, ein Zeitraum von nur einigen Minuten, trat eine äusserst zarte Färbung in der Flüssigkeit ein, welche nach und nach deutlich blau-violett wurde. Die Flüssigkeit wurde alsbald trübe und rasch grau, worauf die Fällung stattfand. Die Erscheinung des Silbers ist sehr schön, besonders nachdem die Fällung einige Zeit stattgefunden hat, indem die Krystalle gross und glänzend sind.

In allen Fällen wird nach Ausfällen des Silbers die Lösung zunehmend sauer.

So ergab sich in einem Falle:

0.6320 Gr. gefälltes Ag oder 15.34 pCt. des vorhandenen,
durch die Fällung in Freiheit gesetzte Salpetersäure
0.3638 Gr. oder 15.34 pC. der Gesamtmenge,
ohne dass die Grenze der Fällbarkeit erreicht gewesen wäre.

388. Ant. Fleischer: Zur Frage über die Structur der Cyan säureverbindungen.

(Eingegangen am 29. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In zwei Aufsätzen¹⁾ habe ich meine angestellten Versuche zur Klärung obiger Frage mitgetheilt, von zwei Seiten her erfolgten Bemerkungen darauf, die ich nicht unerwidert lassen kann.

Herr Nencki²⁾ meint, dass, wenn ich den allbekanntesten Experimenten (s. unten), die also auch mir bekannt sein mussten, mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte, ich schwerlich den apodictischen Ausspruch betreffs des Mangels an experimenteller Grundlage in dieser Frage, gethan haben würde.

Ich habe den von diesem Herrn enumerirten Beobachtungen mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und bin in Folge dessen gezwungen meinen obigen Ausspruch noch kategorischer zu wiederholen.

Wenn jemand den leichten Zerfall der Cyan säure in Kohlensäure und Ammoniak, die Bildung von Formamid aus derselben durch nasirenden Wasserstoff, die Bildung der isocyan sauren Aether aus cyan saurem Kalium durch Destillation mit Aetherschwefelsäure, die

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 426, 988.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1012.

Umwandlung des wahren Methylocyanurates durch Erhitzen in die Isoverbindung¹⁾, und andere tief einwirkende Reactionen auf den eigentlichen Cyansäureverbindungen mehr oder minder weit stehenden Verbindungen, endlich eine ganz willkürlich construirte Formel der Trigonsäure als Beweise für die Structur der Cyansäure und ihrer Salze vorbringt, so können selbe wohl als subjective, niemals aber als objective Beweisgründe dafür genommen werden. Nach alledem sollte man aber schliessen, dass Hr. Nencki in Bezug auf Zulassung von Beobachtungen als Gründe der Structurbestimmungen nicht allzu rigoros ist, und doch behauptet er, dass man meinen experimentellen Beweisen von vornherein ansieht, dass sie nichts beweisen können. Welche Gründe Herrn Nencki zu dieser Aussage bestimmten, hat er wohl vergessen mitzutheilen.

Herr Claus hat meinen Ansichten²⁾ in einer ersten Bemerkung entgegengehalten, dass die von mir verfochtene Formel des oxyalsulfocarbaminsauren Ammons nicht bewiesen ist, und dass dann auch für die Cyansäure die von mir vorgeschlagene Formel nicht zulässig ist. Nachdem ich diesen seinen einzigen Einwand in meinem zweiten Aufsatz³⁾ vollkommen widerlegte, nimmt Herr Claus in seiner letzten Notiz aus meiner ersten Arbeit einen Satz zusammenhanglos heraus, übersetzt denselben für eigenen Gebrauch „in gewöhnliches Deutsch“ — *ipsisima verba*⁴⁾ und schliesst sich dem obigen Ausspruch des Herrn Nencki an. Trotzdem muss ich nochmals hervorheben, dass die einzige objective Einwendung des Herrn Claus, nämlich die Frage über die Structur des oxyalsulfocarbaminsauren Ammons, schonungslos beseitigt ist.

Dass Herr Claus jetzt meinen experimentellen Versuchen trotzdem er früher darauf einging, die Unmöglichkeit von vorn herein ansieht, ist auch ohne Weiteres nicht erklärlich.

Aus diesen Controversen folgt nun als Resultat:

1) Die beigebrachten Daten des Herrn Nencki sind als Gründe für die Structur der Cyansäure vollkommen unbrauchbar.

2) Der einzige objective Einwand des Herrn Claus gegen meine diesbezügliche Beweisführung ist unachtsam bei Seite gelegt.

¹⁾ Ein treffendes Beispiel zur Illustration, wie unbeständig die wahren Cyansäureverbindungen sind, denn l. c. steht „Cyanursäure-Methyl geht durch Destillation in die Isoverbindung über. Herr Nencki nennt das „Erwärmen“.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 728.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 988.

⁴⁾ Diese Berichte IX, S. 1167.

3) Dass also zur Zeit meine experimentellen Versuche, denen zufolge dem von mir dargestellten cyansaurem Salze die Formel



zukommt, unangefochten dastehen.

387. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das künstliche Bittermandelöl.

(Aus den Sitzungsberichten d. k. k. Akademie der Wissenschaften.)

Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.

Dass siedendes Toluol durch Chlorgas in Chlorbenzyl verwandelt wird hat Cannizaro zuerst gezeigt. Auch ist es ihm bereits gelungen, das letztere Derivat auf Umwegen in Bittermandelöl zu verwandeln. Später haben Laut und Grimaux ¹⁾ gezeigt, dass Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder mit Bleinitrat direkt in Benzoesäurealdehyd übergeht.

Andererseits wurde von Limpincht ²⁾ und ferner von Beilstein und Kuhlberg ³⁾ durch sehr ausführliche Untersuchungen dargethan, dass die Substitution in der Seitenkette des Toluols durch Chlor von der Temperatur der Flüssigkeit jene im Benzolkern von der Anwesenheit von Jod abhängig erscheint. Ferner wurde von denselben bewiesen, dass das zweifach gechlorte Toluol $\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$ mit dem Bittermandelölchlorid identisch sei. Die von Kekulé aufgestellte Theorie aromatischer Verbindungen macht die Existenz eines Benzaldehydes wie einer Benzoesäure sehr wahrscheinlich, da man vorderhand durch die bekannten Thatsachen gestützt, die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols anzunehmen berechtigt ist.

Trotz dieser theoretischen Voraussicht schien uns eine ausführliche Untersuchung des aus Toluol dargestellten Bittermandelöls als wünschenswerth und zwar um so mehr, als die Untersuchung von Laut und Grimaux nur mit wenig Material und nicht comparativ mit dem aus bittern Mandeln gewonnenen Oel ausgeführt wurde.

Wir besaßen das unserer Untersuchung zu Grunde liegende Material aus der Fabrik von Wilhelmi in Leipzig. Dasselbe war aus Toluol dargestellt worden. Das natürliche Oel, welches wir vergleichsweise untersuchten, war französischen Ursprungs.

Das künstlich erzeugte Bittermandelöl bildete eine farblose, blausäurefreie Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation zwischen

¹⁾ *Bullet. d. l. soc. chim.* 1867, 1 sem., pag. 105.

²⁾ *Annal. d. Chem. und Pharm.* 189, pag. 326.

³⁾ *Annal. d. Chem. und Pharm.* 146, pag. 317.

178—79° C. destillirte. Trotzdem wurde es mit einer concentrirten Lösung von Natriumhydrosulfit geschüttelt, der Krystallbrei (es waren 500 Grm. Aldehyd in Angriff genommen worden) abgepresst, dann mit Aether gewaschen, schliesslich mit Soda zersetzt. Das abermale fractionirte Bittermandelöl ging vollständig zwischen 178—80° C. über.

Das natürliche blausäurehaltige Oel wurde zunächst mit Kalkmilch und Eisenvitriol gereinigt mit Wasserdämpfen destillirt und wie oben behandelt. Siedep. 178—80° C.

Das künstlich aus Toluol erzeugte Oel wurde oxydirt und zwar 1) direkt mittelst NH_4O_2 , 2) nach der Ueberführung in Benzylidenchlorid wurde dieses mit Silbernitrat in Benzaldehyd und schliesslich in Benzoesäure umgesetzt, 3) endlich wurde dasselbe Chlorid mit H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 250° C erhitzt. Hierbei entsteht nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + (\text{HCl})_2$ Bittermandelöl in theoretisch berechneter Menge, welches wieder zu Benzoesäure oxydirt wurde.

Die nach 1, 2, 3 entstandene Benzoesäure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Uhrgläsern sublimirt und zeigt dann stets den Schmelzpunkt von 121° C. wie die übrigen Eigenschaften der gewöhnlichen Benzoesäure.

Das aus beiden Oelen dargestellte Benzylidenchlorid zeigte bei Anwendung desselben Thermometers den Siedepunkt 202—4° C. bei 757.75 Mm. Druck.

Das aus Toluol bereitete Oel wurde mittelst PCl_5 in $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2$ übergeführt. Dieses ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.5738 Substanz lieferten 1.0999 CO_2 und 0.1898 H_2O .

0.415 Substanz gaben 0.7433 Grm. Cl Ag .

	gefunden	berechnet
C	52.17	52.2
H	3.79	3.67
Cl	44.10	44.09

Die Chlorbestimmungen wurden mittelst Glühen der Substanz mit Aetzkalk ausgeführt, während solche nach Carius selbst bei Anwesenheit von Chromsäure bei 200° C. gemachten Analysen stets zu wenig Chlor wie 39.8 pCt., 39.1 pCt. ergaben. Vielleicht bildet sich hierbei eine kleine Menge einer chlorhaltigen Nitroverbindung, die sich weiterer Oxydation entzieht. Dagegen lieferte die Chlorbestimmung mit alkoholischem Silbernitrat bei der Temperatur des Wasserbades befriedigende Zahlen:

0.415 Grm. Substanz lieferten 0.7428 AgCl .

	berechnet	gefunden
Cl	44.1	44.2

Benzylidenchlorid aus gewöhnlichem Oel dargestellt, verhielt sich hier vollkommen gleich.

Weitere Versuche zeigten, dass die von Wicke zuerst dargestellten Aether $C_7H_8(C_2H_5O)$, wie $C_7H_8(C_2H_5O_2)$, identisch sind, gleichviel ob man bei ihrer Darstellung vom künstlichem oder natürlichem Oele ausgeht.

Endlich konnte das künstliche Oel mit dem gewöhnlichen chemisch identisch aber physikalisch isomerisch sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Dichte des aus Toluol erhaltenen Oels bei $0^\circ C.$ bestimmt und 1.067 gefunden. H. Kopp, der die Ausdehnung des Benzoesäurealdehyds zwischen $0^\circ - 152^\circ C.$ bestimmt hat, hat die Dichte des aus Mandeln gewonnenen Oels bei $0^\circ C. = 1.063$ gefunden. Hiermit erscheinen beide Verbindungen nicht bloss chemisch, sondern auch physikalisch identisch.

Wien, Laboratorium von Prof. Bauer.

388. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das Nitrobenzoyl.

(Aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften.)

Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Sulkowski.

Bertagnini hat bereits vor längerer Zeit gefunden, dass das Bittermandelöl nitrirt werden kann. Derselbe verwendet hierzu „entweder rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von 1 Vol. Salpeter- und 2 Vol. Schwefelsäure.“ Wir fanden die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure selbst von der Dichte 1.5 stets verschieden von jener des Säuregemenges. Im ersteren Falle bildet sich nur Benzoesäure, also kein Nitroprodukt, wenn man die Einwirkung auch unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen lässt.

Vollkommen abweichend hiervon wirkt hier ein Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure. Beobachtet man die von Bertagnini angegebenen Vorschriften, so gelingt auf diesem Wege die Darstellung des Nitrobittermandelöls ohne Schwierigkeiten. Nachdem man das Volumen des Bittermandelöls genau bestimmt, lässt man langsam das 20fache Volumen des Säuregemenges hinzutropfen. Man erhält so einen von einer Flüssigkeit durchtränkten Krystallbrei. Bertagnini hat nur die Krystalle untersucht, während er die Constitution wie Zusammensetzung des schwer fassbaren Oeles vollkommen vernachlässigte. Die Krystalle erhält man durch Pressen, wie durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol leicht rein, während das Oel sich in der Mutterlange ansammelt.

Man erhält so kleine, weisse, bei $58^\circ C.$ schmelzende Nadeln. Der in den Lehrbüchern angeführte Schmelzpunkt von $46^\circ C.$ gilt nur für

eine noch verunreinigte Substanz. Die reinen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3992 Substanz gaben 0.8151 CO_2 und 0.0123 H_2O ; 0.3285 Substanz lieferte 26° C. Stickgas bei 741 Mm. Druck und bei 12° C. = 23.943° C. Stickgas bei 0° C. und 760 Mm. Druck entsprechend 0.03007 Grm. Stickstoff.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COH}$	Gefunden.
C	55.62	55.68
H	3.42	3.31
N	9.27	9.14

Diese Substanz ist nach den Untersuchungen von Bertagnini wie Beilstein und Kuhlberg als Aldehyd der Metanitrobenzoesäure zu betrachten, da sie oxydirt dieselbe liefert. Schwieriger gelingt es das Oel zu isoliren. Rasch zum Ziele führt folgendes Verfahren. Man schüttelt das in der Mutterlauge befindliche Gemenge mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium, wobei der Aldehyd in Verbindung tritt, während das unverändert gebliebene Oel leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Nach der Entfernung des Aethers wird im Vacuum auf 105—110° C. erhitzt, um Wasser und Alkohol zu entfernen. Das nun zurückbleibende gelbliche Oel von sehr hohem specifischen Gewichte ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum bei 6 Linien Druck. Die Analyse der unzersetzten Substanz ergab folgende Resultate:

0.235 Substanz lieferten 0.482 CO_2 und 0.074 H_2O

0.3215 gaben 25.5° C. Stickgas bei 749 Mm. Druck und bei 11.6° C.

	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}$	gefunden
C	55.62	55.93
H	3.42	3.49
N	9.27	9.28

hiernach wäre das Oel als ein Nitrosubstitutionsprodukt des Bittermandelöls anzusehen. Auskunft über die Lagerung der Nitrogruppe konnte wohl zunächst die Oxydation geben. Es wurde demnach eine bestimmte Menge des Oeles mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Die Reaction erfolgt heftig ohne CO_2 Entwicklung. Nach einigen Stunden wurde der Kolbeninhalt mit H_2O verdünnt und mit Aether extrahirt. Die in den Formen der Benzoesäure krystallisirende Säure wurde wiederholt sublimirt und schliesslich der Analyse unterworfen.

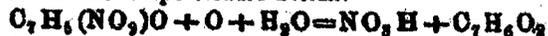
0.204 gaben 0.516 CO_2 und 0.089 H_2O .

	berechnet	gefunden für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$
C	68.97	68.85
H	4.91	4.84

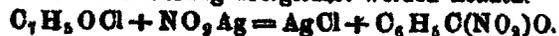
Schmelzpunkt der Säure war 120—21° C., also jener der gewöhnlichen Benzoesäure. Im wässrigen Kolbeninhalt konnte durch Destil-

lation die Salpetersäure isolirt, dann mit Indigotinktur etc. scharf nachgewiesen werden.

Man sieht also, dass die neue Nitroverbindung bei der Oxydation in Benzoesäure und Salpetersäure zerfällt:



da die 3 theoretisch denkbaren Nitroaldehyde Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoylwasserstoff, wenn die Substitution im Benzolkerne erfolgt, bei der Oxydation die drei entsprechenden Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoesäuren liefern müssten, so ist die Substitution der Nitrogruppe in der Seitenkette erfolgt, weshalb $\text{C}_7\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{O}$ als rationelle Formel dieser Substanz, für die ich den Namen Nitrobenzoyl vorschlage, zu betrachten ist. Wenn dies der Fall ist, so bleibt der die Aldehyde charakterisirende Rest CHO nicht mehr intakt, also muss die Verbindung den aldehydartigen Charakter entbehren. Dies ist in der That der Fall, da das Nitrobenzoyl, wie aus obigem ersichtlich, keine Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Alkali eingeht. Das Nitrobenzoyl zeigt eine ähnliche Struktur wie das Chlor-, Brom- und Jodbenzoyl. Ob die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe überführt wird, ob bei anderen Aldehyden ähnliche Nitroverbindungen entstehen, müssen weitere Versuche erst lehren. Ebenso muss das Experiment entscheiden, ob die Säurechloride wie $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ durch salpetrigsaures Silber in die entsprechende hier beschriebene Nitroverbindung übergeführt werden können.



389. H. D. Krusemann: Ueber die Reduction der Levulose.

(Auszug aus des Verfassers Inaugural-Dissertation. Haarlem 1876.)

(Eingegangen am 8. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachdem es Linnemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII p. 186) gelungen war, aus Invertzucker durch Behandlung mit Natrium-amalgam Mannit zu erhalten, stellte Dewar (Phil. Mag. 4, XXXIX, p. 345; Proceedings of the R. S., Edinburgh 1869—70) die Frage, ob bei diesem Versuche der Mannit aus der Glucose, aus der Levulose oder aus diesen beiden entstanden war.

Weil Dewar, Bouchardat¹⁾ und Krecke²⁾ nachher dieselben Versuche mit Glucose und mit invertirtem Rohrzucker wiederholt haben und Alle Mannit enthielten, Keiner aber, so viel ich weiss, mit reiner Levulose experiment hat, schien es mir nicht unwichtig zu entscheiden, ob auch Levulose zu einem sechswerthigen Alkohol reducirt werden könnte, umsomehr als nach Fittig's Auffassung [Ueber die

¹⁾ Comptes rendus 1872 p. 1008.

²⁾ Archives Néerlandaises 1872 p. 202.

Constitution der sogenannten Kohlenhydrate. Tübingen, 1871.] die Levulose kein Derivat des Mannits sein kann, sondern sich die Bildung eines Isomeren des Mannits erwarten liess, für welches, obgleich unbekannt, er eine Constitutionsformel angegeben hat, die von seinen Formeln für Mannit und Dulcit abweicht.

Meine Absicht, die Levulose aus invertirtem Rohrzucker zu bereiten, habe ich bald aufgeben müssen, weil die bekannten Methoden von Maumené und von Dubrunfaut mich nicht befriedigten und weil es ausserdem jedenfalls schwer sein würde, die Abwesenheit von Glucose in der abgesonderten Levulose zu beweisen.

Darum habe ich mich eines reinen Inulins (aus Alant) bedient, das ich durch Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur und verstärktem Drucke zu Levulose umbildete.

Weil ich bei verschiedenen vorläufigen Versuchen, so wie Dragendorff, nach dieser Methode immer ein Rotationsvermögen fand, das mehr oder weniger von dem durch Dubrunfaut gefundenen abwich, habe ich die nämliche Inullinlösung, in acht gläsernen Röhren vertheilt, während verschiedener Zeiten der Einwirkung des kochenden Wassers ausgesetzt; darauf habe ich sie mit gleichen Mengen Kohle bei der nämlichen Temperatur entfärbt.

Mit den also erhaltenen Lösungen habe ich die folgenden Drehungswinkel mit dem Polaristrobometer gefunden:

Nach	8	16	24	32	Stunden
Im Mittel	$-10^{\circ} 27'$	$-15^{\circ} 23'$	$-15^{\circ} 44'$	-16°	—
Nach	40	48	56	64	Stunden
Im Mittel	$-15^{\circ} 24'$	$-15^{\circ} 21'$	$-15^{\circ} 17'$	$-14^{\circ} 51'$	

Aus diesen Zahlen sieht man leicht, dass die Rotation, nachdem sie ihr Maximum erreicht hat, nicht constant bleibt, sondern wieder abnimmt.

500 Gr. Alant-Inullin, in 2,5 Liter Wasser vertheilt, wurde in gut verschlossenen Champagnerflaschen während 45 Stunden in kochendem Wasser erhitzt und so zu Levulose umgewandelt.

Die klare, süsse Flüssigkeit wurde dann zur Entfernung flüchtiger Substanzen im Wasserbade bis zu ungefähr 1 Liter eines braunen Syrups eingedampft. Ebenso wurden 625 Gr. aus Alkohol umkrystallisirte Glucose im Wasserbade während 3 Stunden geschmolzen gehalten und die übrigbleibenden 500 Gr., um alle flüchtigen Bestandtheile zu entfernen, in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, $1\frac{1}{2}$ Stunde unter Restitution des verdampfenden Wassers gekocht.

Die beiden Zuckerarten zu 2,5 Liter verdünnt und mittelst 100 CC. Natronlauge (1,14 sp. G.) alkalisch gemacht, wurden in zwei Flaschen gebracht, die derart verschlossen wurden, dass der Wasserstoff nur durch einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat entweichen konnte.

In jede Flasche wurden 3 Kilo Natriumamalgam, welches der bequemeren Handhabung und der grösseren Oberfläche wegen in dünnen Platten ausgegossen war, eingetragen. Eine beträchtliche Temperaturerhöhung war nicht bemerkbar und wurde, so viel als möglich, verhindert.

Das flüssige Quecksilber wurde in beiden Flaschen am 8ten und 6ten Tage durch 3 Kilo neues Amalgam ersetzt.

Am 12ten Tage war mit jeder der beiden Lösungen nur eine geringe Reduktion der Fehling'schen Flüssigkeit wahrzunehmen.

Von jeder der beiden Lösungen wurde nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und nach Verdünnung zu 5 Liter ein Theil abdestillirt. Diese Destillate weiter nach der Methode von Bouchardat behandelt, lieferten Gemenge von Alkoholen, deren Volum nur $1\frac{1}{2}$ (Glucose) 3 CO. (Levulose) betrug. Bouchardat erhielt 2 bis 3 pCt., wahrscheinlich zufolge der Temperaturerhöhung, die bei seinen Versuchen stattfand.

Aus den in den Retorten zurückgebliebenen Zuckerlösungen wurde durch Eindampfen und Krytallisation, nachher durch Behandlung mit Alkohol das Natriumsulfat entfernt. Aus der zum Syrup verdampften Flüssigkeit setzte sich der Mannit bei längerem Stehen in Krystallen ab und ward durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser und aus kochendem Alkohol rein gewonnen. (Aus jeder Zuckerart erhielt ich 40 Gr.)

Die beiden Produkte stimmen in ihren Eigenschaften genau überein. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung erhielt ich kleine, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Säulen; aus kochendem Alkohol (95 pCt.) haarförmige Nadeln. Sie sind farblos, geruchlos und haben süssen, Geschmack. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung nicht und färben sich beim Kochen mit Kalilauge nicht braun. Ein Rotationsvermögen war mit einer concentrirten Lösung nicht bemerkbar. Schmelzpunkt für beide so wie für Mannit 164° C. (uncorrigirt).

Die Elementaranalyse ergab

für G¹⁾: 0,380, 0,551, CO₂ und 0,272 H₂O

„ L: 0,383, 0,554, CO₂ „ 0,273 H₂O

G gefunden	pCt.	berechnet	pCt.	L gefunden
39,5	C	39,6	C	39,4
7,9	H	7,7	H	7,9

Löslichkeit bei 14° in 100 Wasser M 12,8 — G 13,1 — L 13,0

„ 100 Alkohol (0,905 sp.G.) M 1,56 — G 1,65 — L 1,54

Von beiden Produkten habe ich, wie auch von Mannit, die Salpetersäure-Aether nach der Strecker'schen Methode dargestellt. Auch diese Körper stimmen in ihren Eigenschaften genau überein. Es sind

¹⁾ G = Produkt aus Glucose, L = Produkt aus Levulose, M = Mannit aus Manns.

farb- und geruchlose, seidglänzende Nadeln; nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Chloroform, aber reichlich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig löslich.

Löslichkeit in Alkohol (0.790 sp. G.) bei 15° C.: M 2,51 pCt. — G 2,47 pCt. — L 2,52 pCt.

Mit dem Polaristrobometer fand ich mit $l = 302,8$ Mm., $g = 1,5$ Gr. und $v = 20$ CC., für L und G $\alpha = +9^\circ 12'$ ($+9^\circ 11'$ für M) d. h. $(\alpha)_D = +40^\circ 40'$ ($+40^\circ 16'$ für M).

Weiter habe ich nach der Otto Hecht'schen Angabe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXV 146) auch die Hexyljodüre dargestellt. Wegen der leichten Zersetzbarkeit dieser Körper habe ich sie bei vermindertem Drucke fractionirt.

Aus diesen drei Jodüren schien bei der Victor Meyer'schen Reaction (diese Ber. VII p. 1510) zur Unterscheidung der primären, secundären und tertiären Alkoholradicale ein Pseudonitrol zu entstehen, obgleich die blaue Farbe, die bei Anwendung von 0,5 Gr. Jodür wahrgenommen wurde, sehr schwach war im Vergleich mit derjenigen, die mit Isopropyljodür erhalten wird.

Siedepunkt (uncorrigirt) M 167°—168°; G 168—169; L 167°—168°.

Specificches Gewicht:	0° C.	50° C.	Ausdehnungscoeff.:
M	1,4589	1,3938	0,046
G	1,4477	1,3808	0,048
L	1,4487	1,3839	0,046
M ¹⁾	1,4447	1,3812	0,046

Der Brechungsindex für Linie D wurde mit Babinet's Goniometer bestimmt, bei 21° C. erhielt ich mit einem Brechungswinkel = 66° 20'

	Minimum der Ablenkung	Brechungsindex
M	48° 15'	1,4935
G	48° 18'	1,4940
L	48° 21'	1,4944

Aus diesen Resultaten folgt, dass die durch Reduction von Levulose und auch von Glucose erhaltenen sechswertigen Alkohole unter sich und mit Mannit identisch sind. Dewar's Frage, „ob der Mannit, den Linnemann bei der Reduction des Invertzuckers erhalten hat, nicht ebensogut aus der Levulose wie aus der Glucose entstanden sein kann, muss also bejahend beantwortet werden. Zugleich folgt aus dieser Untersuchung, dass die von Fittig für Levulose vorgeschlagene Constitutionsformel aufgegeben werden muss.

Auch die Versuche von Hlasiwetz und Habermann (Behandlung mit Chlor und Silberoxyd. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1870, CLV,

¹⁾ Nach Wanklyn und Erlenmeyer.

p. 201) habe ich mit Glucose und mit Levulose, die ich aus Inulin dargestellt hatte, wiederholt und im Allgemeinen habe ich dieselben Resultate erhalten, nur scheint es mir im Gegensatz zu Hlasiwetz und Habermann, dass das Chlor auf die Levulose schwieriger einwirkt als auf die Glucose.

Auch ist es mir nicht so wie Fudakowski und Hlasiwetz gelungen, das mit Glucose erhaltene Bariumsalz krystallisiren zu lassen.

Gefunden von Hlasiwetz 26,1 pCt.; von Fudakowski 25,77 pCt.; von mir 26,4 pCt.; berechnet 26 pCt. Ba. Mit der Levulose erhielt ich glycolsauren Kalk als farblose, kugelförmige Körner, die sich nach dem Zertrümmern unter dem Mikroskop aus fest aneinandergeschlossenen, haarförmigen Nadeln zusammengesetzt zeigten.

	Berechnet auf	Gefunden	
	100 Th. Ca (C ₂ H ₂ O ₂) ₂	von Hlasiwetz	von mir
Ca	21,05	20,9	20,9
H ₂ O	27,5	28,8	28,4

Die Menge des erhaltenen Calciumglycolats war aber so gering, dass es mir scheinen will, dass man bei der Annahme, die Levulose liefere drei Moleküle Glycolsäure zu weit gegangen ist.

Haarlem, September 1876.

(Vergleichende Oxydationsversuche mit Glucose und Levulose sind bereits in meinem Laboratorium unternommen.

Leiden, A. P. N. F.)

300. L. von Pieverling: Ein Beitrag zur Kenntniss der Selen-Verbindungen.

(Eingegangen am 4. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehende Beobachtungen, die ich als vorläufige Notiz hier veröffentliche und die später in Liebig's Ann. d. Chem. in weiterer Ausführung zum Abdruck kommen sollen, vervollständigen die Parallele zwischen den verschwierterten Elementen Selen, Tellur und Schwefel, und bringen für die jeweilige Zwei- bzw. Vierwerthigkeit des Selens neue Belege. Sie reißen sich an die Beobachtungen v. Oefele's¹⁾ und Rathke's²⁾ über vierwerthige Verbindungen des Schwefels und an jene Franz Becker's³⁾ über analoge Verbindungen des Tellurs an. Jackson's⁴⁾ Arbeit über Methylselenverbindungen war zur Zeit meiner Untersuchungen noch nicht veröffentlicht. —

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 182, 82.

²⁾ Dieselben Bd. 152, 181.

³⁾ Liebig's Ann. d. Chem. Bd. 180.

⁴⁾ Liebig's Ann. n. Chem. Bd. 179, 1.

Diaethylmonoseleniet, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Alle bisherigen Methoden zur Darstellung dieser Verbindung fand ich unvollständig und gaben ein mehr oder weniger mit dem Diaethyldiseleniet, $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, verunreinigtes Produkt. Chemisch rein erhielt ich die Verbindung, indem ich zunächst nach Rathke's Angabe fünffach Selenphosphor mit äquivalenten Mengen von aethylschwefels. Kali, Kalihydrat und nicht zu viel Wasser der Destillation unterwarf; das weitere Verfahren aber dahin modificirte, dass ich das gewonnene Destillat von Neuem mit der halben Menge aethylschwefels. Kali, Kalihydrat und Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückchens gewöhnlichen Phosphors mehrere Stunden digerirte. Die Destillation ergab ein vollkommen farbloses Produkt, frei von dem eckenselichen Geruch des Diseleniets.

Die Analysen desselben entsprachen fast theoretisch genau der Formel $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Diese Verbindung ist ein klares, farbloses Fluidum, leicht beweglich, stark lichtbrechend, von lauchartigem, nicht unangenehmem Geruch. Siedepunkt 108° . —

Triäthylselenjodid, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Diaethylmonoseleniet und Jodaethyl, in molekularen Mengen gemischt, blieben zunächst ohne bemerkbare Einwirkung aufeinander. Nach 24 Stunden befanden sich in der Mischung eine Anzahl farbloser Nadeln, nach etwa 10 Tagen war diese vollständig zu einem Krystallgewirre erstarrt. Zwischen Filtrirpapier stark gepresst und im Vacuum getrocknet resultirten weisse Krystallmassen vom Aussehen des Bittersalzes, schwachem Lauchgeruch, luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich; ebenso in Alkohol, wenig in Aether.

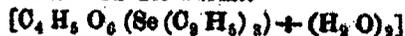
Die Analysen dieser Verbindung ergaben der Formel $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ entsprechende Zahlen.

Die auffallendste Eigenschaft des Triäthylselenjodids ist die, sich bei einer Temperatur von 80° und 126° vollständig zu dissociiren ohne vorher zu schmelzen. Im Destillat wurde ein farbloses, molekulares Gemisch von Diaethylmonoseleniet und Jodaethyl erhalten, das nach wenig Stunden sich wiederum zu der festen Verbindung, aus der es entstanden, gereinigt hatte.

Triäthylselenhydroxyd, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. Ich liess feuchtes Silberoxyd auf Triäthylselenjodid, gelöst in wenig Wasser, einwirken. Es wurde eine weingelb gefärbte Lösung erhalten, von gleichen Eigenschaften wie sie die Lösungen der Alkalihydrate zeigen. Durch Abdampfen im Vacuum konnte die Lösung nicht zur Trockne gebracht werden; an der Luft absorbirte die syrupdick gewordene Lösung Wasser und Kohlensäure.

Von den Salzen der Base habe ich das Chlorwasserstoff-, Oxalsäure- und Weinsäure-Salz dargestellt. Alle krystallisirten im Vacuum. An der Luft ist nur das Weinsäure-Salz beständig und deshalb zur Analyse geeignet. Dieses krystallisirt in kleinen, blassrosarothern

Nadeln, besitzt wie die anderen Salze einen lauchartigen Geruch und scharf bitteren, brennenden Geschmack. Die Analyse des Weinsäuresalzes ergab 2 aeq. Krystallwasser und einen Säuregehalt, welcher dem des sauren Salzes von der Formel

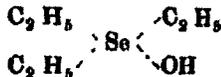


entspricht. —

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid. Platinchlorid im Ueberschuss einer Lösung des Chlorwasserstoffsalzes der Selenbase zugesetzt, veranlasste sogleich einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Aus der Lösung desselben in viel heissem Wasser schieden sich beim Erkalten prachtvolle, reflectirende, rothe Krystalle aus, spitze Rhomboeder mit gerader Endfläche in vollkommener Ausbildung. Die Analyse derselben ergab 26,18 pCt. Platin; die Formel $[\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{Cl}]_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$ verlangt 26,58 pCt. —

Die Versuche Rathke's, ¹⁾ ein Tetraäthylseleniet, $\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_4$, darzustellen habe ich mit meinem sehr reinen Material wiederholt. In der Kälte wirken indess Zinkäthyl und Triäthylselenjodid in keiner Weise aneinander ein; beim Erhitzen aber der Mischung zum Sieden erfolgt die Dissociation des Triäthylselenjodids; das Material, das zur Umbildung in das Tetraseleniet nöthig erscheint, ist somit gar nicht mehr vorhanden.

Für den Beweis der jeweiligen Vierwerthigkeit des Selenis ist indess die Existenz des Triäthylselenhydroxyds gleich entscheidend. Die eminent basische Natur dieses Körpers wäre ohne Erklärung, wäre die Hydroxylgruppe nicht, in directer Bindung mit dem Selenatom. Wäre diese Verbindung eine molekulare, etwa ein Alkoholat von der Formel $(\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2) \cdot (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH})$, so bliebe das Verhalten derselben als einer ebenso starken Base wie Kali und Natron räthselhaft. Ungezwungen aber findet diese Thatsache befriedigende Erklärung, wenn wir die Hydroxylgruppe direct an das Selenatom gelagert annehmen und der Verbindung graphischen Ausdruck geben durch die Structurformel:



Erlangen, Universitätslaborat., August 1876.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 152, 210.

391. O. Lietsenmayer: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

In dem Bande 180 S. 282 der Annalen der Chemie habe ich die Resultate einer Prüfung der neuen Darstellungsmethoden des Glycols mitgetheilt und dabei erwähnt, dass es auch mir nicht gelungen sei, auf die von Demole angegebene Weise solches zu erhalten.

Unterdessen habe ich gelegentlich weitere Versuche angestellt, mit Berücksichtigung der inzwischen gemachten genaueren Angaben von Demole, nämlich Alkohol von 91 Gewichtsprocenten und geschmolzenes essigsaures Kalium dabei in Anwendung zu bringen und nun ebenso wie Börnstein Glycol in der angegebenen Menge erhalten, was ich hiermit gern bezeuge.

Erlangen, Universitätslaboratorium, October 1876.

392. Hermann W. Vogel: Zur Spectroscopie der Blutfarbstoffe.

(Eingegangen am 6. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Aus Amerika zurückgekehrt finde ich in No. 10, S. 833 dieser Berichte eine Notiz von Gänge, betreffend meinen Artikel über die spectralanalytische Reaction auf Blut (IX, Heft 2, p. 587), der mich zu einigen Bemerkungen veranlasst.

Gänge behauptet, ich hätte seiner Arbeiten (Archiv der Pharmacie IV B. 6. Heft) in einer Weise gedacht, „als wenn er wesentliche Unterscheidungsmerkmale zwischen alkalischem Indigo- und Blutlösungen übersehen hätte.“

Vergeblich suche ich in meiner kurzen Arbeit nach einer einzigen Stelle, welche diese Behauptung Gänge's rechtfertigen könnte. Die Schlussnotiz: „da Gänge verschiedene von mir erwähnte Reactionen nicht bespricht, so glaube ich, diese kurze Arbeit nicht von der Veröffentlichung zurückhalten zu dürfen“ enthält doch wahrlich nicht entfernt den Vorwurf des Uebersehens wesentlicher Unterscheidungsmerkmale.

Hr. Gänge legt ferner in seiner Erwiderung besonderen Werth darauf, dass er bei Vergleichung von Blut und Indigoflüssigkeit absichtlich das Kochen mit Kali vermieden habe, weil dadurch die Purpurinschwefelsäure zerstört würde. Diese Zerstörung erscheint mir aber gerade wünschenswerth, denn der ganze Zweck meiner Arbeit war nur, zu zeigen, wie man sich bei spectralanalytischer Untersuchung indiggefärbter Zeuge auf Blut vor Verwechslungen von Blut und der ähnlich reagirenden Purpurinschwefelsäure hüten könne und da ist eine Reaction, wie die gedachte, wo der störende Körper

zerstört wird, ohne der Reaction des anderen zu schaden, von grossem Werthe.

Ferner enthält Gänge's Arbeit einen ganz bestimmten unzweideutigen Vorwurf gegen mich. Er behauptet, ich sei im Irrthum in Bezug auf das spectroscopische Verhalten des Sauerstoffhaematin-alkalis, wie ich es in Curve 2 und 3 meiner Arbeit S. 588 ausgeführt habe.

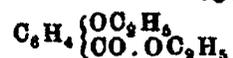
Gänge sagt jedoch gar nicht, worin mein angeblicher Irrthum bestehe, im Gegentheil, er erkennt die von mir a. a. O. in Curve 2 und 3 gezeichneten Spectren ganz ausdrücklich als existirend an. Er bemerkt nur, die Ursache der Entstehung des Spectrums 3 sei „wieder das längere Kochen“. Ich erblicke darin keinen Vorwurf und keinen Irrthum und bemerke nur, dass bei Gegenwart von wenig Blut und concentrirter Lauge, wie ich sie anwandte (sp. G. 1, 4) das Spectrum 3 schon nach mässigem Erwärmen und Abkühlen zum Vorschein kommt.

Berlin, Ende September 1876.

393. Christian Göttig: Ueber zwei Aethyl-Derivate der Salicylsäure.

(Eingegangen am 5. October; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei einer auf gütigen Vorschlag des Hrn. Ladenburg begonnenen Arbeit ist es mir gelungen in nachstehender Weise die beiden Aethyläther der Salicylsäure $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.OC_2H_5 \end{cases}$ und



darzustellen. Den letzteren Salicylsäurediäthyläther, welcher bisher — so viel ich weiss — nicht bekannt war, habe ich auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher geprüft.

I. Salicylsäuremonoäthyläther.

Zur Darstellung von Salicylsäuremonoäthyläther, welcher bekanntlich früher durch Destillation von Salicylsäure, Alkohol und Schwefelsäure gewonnen wurde, leitete ich Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Salicylsäure, so lange dasselbe noch absorbirt wurde. — Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen und sodann getrocknet wurde. Bei der Destillation ging es der Hauptsache nach zwischen 226—228° C. über.¹⁾

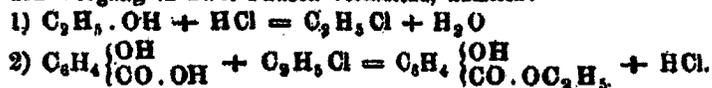
¹⁾ Cahours giebt den Siedepunkt des Salicylsäureäthyläthers zu 226°, Baly zu 229°,5 an.

Die Analyse des zwischen 226 und 228° siedenden Destillates ergab folgende Zahlen, die der Zusammensetzung des Salicylsäureäthers entsprechen.

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.OC_2H_5 \end{cases}$	Gefunden.
C	65.06	64.91
H	6.02	6.34.

Auch der charakteristische Geruch sowie die Eigenschaft mit Aetzkali zu erstarren liessen die Identität des so gewonnenen Körpers mit dem früher durch Destillation erhaltenen nicht in Zweifel.

Was die Theorie dieser Bildungweise betrifft, so denke ich mir den Vorgang in zwei Phasen verlaufend, nämlich:



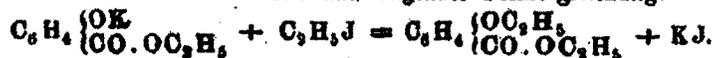
II. Salicylsäurediäthyläther.

Aus Salicylsäuremonoäthyläther erhielt ich den Diäthyläther durch mehrstündiges Erhitzen der Kaliumverbindung $C_6H_4 \begin{cases} OK \\ CO.OC_2H_5 \end{cases}$ mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf etwa 160° C. im zugeschmolzenen Glasrohre, bis der feste Theil des Rohrinhalts in Jodkalium umgewandelt schien. Die erhitzte Masse wurde mit Wasser behandelt, worauf sich eine ölige Substanz ausschied, welche grösstentheils zwischen 160° und 165° überging und die Zusammensetzung des Diäthyläthers zeigte.

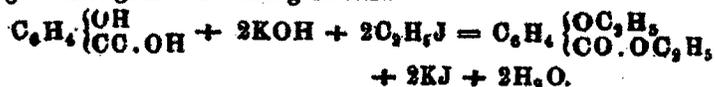
Berechnet nach der Formel

	$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{cases}$	Gefunden.
C	68.04	67.74
H	7.21	7.51.

Der Prozess vollzieht sich nach folgender Formelgleichung:



Denselben Körper erhielt ich durch das Verfahren, welches Ladenburg¹⁾ bei der Synthese des Diäthyläthers der Paraoxybenzoesäure in Anwendung brachte. Auf Salicylsäure liess ich Aetzkali und Jodäthyl im Verhältniss des doppelten Molekulargewichts in einem zugeschmolzenen Rohre bei 160° einwirken, worauf sich das Gemisch gemäss folgender Gleichung zersetzt.



Der Inhalt des Glasrohres wurde in vorher angegebener Weise

¹⁾ Annalen d. Chem. und Pharm. 141, 241.

behandelt, sodann das ausgeschiedene Oel getrocknet und destillirt. Der nach dieser Methode dargestellte Aether zeigte identische Eigenschaften mit dem aus Monoäthyläther gewonnenen Körper. Auch ergab die Analyse entsprechende Resultate:

	berechnet:	gefunden:		
		I.	II.	III.
C	68.04	66.05	67.94	67.80
H	7.21	6.94	7.48	7.30.

Schliesslich gelang es mir noch, den Diäthyläther in einer Weise darzustellen, bei der das umständliche Einschmelzen vermieden wird. Die basische Kaliumverbindung der Salicylsäure wurde mit dem doppelten Aequivalent Jodäthyl und etwas Alkohol in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das obere Ende des Kühlers mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre in Verbindung stand.

Der Salicylsäurediäthyläther ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1005, deren Geruch an den des Wintergrünöls erinnert. Er reagirt neutral und ist in Wasser wenig, in Alkohol jedoch in grösserer Menge löslich. In einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee wurde derselbe bei -18° C. noch nicht fest. Mit Alkalien behandelt zerfällt er in äthylsalicylsaures Alkali und Aethylalkohol.

394. Albert Atterberg: Ueber die Ferrocyanverbindungen des Herrn Wyruboff.

(Eingegangen am 5. Oct.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowsky.)

In dem letzten Heft der *Annales de Chimie et de Physique* (Bd. VIII, S. 444) findet sich eine Abhandlung des Herrn Wyruboff, „Recherches sur les Ferrocyanures“, worin dieser Herr eine Reihe von Ferrocyanverbindungen beschreibt, die zum Theil von mir im vorigen Jahre dargestellt worden sind.¹⁾ Da Hr. Wyruboff in dieser Abhandlung einige der von mir gewonnenen Resultate angezweifelt hat und mich sogar einiger fehlerhafter Analysen beschuldigt, so sehe ich mich leider genöthigt, hier einige schwachen Seiten der Arbeit Wyruboff's mitzutheilen.

Als Beispiel einiger in dieser Abhandlung beschriebenen, aber fehlerhaft untersuchten Verbindungen will ich erst die Molybdän-Verbindungen nennen. Bei der Analyse derselben hat Hr. Wyruboff, nach Oxydation der Verbindungen „durch Salpetersäure“, entweder Molybdänsäure und Eisenoxyd durch Ammon getrennt, oder nach

¹⁾ Meine Untersuchung ist in der Uebersicht der Verhandlungen der königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften erschienen. Ein kurzer Auszug (leider nicht ohne Fehler) findet sich in d. Bull. de la Société Chim. de Paris.

Reduction der Molybdänsäure durch Zink und Chlorwasserstoffsäure, durch Titiren mittels Chamäleonlösung erst das Molybdän, dann das Eisen bestimmt. Die erste Methode ist aber gar nicht anwendbar, denn Eisenoxyd und Molybdänsäure lassen sich nach meiner Erfahrung nur sehr unvollständig durch Ammon trennen,¹⁾ und die andere, die Methode Pisani's, ist wenig besser, denn für die Erkennung der Vollendung der Reaction hat man bei dieser Methode keinen Anhaltspunkt. Eisenoxyd und Molybdänsäure können jedoch leicht und vollständig durch Schmelzen mit Alkalicarbonat getrennt werden. Wenn aber diese Molybdänbestimmungen des Hrn. Wyruboff nicht zuverlässig sind, so ist seine Vermuthung, dass ich die Ziffern in meiner von der seinigen abweichenden Analyse vertauscht haben sollte, noch gewagter.

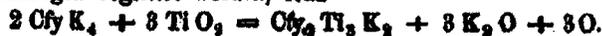
Andere von dem Hrn. Wyruboff nicht correct genug untersuchte Verbindungen sind die Vanadin- und Wolfram-Verbindungen. Von der Eigenschaft der Vanadinsäure von Ferrocyankalium zu Vanadbioxyd reducirt zu werden, spricht er kein Wort. Für die Analyse der Vanadinverbindungen kennt er keine gute Methode, und doch hat man zwei Methoden, Roscob's (Fällung der Vanadinsäure durch Bleisalz und Zersetzung des Bleivanadats mit Schwefelsäure) und Berzelius' (Fällung durch Quecksilberoxydulnitrat), die gute Resultate liefern. Von den Wolframverbindungen des Hrn. Wyruboff ist die eine durch Zusatz einer Säure zu den vermischten Lösungen von Ferrocyankalium und überschüssigem Ammonwolframat bereitet. Aus dem überschüssigem Wolframat müssen aber durch Zusatz der Säure saure Salze oder unlösliche Wolframsäure sich abgeschieden haben. Die erhaltene Verbindung darf also sehr unrein ausgefallen sein.

Auch bei anderen Verbindungen kann man nicht ohne Grund fragen, ob es dem Hrn. Wyruboff gelungen ist dieselben in hinreichend reinem Zustande darzustellen. Alle Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren werden nämlich in feuchtem Zustande sehr leicht durch Einwirkung der Luft zersetzt, indem Kalium und Eisen als Cyanverbindungen in Lösung gehen und der Rückstand an Metallsäuren immer reicher wird. Man muss dieselben daher sehr schnell in den trocknen Zustand überführen, um nicht sehr veränderte Präparate zu bekommen. Hr. Wyruboff hat aber in den Zinn-, Niob-, Wolfram- und Molybdänverbindungen einen in Bezug auf den Eisengehalt mehrmals höheren (zwei- bis neunfachen) Gehalt der Metallsäuren gefunden als ich, was also zu bezeichnen scheint, dass seine Präparate durch zu langsames Darstellen sehr zersetzt waren.

¹⁾ Dasselbe Verhältniss findet sich bei Chromoxyd und Thonerde wieder (Gentile, Journ. f. pr. Chem. 81, 1860).

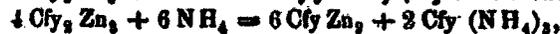
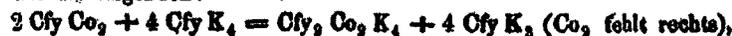
Ein grosser Fehler in der Arbeit Wyruboff's liegt übrigens in den Formeln der Verbindungen. Formeln wie $Cfy Bi_2, 5H_2 O$;

$Cfy Cu_2 K_2, 6H_2 O$; $Cfy Sn_2, 18\frac{1}{2} H_2 O$; $Cfy_4 Sn_2, 25 H_2 O$;
 $Cfy_2 Mo_2 K_4, 40H_2 O$; $Cfy Mo_4, 20 H_2 O$; $Cfy_2 Ni_2 K_2, Cfy K_4, 18H_2 O$;
 $Cfy_2 Nb_2 K_2, 67 H_2 O$; $Cfy Nb_4, K_2, 39 H_2 O$; $Cfy_2 Ti_2 K_2, 11 H_2 O$;
 $Cfy W_2 K_2, 20 H_2 O$; $3 Cfy U_2, Cfy K_2, 12 H_2 O$ können auf keine Weise gedeutet werden. Gegen meine Formel einer Titanverbindung, $Cfy_2 (TiO)_2 K_2$, wendet er ein, dass der Sauerstoffgehalt darin ganz hypothetisch ist; $Cfy_2 Ti_2 K_2$ wäre richtiger gewesen. Wie will aber Hr. Wyruboff die Bildung einer solchen Verbindung aus Ferrocyankalium und Titansäure erklären? Sie sollte dann von Oxydationserscheinungen begleitet werden, denn



Es hätte Hr. Wyruboff durch Wasserstoffbestimmungen beweisen sollen, dass in allen den oben genannten Verbindungen der Sauerstoffgehalt sich nur als Wasser vorfindet.

Ganz wie Hr. Wyruboff sich unmöglicher Formeln bedient, sträubt er sich auch nicht unmögliche Reactionsformeln aufzustellen, wie die folgenden:



(Ammon als NH_4 bezeichnet!)

Es ist sehr schade, dass Hr. Wyruboff durch Fehler, wie die oben genannten, das Verdienstvolle in seiner Abhandlung verdunkelt hat. Wenn man in einer Arbeit grosse Fehler vorfindet, so liegt immer der Gedanke nahe, dass auch das Uebrige von Fehlern nicht ganz frei ist.

Upsala, am 1. October 1876.

385. E. v. Gerichten: Ueber das Apicol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der Darstellung des Petersilienöls durch Destillation des Samens mit Wasser erhält man im Destillat ausser dem von mir weiter untersuchten Terpen¹⁾ einen allmählig in feinen Nadeln sich absetzenden Körper, den sogenannten Petersiliencampher oder das Apicol. Hemolle u. Joret (Journ. d. Pharm. et d. Chim. XXVIII, p. 212) geben den Namen Apicol einem Gemenge verschiedener Körper, das

¹⁾ Diese Berichte IX, 258.

sie durch Extraction des Petersillensamens mit Weingeist und Aether unter Anwendung von Bleiglätte als grünbraun gefärbtes Oel erhielten. Sie schlagen dieses sogenannte Apiol als Ersatzmittel der China in der Therapie vor. Es ist jedenfalls zulässig, den Namen Apiol für das krystallisirte ätherische Oel, den sogenannten Petersillencampher, festzuhalten. Derselbe Körper lässt sich auch direct aus dem Samen durch Extraction mit Weingeist, Destillation und Digestion des Rückstandes mit Aether (Apin bleibt ungelöst, in Lösung Apiol) erhalten¹⁾. Nach letzterer etwas modificirter Methode hatte Hr. Trommedorff in Erfurt die Güte, mir ca. 20 Kilo Samen auf Apiol verarbeiten zu lassen. Das Apiol bildet sehr lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersillengeruche. Es schmilzt bei 30° C.²⁾ und siedet bei ca. 300° C.; spec. Gew. = 1,015³⁾. Das Apiol löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das geschmolzene Apiol braucht Wochen und Monate zum vollständigen Festwerden, durch Lösen in Weingeist, aber erhält man leicht wieder die ursprünglichen Krystalle. Die Analysenresultate verschiedener Chemiker finden nach den Untersuchungen Lindenborn's⁴⁾ ihren einfachsten Ausdruck in der Formel $C_{12}H_{14}O_4$ (entsprechend C = 64.8 pCt., H = 6.3 pCt., O = 28.8 pCt.). Weitere Anhaltspunkte für die Annahme dieser Formel fehlen. Th. Martius⁴⁾ erhielt bei Einwirkung von Salpetersäure auf Apiol weder Oxalsäure noch Pikrinsäure, Rump dagegen beide Säuren, Lindenborn bloß Oxalsäure, keine Pikrinsäure und ausserdem einen gelben, harzähnlichen Körper, der auf Platinblech erhitzt schwach verpufft und ein Nitrokörper zu sein scheint ohne saure Eigenschaften. Natrium wirkt auf das geschmolzene Apiol nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure löst das Apiol mit blutrother Farbe (scharfe Reaction); Wasser scheidet aus dieser Lösung einen braunen Körper aus, der sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe löst, die allmählig in Schmutzigbraun übergeht. Ein krystallisirbarer Körper war auf diesem Wege nicht zu erhalten (Lindenborn). Concentrirte wässrige Kalilauge wirkt nicht auf Apiol ein. Bei zwölfstündigem Erhitzen von Apiol mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler und darauf folgendem Verdünnen mit Wasser scheiden sich allmählig perlmutterglänzende, rhombische Blättchen ab. Diese werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Ein weiterer eigentlicher Spaltungskörper konnte nicht nachgewiesen werden. Der neue Körper schmilzt bei 53.5° C. und erstarrt wieder bei 46° C., löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Er wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen; bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure

¹⁾ Rump, Buchn. Repert. 56, 21, 1836.

²⁾ Blanchet u. Sell, Ann. d. Pharm. VI, 301, 1832.

³⁾ Lindenborn, Inauguraldissert. Würzburg 1867.

⁴⁾ Ann. d. Pharm. IV, 267, 1832.

Mischung erhält man schöne Nadeln eines nicht weiter untersuchten Körpers, mit übermangansaurem Kali scheiden sich über 100° schmelzende, ebenfalls nicht weiter untersuchte Blättchen ab. Mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure giebt der aus Apioi und alkoholischem Kali erhaltene Körper eine anfangs schön rothviolette, allmählig grün werdende Färbung. Die Analyse ergab: C = $\begin{cases} 64.9 \\ 65.6 \\ 65.8 \end{cases}$

H = $\begin{cases} 5.6 \\ 5.4 \\ 5.5 \end{cases}$. Eine Formel für diesen Körper zu geben, bin ich aus

Mangel an Anhaltspunkten für die Molekulargröße des Apiois noch nicht im Stande. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, giebt dieser Körper unter energischer Reaction eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen weissgelbe, krystallinische Flocken ausscheiden. In Lösung bleibt Oxalsäure. Aus der alkoholischen Lösung des ersteren Reactionproduktes krystallisiren schöne, lange, diamantglänzende, gelbe Nadeln, die in heissem Wasser fast unlöslich sind, sich leicht lösen in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 114° C. und die geschmolzene Masse erstarrt sehr rasch wieder. In kochender Kalilauge lösen sie sich allmählig mit intensiv purpurrother Farbe und lassen sich schon durch Kohlensäure in gelben Flocken aus dieser Lösung wieder abscheiden. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) entfärbt die kalische Lösung. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper bin ich soeben beschäftigt und werde seiner Zeit der Gesellschaft darüber Mittheilung machen.

Erlangen, im September 1876.

396. **J. Piccard und A. Humbert: Ueber eine Resorcindisulfosäure.** (Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der grossen Wichtigkeit, welche das Resorcin in neuerer Zeit erlangt hat, schien es uns von Interesse, seine Sulfoderivate, über welche nur Weniges bekannt ist, näher zu untersuchen. Ueber ein erstes gut definirtes Produkt wollen wir heut berichten.

Wird in warme englische Schwefelsäure festes Resorcin eingetragen, so löst es sich anfangs reichlich auf, und sehr bald darauf scheidet sich ein krystallinischer Körper wieder aus, welcher seiner Entstehung nach Verschiedenes sein könnte: unverändertes oder condensirtes Resorcin, ein Additionsprodukt, ein Sulfon, eine Sulfosäure u. s. w.

Malin, von welchem die einzige uns bekannte Erwähnung dieses Körpers herrührt (Lieb. Ann. 1866. CXXXVIII. 81), scheint sich für die Annahme einer blossen Addition entschieden zu haben, indem er

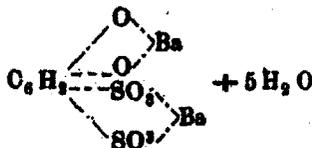
als Ausdruck einer Analyse die Formel $C_6H_4O_2 + 4SO_3H_2$ aufstellt, und angibt, dass die Verbindung durch Basen schnell zersetzt werde, ohne Salze zu bilden. Beides ist jedoch nicht richtig; sondern man hat es hier mit einer wohl charakterisirten sehr beständigen Resorcindisulfosäure zu thun. Man wird vermuthlich versucht haben, mit Bariumcarbonat ein Salz darzustellen; da aber gerade das Bariumsalz unlöslich ist, ging nichts in Lösung, und der Niederschlag wurde für Bariumsulfat gehalten; diese vermeintliche Zersetzbarkeit wird ihn dann veranlassen haben, die ursprüngliche Substanz als solche zu analysiren, welche durch bloßen Absaugen auf einem Backstein — wie er angibt — offenbar nur sehr unvollkommen von überschüssiger Schwefelsäure befreit werden konnte; daher auch der zu hohe Schwefelgehalt.

Zur Darstellung der Resorcindisulfosäure und ihrer Verbindungen verfährt man am besten folgendermaassen: Während 10 Th. conc. Schwefelsäure (Hydrat) in einer Schale erhitzt und mit einem Thermometer umgerührt werden, trägt man, wenn die Temperatur $150-160^\circ$ erreicht hat, nach und nach 1 Th. zerriebenes Resorcin ein; zweckmässig löst man die sich ausscheidenden Krystalle durch weiteres Erwärmen auf $190-200^\circ$ vollständig wieder auf, was bei Anwendung von reinem Resorcin ohne SO_2 -Entwicklung und beinahe ohne Färbung geschehen kann. Nach dem Erkalten ist das Gefäss zur Hälfte mit grösseren Krystallen angefüllt, die sich gut absaugen lassen; hat man dagegen weniger Schwefelsäure genommen, so erstarrt die ganze Masse zu einem feinkrystallinischen Brei, der schwer von der Mutterlauge zu befreien ist. Da übrigens der Körper in kalter conc. Schwefelsäure so gut wie ganz unlöslich ist, schadet ein Ueberschuss der letzteren bei der Darstellung sowie bei der darauf folgenden Filtration durchaus nicht. Diese letzte Operation geht am Bunsen'schen Aspirator, trotz der dicklichen Beschaffenheit der sauren Flüssigkeit, ausserordentlich rasch und bequem vor sich, wenn man statt eines Bleichconus ein Stück Platingaze in den Trichter eindrückt. Die mit conc. Schwefelsäure reichlich ausgewaschenen Krystalle sind farblos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerflüchtig, und werden von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Will man sie frei von anhängender Schwefelsäure erhalten, so muss man sie auf einem Umwege, durch Zersetzung der resorcindisulfosauren Bariums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bereiten.

Zur Darstellung der Salze wird die Sulfosäure mit überschüssiger Kreide oder Kalkmilch gekocht (unter keinen Umständen nehme man Baryt). Im ersten Fall erhält man ein gut krystallisirendes neutrales Calciumsalz, in dessen Lösung man ziemlich lange Soda oder Pottasche eintragen kann, ehe ein bleibender Niederschlag von Calciumcarbonat einerseits, und ein gesättigtes Al-

kalials andersseits entstehen. Im zweiten Falle bildet sich so gleich ein basisches Calciumsalz, welches wie das Kaliumsalz zu löslich ist, um gut zu krystallisiren. Bei der Natriumverbindung scheint der Löslichkeitsunterschied in der Wärme und in der Kälte zu gering zu sein, um durch Abkühlung gute Krystalle zu liefern. Zur Reindarstellung und zur Analyse eignet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit am besten die Bariumverbindung, wie sie aus einer der vorigen Salze durch Fällung in heisser verdünnter Lösung mit BaCl_2 in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages erhalten wird. Die ersten Portionen, welche etwas Farbstoff, Carbonat und Sulfat enthalten, werden selbstverständlich beseitigt.

Dieses Bariumsalz enthält, wie auch alle anderen erwähnten, so fest gebundenes Wasser, dass es durch Erhitzen auf 150° und sogar auf 200° nicht vollständig davon zu befreien ist. Eine Zersetzung des Salzes bei höherer Temperatur befürchtend, was übrigens nicht wahrscheinlich ist, haben wir das lufttrockene Salz sammt Krystallwasser verwendet. Zwei, zum Theil drei Analysen von drei verschiedenen Präparaten führten übereinstimmend zur Formel:



	gefunden		berechnet nach
	in Procenten	in Atomen	$\text{C}_6 \text{Ba}_2 \text{S}_2 \text{H}_{12} \text{O}_{13}$
C	11.33	6	11.43
Ba	42.38	1.96	43.49
S	10.50	2.08	10.16
H	1.79	11.33	1.90
O	34.00	13.51	33.02
	100.00		100.00

Dieser Körper ist aus mehr als einem Grunde interessant. Erstens als Biderivat, indem das Resorcin mit Brom, Nitryl etc. vorzugweise Triderivate liefert. Das einzige uns bekannte zweifache Substitutionsprodukt ist das von A. W. Hofmann auf einem Umweg gewonnene Dibromresorcin aus Eosin (diese Ber. VIII, S. 65). Die fast absolute Unlöslichkeit des Bariumsalzes in Wasser ist ebenfalls auffallend. Ebenso die Hartnäckigkeit mit welcher es sein letztes Krystallwasser zurückhält. Interessant ist ferner sein Verhalten gegen Brom, auf welches wir bald zurückkommen. Endlich ist dieses Salz — obschon nur mit Carbonaten bereitet, welche ja von Resorcin allein nicht zersetzt werden — vierbasisch gesättigt. In unseren drei Präparaten reicht nämlich das Barium beinahe vollständig aus, um mit dem vor-

handenen Schwefel, Bariumsulfat zu erzeugen; das Deficit ist unbedeutend, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht:

1.8513 Subst. gab in Sauerstoffstrom. verbrannt 0.5610 CO_2 und 0.9708 Rückstand im Schiffchen; nach Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure, wobei etwas H_2S entwich, wog das reine BaSO_4 0.9740, was 42.88 pCt. = 1.96 Atom Barium, und 9.90 pCt. = 1.96 At. gebundenen Schwefel auf 11.33 pCt. = 8 At. Kohlenstoff ausmacht. Um den überschüssigen Schwefel zu bestimmen, wurde 1.104 Subst. mit Na_2CO_3 und KClO_3 in einer Röhre verbrannt und die Schmelze unter weiterem Zusatz von KClO_3 in Salzsäure aufgelöst. Das ungelöst gebliebene BaSO_4 erwies sich beim Kochen mit Natronlauge und Vermischen mit Bleizucker als vollkommen frei von ausgeschiedenen Schwefel. Das Filtrat erzeugte mit BaCl_2 eine irisierende Trübung, welche am anderen Tage filtrirt, nur 0.048 Bariumsulfat = 0.60 pCt. = 0.12 At. ungebundenen Schwefel ergab, kaum mehr als in den verwendeten 20 Grm. Soda, 4 Grm. Chlorat und 50 Grm. Salzsäure enthalten sein mochte. Eine andere Bestimmung nach Carius ergab nur 0.06 At. überschüssigen Schwefel. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass man es hier mit einem beinahe vollkommen gesättigten vierbasischen Disulfodiphenolat zu thun hat, in welchem die zwei ursprünglichen Phenolhydroxyle durch den Eintritt von zwei Sulfogruppen stark negativ beeinflusst sind, wie dies bei Nitrokörpern bekannt ist.

Als wir nach Analogien bei anderen Phenolsulfonsäuren suchten, fanden wir eine willkommene Bestätigung unserer Beobachtungen in einer Arbeit von Städeler über die Constitution der Phenylschwefelsäure (Lieb. Ann. 1867. CXLIV. 295). Er erhielt basisch gesättigte, schwerlösliche, ihr Wasser erst bei 225° abgebende Bariumsalze dieser Säure, nicht nur nach Sättigung mit Aetzbaryt — wie Piria bei der Salicylsäure — sondern sogar durch längeres Kochen des neutralen Salzes mit kohlensaurem Barium.

Zum Schlusse sei noch eines interessanten Verhaltens der Resorcin-disulfosäure erwähnt. Die wässrige Lösung derselben verschluckt Brom reichlich unter Bildung von farblosen, schön seidenglänzenden Nadeln; bei näherer Untersuchung erwiesen sich dieselben jedoch nicht als ein Substitutionsprodukt der Sulfosäure, sondern als Tribromresorcin. Durch Brom werden somit beide Sulfogruppen unter Oxydation zu Schwefelsäure heraus geworfen. Dass Chlor *a fortiori* dieses thun müsse, war zu erwarten. Einige Sulfoderivate, die wir in dieser Richtung untersuchten, erzeugten nach kurzem Kochen mit HCl , KClO_3 und BaSO_4 , massenhaft Bariumsulfat. In wiefern diese Methode sich zu quantitativer Analyse solcher Körper eignen würde, bleibt

fraglich. Darüber, sowie über die Produkte der Kali- und Cyankalium-Schmelze und über andere Resorcinsulfoderivate werden wir später berichten.

Universitäts-Laboratorium Basel, Sept. 1876.

397. G. Ruoff: Ueber die Ergebnisse einer erschöpfenden Chlorirung aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 6. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Die Festigkeit einer Kohlenstoffkette ist von der Natur der mit ihr verbundenen andern Atome oder Atomgruppen abhängig. Am beständigsten sind im Allgemeinen die Kohlenwasserstoffe. Durch den Eintritt von Sauerstoff in ein Molekül wird dessen Beständigkeit wenigstens durchschnittlich eine geringere. So muss die leichte Zersetzbarkeit etwa des Oxalsäure- und noch mehr des Mesoxalsäuremoleküls im Vergleich zur Constanz der Moleküle von Kohlenwasserstoffen, z. B. des Aethans und Propans, ungemein auffallen. Auch die örtliche Anhäufung von Sauerstoff in einem Molekül implicirt dessen leichtere Zersetzbarkeit. Belege hierfür sind die Malonsäure, die Isobernsteinsäure u. s. w. Die Affinität der Atome einer Kohlenstoffkette zu einander wird gleichfalls durch eingeführte Halogenatome abgeschwächt. Derart beobachteten Beilstein und Kuhlberg¹⁾, dass das Toluol eine vollständige Chlorirung nicht verträgt, sondern schon vor dieser seine Methylgruppe abtöset und in ein gechlortes Benzol übergeht.

Das gleiche Verhalten zeigt nach Tawildarow²⁾ auch das Xylol. Ebenso wird die Benzoesäure beim Chloriren schliesslich gespalten, wobei neben Kohlendioxyd wiederum ein gechlortes Benzol entsteht.

Einen ähnlichen lockernden Einfluss auf den Zusammenhang der Kohlenstoffatome, wie hier bei aromatischen Verbindungen, übt das Chlor auch in der Gruppe der Fettkörper aus; dies zeigt namentlich eine neuere Untersuchung von Krafft und Merz³⁾, auf welche ich speciell verweise, und ein Gleiches wird auch durch die leichte Spaltbarkeit u. A. der Trichloressigsäure und des Chlorals dargethan. Noch grösser ist übrigens die Spaltbarkeit der Tribromessigsäure und des Bromals.

Durch die vorhin angeführte Arbeit von Krafft und Merz sind verschiedene neue Spaltungen durch energische Chlorirung auch auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen ermittelt worden. Da diese Versuche indessen nur wenige Körper betreffen, so habe ich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150. 309.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 150. 312.

³⁾ Diese Ber. VIII. 1296.

sie, veranlasst durch Herrn Prof. Mers, weiter ausgedehnt und neue Gruppen von Verbindungen in deren Bereich gezogen.

Bevor ich mich zur Schilderung der einzelnen Untersuchungen wende, will ich indessen vorerst, um Wiederholungen zu vermeiden, eine kurze Uebersicht des Verfahrens geben, welches ich bei der Chlorirung der verschiedenen Verbindungen eingehalten habe.

Zunächst behandelte ich die Verbindungen, je nachdem es zulässig war, direct oder in einem Lösungsmittel in der Kälte mit einem Chlorstrom, wobei ich, wenn die Reaction nachliess, etwas Jod zugab, um dieselbe zu fördern; später setzte ich das Einleiten von Chlorgas im Oelbade fort, dabei wurde je nach Umständen bis auf 200° erhitzt. Das so erlangte Produkt schloss ich mit überschüssigem Chlorjod in ein Glasrohr ein und erhitze von 100° an allmählig steigend in der Regel bis schliesslich auf 350°. Um den starken durch die entstandene Salzsäure veranlassten Druck zu entfernen, wurde die Röhre zeitweise resp. jeweilen nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet und bei diesem Anlasse auch das regenerirte Jod wieder in Chlorjod zurückverwandelt. Das Erhitzen habe ich zuletzt bei 300—350° so lange fortgesetzt, bis sich gar kein Druck mehr zeigte. Die derart erhaltene Reactionsmasse wurde zunächst durch Behandeln mit Natronlauge und sorgfältiges Abwaschen von allem Chlorjod befreit und erst dann der eigentlichen Untersuchung unterzogen.

Auf die Isolirung der bei weniger hohen Temperaturgraden entstandenen Chlorsubstanzen habe ich mich nicht eingelassen; kam es doch zunächst nur darauf an, die Produkte einer durchgreifenden, also bei möglichst hoher Temperatur ausgeführten Chlorirung kennen zu lernen, welche zudem prononcirt Eigenschaften und in diesen den Vortheil leichter Trennung darboten.

Hier sei vorausgeschickt, dass ich mich zur Constatirung des in vielen Fällen gebildeten Perchlormethans hauptsächlich an die so sehr scharfe Isocyanürreaction gehalten habe, wobei abgesehen von weingeistiger Kallauge stets Anilin angewandt wurde. Bekanntlich verhält sich das Perchlormethan bezüglich der erwähnten Reaction ganz so wie das Chloroform und ist daher sogar in kleinen Mengen leicht nachzuweisen. Chloroform selbst kam bei meinen Versuchen nicht in Betracht, da es bei den hohen Temperaturen, wenn auch vielleicht vorerst entstanden, sicher in Perchlormethan verwandelt worden wäre. Mit andern Chlorkohlenstoffen, besonders auch mit dem hier häufig in Betracht kommenden Perchloraethan, tritt die Isocyanürreaction absolut nicht ein, wie ich dies selbst genau constatirt habe.

Da diese Reaction bei meinen Untersuchungen nur durch Perchlormethan veranlasst sein konnte, so durfte ich es füglich unterlassen, das Perchlormethan noch anderweitig zu identificiren. Die Isolirung grösserer Mengen dieses Körpers hätte zudem bei seiner

grossen Flüchtigkeit und der meistens schmierigen oder zähen Consistenz der Reactionsmassen, wodurch das Regeneriren des Chlorjods schwierig und nur bei gelindem Erwärmen möglich wird, sehr viele Umstände gemacht. Durch den schleppenden Gang bei einer vollständigen Chlorirung werden solche Schwierigkeiten natürlich nicht wenig gesteigert.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Resultate, welche ich bei der Chlorirung zunächst einiger Kohlenwasserstoffe erhalten habe, und beginne mit dem:

Diphenylmethan $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$.

Ich behandelte diesen Körper in der Kälte sodann in der Wärme mit Chlor; schon in der Kälte entwich viel Salzsäure. Die anfängliche zähe Masse wurde durch fortgesetzte Einwirkung des Chlorjods bei höherer Temperatur nach und nach compact und krystallinisch.

Als die Reaction bei 380° beendigt war, bestand der Röhreninhalt aus einer schön nadlig-krystallinischen Substanz und geringen Mengen einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, welche eine sehr prononcirte Isoocyanürreaction lieferte und somit Perchlormethan war. Das Auftreten dieses Körpers bemerkte ich erst nach dem Erhitzen auf circa 300° .

Der übrige Röhreninhalt wurde aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt und dann der Sublimation unterworfen. Hierbei flogen glänzende weisse Nadeln an, die sich durch alle ihre Eigenschaften, so namentlich durch den Schmelzpunkt bei 223° und den Siedepunkt bei 309° (Thermometer bis 130° im Dampf, Bar. 721.5 Mm.) als Perchlorbenzol erwiesen.

Berücksichtigt man das Ausgangsmaterial und die daraus durch Chlorirung erlangten Endprodukte, so ergibt sich die folgende Umwandlungsgleichung:



Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2HC - OCl_3$.

Das Diphenyltrichloräthan wurde nach den Angaben von Bayer¹⁾ durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Mischung von Benzol und Chloral dargestellt und in vorzüglicher Ausbeute erhalten.

Bei der Einwirkung eines kräftigen Chlorstromes auf die eben genannte Substanz in der Kälte trat Erwärmung ein und es entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem die Reaction auch im geschlossenen Rohre schliesslich bei 350° beendigt worden war, bestand das Produkt aus einer pulverigen, braungelb gefärbten Masse, die durch ihren Geruch Perchloräthan vermuthen liess.

¹⁾ Diese Ber. V, 1097.

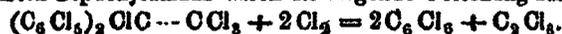
Ich destillirte dieselbe daher, nach Entfernung des Chlorjods, mit Wasserdämpfen, wobei eine geringe Menge eines weissen campherartig riechenden Körpers überging, der bei 180° schmolz, dabei rasch sublimirte und somit Perchloräthan war.

Die beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Masse löste sich nur wenig in Benzol; sie zeigte einzelne Krystallnadeln, welche, da Perchloräthan nachgewiesen worden war, Perchlorbenzol sein mussten. Durch Auskochen mit Benzol habe ich das Perchlorbenzol in Lösung gebracht; es wurde krystallisirt erhalten, umkrystallisirt, sublimirt und hatte nun alle Eigenschaften der normalen Verbindung. Schmpkt. 223°, Siedepkt. 310° (Thermometer bis 130° im Dampf, Brstd. 725 Mm.).

Die vom Benzol nicht gelöste und zwar Hauptmasse des Reactionprodukts löste sich, wenngleich nur ziemlich schwierig, in Chloroform, woraus sich eine weisse pulverige Substanz abschied, die zwischen 230—240° schmolz. Verschiedene Verbrennungen und Chlorbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von übrigens wasserstoffreichen Verbindungen vorgelegen habe. Ich musste indessen auf Trennungsversuche verzichten, da das Material, welches mir zu Gebote stand, zu solchen nicht ausreichte.

Voraussichtlich wird das Diphenyltrichloräthan bei noch günstigeren Reactionsverhältnissen, so etwa bei Anwendung von Antimonpentachlorid oder durch Sublimation im Chlorstrom bei Rothgluth, schliesslich völlig in Perchlorbenzol und Perchloräthan zerfallen; eine partielle Spaltung wurde ja ohnehin schon durch das Chlorjod veranlasst.

Diese Spaltung lässt sich bei Annahme eines zuvorentandenen perchlorirten Diphenyläthans durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Ein weiterer Kohlenwasserstoff, den ich einer durchgreifenden Chlorirung unterwarf, war das

Naphtalin $C_{10}H_8$.

Zunächst stellte ich mir das Perchlornaphtalin dar und zwar namentlich um seine Eigenschaften genau kennen zu lernen, die nicht durchweg übereinstimmend beschrieben werden. Ich bereitete das Perchlornaphtalin nach der Vorschrift von Berthelot und Jungfleisch¹⁾, indem ich auf Naphtalin zuerst in der Kälte, dann im Oelbade Chlor einwirken liess und zwar schliesslich unter Zusatz von Perchlorantimon. Nach Entfernung desselben durch Salzsäure wurde die zurückgebliebene zähe, hellbraun gefärbte Masse aus Benzol umkrystallisirt, woraus das Perchlornaphtalin in gelb gefärbten Nadeln

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] XV. 331.

anschoß. Die Krystalle konnten durch Schütteln und Auswaschen mit Aether grösstentheils entfärbt werden.

Das Perchlornaphtalin löst sich ziemlich leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Eisessig; aus den heiss gesättigten Lösungen krystallisirt es in oft zolllangen, dünnen, leicht zerbrechlichen und schön glänzenden Nadeln, die indessen immer noch schwach gelblich gefärbt sind. Durch häufiges Umkrystallisiren bläset der Stich in's Gelbliche immer mehr ab und es ist nicht zu bezweifeln, dass das Perchlornaphtalin im ganz reinen Zustand auch ganz rein weiss sein wird. Den Schmelzpunkt des Perchlornaphtalins fand ich an verschiedenen Krystallisationen durchaus gleich bei 208°. Berthelot und Jungfleisch gaben ihn zu 185° an, hatten jedoch keine reine Substanz vor sich, indem ihre Analyse zu Werthen führte, welche die Wahl zwischen den Formeln $C_{10}Cl_8$ und $C_{10}Cl_{10}$ nicht entscheiden lassen. Nach Laurent schmilzt das Perchlornaphtalin bei 172°.

Die Analyse meines Präparates ergab Werthe, welche zur Formel $C_{10}Cl_8$ des normalen Perchlornaphtalins hinlänglich scharf stimmen:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	29,73	29,39
Chlor	70,26	70,14

Das von mir erhaltene Perchlornaphtalin setzte ich im geschlossenen Rohre bei 350° während längerer Zeit der Einwirkung von Chlorjod aus, sodann wurde der Röhreninhalt zur Beseitigung des überschüssigen Chlorjods mit Natronlauge behandelt. Ein öliges, leicht flüchtiges Liquidum, das sich sondern liess, gab mir eine scharfe Isocyanürreaction, demgemäss war Perchlormethan entstanden. Der übrige Röhreninhalt wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein weisser, campherartig riechender Körper überging. Derselbe erwies sich durch seine Eigenschaften, namentlich auch durch den Schmelzpunkt bei 182°, als reines Perchloräthan.

Die bei der Destillation zurückgebliebene anfänglich zähe und später fest gewordene Masse löste sich in Benzol. Dieses schied beim Verdunsten Nadeln ab, denen noch etwas zähe, klebrige Substanz anhing. Durch Aether, worin sich die Nadeln nur wenig lösten, war die Verunreinigung leicht zu entfernen, und hinterblieb nun eine rein weisse Substanz, welche beim Erhitzen zu langen Nadeln sublimirte, bei 222° schmolz und mithin wohl Perchlorbenzol sein musste. Dafür spricht nun auch eine Elementaranalyse.

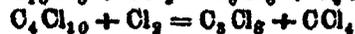
	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	25,28	25,49.

Die Identität der untersuchten Substanz mit Perchlorbenzol ist somit bewiesen.

Ausgiebiger wie durch Chlorjod lässt sich das Perchlornaphtalin durch fünffach Chlorantimon spalten; in der That erfolgte die Spaltung bei Anwendung dieses Chlorids relativ leicht, nämlich schon bei 280—300°. Die Spaltungsproducte waren die gleichen wie bei Benutzung von Chlorjod. Perchlornaphtalin, welches während mehrerer Stunden für sich allein auf 250° erhitzt worden war, hatte gar keine Veränderung erlitten.

Die Spaltung des Perchlornaphtalins bei einer weitem Aufnahme von Chlor geht wohl so vor sich, dass zunächst Perchlorbenzol und Perchlorbutan entstehen, das letztere zerfällt dann unter Aufnahme von Chlor wahrscheinlich zuerst in Perchlormethan und Perchlorpropan, das Perchlorpropan liefert seinerseits in ähnlicher Weise Perchloraethan und wiederum Perchlormethan,

Die bei den eben erwähnten Reactionen in Betracht kommenden Gleichungen sind die folgenden:



Anthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

Reines Anthracen vom Schmelzpunkt 213°, über welches in der Kälte ein kräftiger Chlorstrom geleitet wurde, erhitze sich sehr stark unter heftiger Salzsäureentwicklung und unter Bildung einer zähen, missfarbenen Substanz. Die Chlorirung wurde später im Oelbade weiter fortgeführt, so lange als noch eine Einwirkung stattfand; beim Erkalten hinterblieb eine dunkel gefärbte, glasartige Masse. Diesen Körper habe ich gepulvert und in üblicher Weise der Endchlorirung unterzogen. Nach Beendigung derselben schliesslich bei 350° bestand der Röhreninhalt aus einer zähen, indessen von Krystallnadeln durchsetzten Masse. Es konnte etwas Flüssigkeit abgesondert werden; sie lieferte eine ganz intensive Isocyanürreaction und war daher das Vorkommen von Perchlormethan constatirt worden. Ich kochte nun den Rückstand mit Benzol-Alkohol aus; er wurde grossentheils gelöst und beim Erkalten theils unkrystallinisch theils krystallinisch wieder abgesetzt. Durch mehrmalige Sublimation erhielt ich hieraus schön weisse, glänzende Nadeln, die sich durch den Schmelzpunkt bei 223° und den Siedep. bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf., Brstd. 725 Mm.) als Perchlorbenzol erwiesen. Bei der ersten Sublimation war kohlige Masse zurückgeblieben. Perchloraethan habe ich nicht nachweisen können.

Der beim längern Auskochen des Röhreninhaltes mit Benzol erhaltene Rückstand bestand aus kleinen, weissen Täfelchen; er löste sich kaum merklich in den gewöhnlichen Solventien, dagegen ziemlich

leicht in siedendem Nitrobenzol, wurde indessen nicht wieder kristallinisch, sondern bloß pulverförmig ausgeschieden.

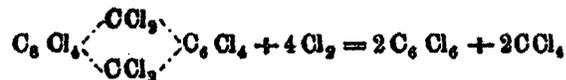
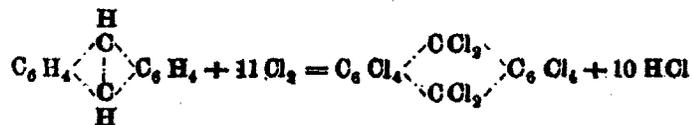
Leider war die Quantität dieses Körpers, der wahrscheinlich Perchloranthracen gewesen sein wird, zu einer Analyse nicht ausreichend.

Ich machte nun einen beiläufigen Versuch zur Gewinnung von Perchloranthracen. Demgemäss chlorirte ich eine Partie Anthracen in ähnlicher Weise wie früher das Naphtalin bei seiner Ueberführung in Perchlornaphtalin. Schon zu Anfang der Chlorirung flogen im Hals der Retorte lange dünne Nadeln an, die von Zeit zu Zeit wieder in die Bauchung zurückgestossen wurden. Nach der vollständig beendigten Einwirkung im Oelbade, schloss ich einen Theil der Reactionsmasse mit überflüssigem Perchlorantimon in ein Glasrohr und erhitze noch längere Zeit auf 280 bis 300°. Die erkaltete Substanz wurde durch Salzsäure von aller Antimonverbindung befreit, dann sublimirt, wobei unter Zurücklassung von etwas Kohle sehr reichlich, nicht etwa Perchloranthracen, sondern Perchlorbenzol anflog. Mithin zeigte sich auch hier wieder die im Vergleich zum Chlorjod energischere Wirkungsweise des Perchlorantimons. Durch Chlorjod wird das Anthracen, wie schon Kraft und Merz gefunden haben, bei 300° noch nicht gespalten.

Von weitem Versuchen Perchloranthracen zu erhalten, bin ich abgestanden, da dies ohnehin nicht eigentlich im Bereich der mir gestellten Aufgabe lag, doch dürfte der erwähnte Perchlorkörper beim Einhalten der passenden Temperatur wahrscheinlich zu erlangen sein.

Dass das Anthracen neben Perchlorbenzol nur Perchlormethan liefert, ist an Hand der gegenwärtig geltenden Anthracenformel un schwer verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst ein Chlorderivat entsteht, welches dem Anthrachinon correspondirt; dieses Derivat zerfällt dann bei weiterer Chlorirung in Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Durch die folgenden Gleichungen werden die eben bezogenen Vorgänge präciser angedrückt:



Eine ähnliche Spaltung wie das Anthracen erleidet, a. p. auch das isomere

Phenanthren.

Reines Phenanthren, in der Kälte einem kräftigen Chlorstrom ausgesetzt, liess unter starker Erwärmung Ströme von Salzsäure entweichen und es entstand eine sähe, grüngelb gefärbte Masse. Die Einwirkung des Chlors wurde sodann in der üblichen Weise weiter fortgeführt.

Nach beendigter Chlorirung bei circa 350° bestand der Röhreninhalt aus theils nadelförmig-krystallinischer theils unkrystallinisch säher Substanz und konnte ich nach Entfernung des Chlorjods auch hier durch die Isocyanürreaction das Vorkommen von Perchlormethan constatiren. Das gechlorte Produkt wurde von siedendem Benzol gelöst, beim Erkalten schied es sich nur zum Theil als krystallinische Masse wieder aus. Durch Sublimation erhielt ich mit Leichtigkeit laugnadlig krystallisirtes, reines Perchlorbenzol, welches bei 223° schmolz und bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf., Brstd 727 Mm.) überdestillirte. Kohliger Rückstand war bei der Sublimation nicht zu vermeiden. Ich erwähne noch, dass ich speciell doch umsonst auf Perchloraethan geprüft habe.

Die Spaltungsprodukte des Anthracens und Phenanthrens durch Chlor sind also durchaus dieselben, nämlich Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Im Anhang an das Phenanthren untersuchte ich das

Terpentinöl: $C_{10}H_{16}$.

Ich benutzte frisch destillirtes und bei 160—162° übergegangenes Terpentinöl, welches zunächst in seinem fünffachen Volumen an Chloroform gelöst und so der Chlorirung unterzogen wurde. Bekanntlich ist die Einwirkung des Chlorgases auf das unverdünnte Terpentinöl so heftig, dass Entzündung eintreten kann; auch das verdünnte Terpentinöl erwärmte sich beim Chloreinleiten sehr stark, bald entwichen Ströme von Salzsäure.

Nach beendigter Einwirkung in der Kälte wurde das Chloroform vollständig verjagt, hierbei hinterblieb eine sähflüssige, schwach gelb gefärbte Masse. Diese habe ich in der Wärme chlorirt und schliesslich im Glasrohr mit Chlorjod erhitzt; hierbei muss sehr langsam vorgegangen werden, da die Reactionsmasse eine hochgradige Neigung zu verkohlen zeigt. Von 200° an nahm der Druck im Rohr resp. die Salzsäurebildung sehr ab, dagegen trat nun eine ölige Flüssigkeit auf, die als Perchlormethan erkannt wurde. Der Röhreninhalt war nach der oberhalb 300° beendigten Reaction vorwiegend krystallinisch. Als er, nach Entfernung des Chlorjods mit Wasserdämpfen destillirt wurde, ging ein hübsch krystallinischer weisser Körper über, welcher campherartig roch, bei 182° schmolz und sublimirte und somit zweifellos

Perchloraethan war. Bei dieser Destillation mit Wasser hinterblieb ein Rückstand, welcher beim Erhitzen leicht sublimirte bez. wohl-characterisirtes Perchlorbenzol lieferte. Schmelzpkt 223°, Siedpkt. 309° (Thrmtr. im Dpf. bis 130°, Brstd. 722 Mm.)

Das Terpentinöl zerfällt somit bei einer durchgreifenden Chlorirung unter Bildung von Perchlormethan, Perchloraethan und Perchlorbenzol. Hierbei geht auch, wie das Entstehen des Perchlorbenzols zeigt, eine Kohlenstoffdichtung vor sich.

Die Spaltungsprodukte des Terpentinöls stimmen übrigens mit denen des nahe verwandten Cymols¹⁾ vollständig überein.

Diphenyl: $C_6H_5 - C_6H_5$.

Das Diphenyl wird von Chlor in der Kälte unter starker Wärme und Salzsäureentwicklung angegriffen, wobei eine zähe durchstechtige Masse entsteht. Die weitere erschöpfende Chlorirung wurde wie sonst üblich durchgeführt; sie lieferte schliesslich gut ausgebildete, tafelförmige bis prismatische Krystalle von theilweise ansehnlicher Grösse. Nadeln, die auf Perchlorbenzol hätten schliessen lassen, waren nicht zu bemerken.

Nach Entfernung des Chlorjods hinterblieb eine Substanz, welche sich in Aether, Weingeist u. s. w. kaum, in siedendem Benzol und Toluol dagegen relativ reichlich löste. Die heissen Lösungen secernirten beim Erkalten weisse, glänzende Krystallkörner, welche bei 270° noch nicht geschmolzen waren und erst bei sehr hohen Temperaturen sublimirten. Es ist mir nicht gelungen die Krystalle aus Lösungsmitteln ebenso gross und wohl ausgebildet zu erhalten wie sie im Chlorirungsrohr entstehen.

Die Analyse der Substanz lieferte zur Formel $C_{12}Cl_{10}$ stimmende Werthe.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	28,88	28,61
Chlor	71,12	70,56.

Hiernach war das bisher noch unbekannte Perchlordiphenyl, $C_{12}Cl_{10}$ oder $C_6Cl_5 - C_6Cl_5$ erhalten worden.

Ich habe es versucht diesen Körper durch eine noch energischere Einwirkung des Chlors in Perchlorbenzol zu verwandeln. Zu diesem Zwecke erhitze ich das Perchlordiphenyl etwa zehn Stunden lang mit überschüssigem Perchlorantimon auf circa 350°; die Substanz war unverändert geblieben. — Eine andere Partie von Perchlordiphenyl leitete ich zusammen mit überschüssigem Chlorgas durch eine stark glühende, und mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre. Hierbei flog im kälteren Theil der Röhre ein theils flockiges, theils nadel förmiges

¹⁾ Krafft und Mers diese Ber. VIII, 1803.

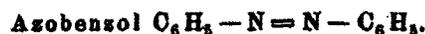
Sublimat an, das sich in Benzol löste und nach dem Verdunsten desselben in schön weissen, federartigen Nadeln zurückblieb. Die Krystalle schmolzen noch nicht bei 270° , waren somit keineswegs Perchlorbenzol sondern wahrscheinlich unverändertes, in anderer Krystallform aufgetretenes Perchlordiphenyl.¹⁾

Das Diphenyl ist die einzige der von mir untersuchten aromatischen Substanzen, welche unter keinen Umständen in Perchlorbenzol zu verwandeln war.

Hier muss auffallen, dass, wie früher erwähnt wurde, das Phenanthren, ein unzweifelhaftes Diphenylderivat, doch relativ leicht unter Bildung von Perchlorbenzol zersetzt wird. Durch den Abspaltungsgang der einen Gruppe wird also in diesem Falle eine grössere Reaktionsfähigkeit auch der übrigen Gruppen herbeigeführt.

Es hat Interesse zu ermitteln, ob andere Derivate des Diphenyls sich dem Phenanthren analog verhalten und ferner, ob die beiden isomeren Dinaphtyle, wenn man sie energisch chlorirt, schliesslich Perchlordiphenyl oder Perchlorbenzol liefern werden.

Ich lasse nun einige stickstoffhaltige aromatische Verbindungen folgen, zunächst das

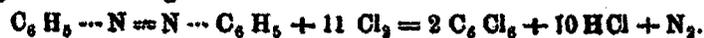


Ich erhitzte eine kleinere Menge Azobenzol direct im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Chlorjodid auf circa 200° . Beim Oeffnen des Rohre zeigte sich sehr starker Druck unter Entweichen von Salzsäure; aus den tafelförmigen Azobenzolkrystallen waren deutliche Nadeln entstanden. Das Erhitzen mit Chlorjod wurde mehr und mehr schliesslich bis über 300° gesteigert. Ich erhielt derart eine aus schönen langen Nadeln bestehende Reaktionsmasse, welche ich, nach Beseitigung des Chlorjodids durch Sublimation reinigte. Der Schmelzpunkt bei 224° sowie der Siedepunkt bei 310° (Thermtr. im Dpf. bis 120° , Brstd. 721 Mm.) des hierbei erlangten Präparats bewiesen, dass Perchlorbenzol vorlag.

Jedenfalls ist die Stickstoffgruppe $\leftrightarrow\text{N} = \text{N}\leftrightarrow$ des Azobenzols als freier Stickstoff eliminirt worden. Eine Prüfung der rohen Reaktionsmasse auf Stickstoff ergab dessen völlige Abwesenheit. Die Abspaltung des Stickstoffs vom Azobenzol scheint ziemlich leicht vor sich zu gehen, indem schon nach dem ersten Erhitzen im Glasrohr auf 200° Nadeln auftraten und der sehr starke Druck zudem in keinem Verhältniss zur entwichenen Salzsäure stand.

¹⁾ Eine spätere von Hrn. May ausgeführte Verbrennung eines solchen Präparates ergab den für das Perchlordiphenyl verlangten Kohlenstoffgehalt und ist daher die Identität des Körpers mit der eben erwähnten Perchlorverbindung vollständig bewiesen. Ms.

Die Spaltung des Azobenzols erfolgt offenbar im Sinne der folgenden Gleichung:



Anilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

Als Ausgangsmaterial diente aus Anilin dargestelltes Trichloranilin. Ich erhitze das Trichloranilin mit überschüssigem Chlorjod schliesslich bis auf circa 350° . Der Röhreninhalt bestand, nachdem die Einwirkung vollständig geworden war, aus einer dunkeln, zähen Masse.

Zunächst wurde das Chlorjod beseitigt, worauf ich den Rückstand in Benzol-Alkohol aufnahm und daraus anschiessen liess; es bildeten sich nadelförmige Krystalle, denen indessen noch schmierige Substanz anhing. Ich unterwarf diese Krystalle einer wiederholten Sublimation und erhielt schliesslich völlig reines Perchlorbenzol, welches bei 228° schmolz und bei 309° überdestillirte. (Thrmtr. bis 135° im Dpf., Brstd. 724 $\frac{1}{2}$ Mm.).

Nach der Sublimation des rohen Perchlorbenzols befand sich im Rückstand eine kohlige, stickstofffreie Masse. Als Ausdruck für die Umbildung des Anilins in Perchlorbenzol ergibt sich die Gleichung:



Diphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{NH}$.

Niedrigere Chlorderivate des Diphenylamins hat vor nicht langer Zeit Gnehm¹⁾ untersucht, so namentlich das Tetrachlordiphenylamin. Ich verfuhr bei der Chlorirung des Diphenylamins zunächst nach Gnehm's Vorschrift, indem ich dasselbe in Eisessig löste und durch die Lösung einen Chlorstrom leitete, wobei starke Erwärmung eintrat. Nachdem die Reaction in der Kälte aufgehört hatte, erhitze ich im Oelbad bis auf circa 100° . Die hierbei erhaltene körnigkrystallinische Masse habe ich nach Entfernung alles anhängenden Eisessigs wie sonst üblich mit Chlorjod behandelt. Gegen 200° erfolgte eine heftige Einwirkung und beim Oeffnen des Rohrs entwich sehr viel Salzsäure; schliesslich wurde auch hier bis auf ungefähr 350° erhitzt.

Der Röhreninhalt war nach vollendeter Einwirkung von theilweise zäher Consistenz, zeigte jedoch daneben deutliche Krystallnadeln. Ich habe diese Reactionsmasse genau ebenso wie beim Anilin verarbeitet und schliesslich Perchlorbenzol erhalten. Schmelzpkt. 224° , Siedpkt. 310° . (Thrmtr. bis 130° im Dpf.; Brstd. 724 Mm.). Bei der Sublimation des rohen Perchlorbenzols hinterblieb auch hier etwas kohlig und stickstofffreier Rückstand.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1040.

Als Ausdruck für die Zersetzung des Diphenylamins bei erschöpfender Chlorirung ergibt sich die Gleichung:



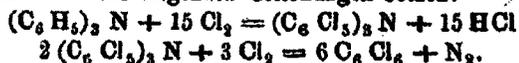
Triphenylamin: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$.

Leitet man über Triphenylamin in der Kälte Chlorgas, so färbt sich dasselbe grünlichblau, bald entweichen Ströme von Salzsäure. Die Chlorirung wurde später unter Erhitzen im Oelbade schliesslich bis auf 200° fortgesetzt. Es entstand eine dunkle, spröde Masse, welche ich mit überschüssigem Chlorjod und unter Verschluss successiv bis auf circa 350° erhitzt habe.

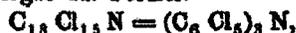
Nach vollendeter Einwirkung bestand der Röhreninhalt aus einer zusammengebackenen, hellbraun gefärbten Substanz, die sich in einer heissen Mischung von Benzol und Alkohol, wengleich nur ziemlich schwierig, löste und beim Erkalten in schön weissen, kurzen, specif. schweren Nadeln auskrystallisirte. Bei etwas längerem Stehen schieden sich auch längere, feine Nadeln und zudem nadelig gewobene Flocken aus; sie konnten mit leichter Mühe durch Abschlämmen von den zuerst entstandenen Krystallen getrennt werden.

Die nachträglich gebildete Krystallisation erinnerte im Aussehen an Perchlorbenzol; ich habe sie sublimirt und dabei in der That dieselben Körper erhalten. Schmelzpunkt 223° .

Als Ausdruck für den Uebergang des Triphenylamins in Perchlorbenzol können wir die folgenden Gleichungen setzen:



Das Hauptreactionsprodukt bez. die specif. schweren Nadeln schmolzen auch bei 270° noch nicht. Es liess sich vermuthen, dass Perchlortriphenylamin vorliege und in der That war der Körper stickstoffhaltig. Seine Analyse ergab zur Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	28.35	28.44
Chlor . . .	69.81	69.86.

Das Perchlortriphenylamin ist ausser den beiden Modificationen des Chlorcyans, CNCl und $\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, die einzige bis jetzt bekannte aus Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor bestehende Verbindung.

Bei erneuter Darstellung des Perchlortriphenylamins gelang es mir merkwürdiger Weise nicht mehr dasselbe zu krystallisiren, es war nur als schwach gelbliches Pulver zu erhalten.

Wie das neben Perchlortriphenylamin erlangte Perchlorbenzol zeigt, wird die Triphenylverbindung bei hinlänglich hohem und lan-

gem Erhitzen mit Chlorjod, zweifellos unter Stickstoffentwicklung, in den letztern Körper übergehen.

Belläufig sei erwähnt, dass auch das

Tribenzylamin ($C_6H_5 \cdot CH_2$)₃N,

durch energisches Chloriren vollständig zersetzt wird, wobei Perchlorbenzol und Perchlormethan und selbstverständlich freier Stickstoff entsteht.

Zum Schluss habe ich auch einige sauerstoffhaltige aromatische Substanzen auf ihr Verhalten beim erschöpfenden Chloriren untersucht, und zwar zuerst das

Phenol: C_6H_5OH .

Als Ausgangsmaterial diente mir nach den Angaben von Mers und Weith¹⁾ dargestelltes Perchlorphenol, welches wie normal bei 186° schmolz. Ich erhitze dasselbe in einer geschlossenen Röhre mit überschüssigem Chlorjod zunächst auf circa 200°. Beim ersten Öffnen zeigte sich ein ziemlich starker Druck unter Entwicklung von Salzsäure. Nach durchgeführter Einwirkung bei circa 350° und Beseitigung des Chlorjodes bestand der Röhreninhalt aus schönen ziemlich weissen Krystallnadeln. Dieselben wurden aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol umkrystallisirt, darauf der Sublimation unterworfen, wobei wiederum lange, weisse Nadeln anfliegen. Wie ihr Schmelzpunkt bei 223° und der Siedepunkt bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf.; Bar. 724,5 Mm.) zeigten, lag Perchlorbenzol vor. Dies bestätigte auch eine Verbrennung.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	25.73	25.28.

Aus dem sauerstoffhaltigen Phenol war also das sauerstofffreie Perchlorbenzol erhalten worden, eine gesauerstoffte Verbindung konnte vor der Hand nicht aufgefunden werden.

Es liess sich denken, dass der Sauerstoff direct durch das Chlor ausgetrieben worden sei; andererseits schien auch eine Reduction des Perchlorphenols durch Salzsäure nicht unmöglich zu sein, dabei musste nun neben Perchlorbenzol Wasser entstehen, welches bei der hohen Temperatur durch das Chlorjod augenblicklich zerlegt worden wäre, so dass man auch hier, wenigstens vorübergehend, freien Sauerstoff zu gewärtigen hätte. Der Sauerstoff konnte unverbunden bleiben oder oxydirend wirken, in welchem Falle ein Kohlenstoffoxyd, eventuell Kohlenstoffoxychlorid, zu erwarten war; unwahrscheinlicher, wenigstens auf die Dauer, war das Entstehen einer Jodsauerstoffverbindung.

¹⁾ Diese Berichte V, 460.

Wie ein Versuch zeigte, wird das Perchlorphenol durch möglichst concentrirte Salzsäure selbst bei 350° nicht angegriffen. Die Reduction ist somit ausgeschlossen. Dagegen ergab ein weiterer Versuch, dass beim Erhitzen von Perchlorphenol und Chlorjod auf etwa 300° reichlich Koblendioxyd (eventuell Chlorkohlenoxyd) auftritt und dass also ein Oxydationsprocess stattfindet. Beim Leiten der aus dem Versuchsrohr strömenden Gase durch Barytwasser bildete sich ein reichlicher flockiger Niederschlag, der von Säuren unter Brausen gelöst wurde.

Die Bildung von Koblendioxyd musste wenigstens sehr wahrscheinlich die Zertrümmerung eines Theils der Benzolkerns zur Folge haben und es war daher angedeutet, dass durch Absättigung solcher Fragmente durch Chlor Perchlormethan und Perchloräthan entstehen dürften. In der That ist es mir bei einem weiteren Versuche gelungen, unter den Spaltungsprodukten des Perchlorphenols neben Perchlorbenzol auch Perchlormethan und Perchloräthan sicher nachzuweisen; letzteres trat in nur geringer Menge auf. Im Uebrigen scheint die relative Menge dieser Chlorkohlenstoffe hier wie anderwärts auch von der Art des Chlorirens abzuhängen, so zwar, dass bei briskem Erhitzen relativ viel Perchlormethan und Perchloräthan entstehen.¹⁾

Bei der Chlorirung der sauerstoffhaltigen aromatischen Substanzen war es mir zunächst um den Nachweis von Perchlorbenzol zu thun; erst später habe ich mich um die Rolle, welche der verschwundene Sauerstoff spielt, des Näheren angenommen, bin jedoch durch Verhältnisse gehindert worden, die Untersuchung vollständig zu ergänzen, woher es auch kommt, dass nicht überall neben Perchlorbenzol auch Koblendioxyd, Perchlormethan und Perchloräthan nachgewiesen worden sind. Am durchgängigen Auftreten dieser Körper kann indessen nach den Analogien nicht gezweifelt werden und zudem ist das constatirte Perchlorbenzol so zu sagen der Bürge für die Bildung dieser anderen Substanzen.

Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$.

Es diente käufliches Kresol, welches von 200—203° übergieng. Dasselbe wurde zunächst in der Kälte erschöpfend chlorirt, wobei eine sehr zähe, tief rothe Masse entstand, welche ich in üblicher Weise der Einwirkung von Chlorjod unterzog. Die Temperatur ist hierbei nur langsam zu erhöhen, da andernfalls sehr leicht Verkohlung eintritt.

Man erhält schliesslich eine langstrahlig krystallinische Reaktionsmasse mit anhängender ölliger Flüssigkeit und wurde einerseits Per-

¹⁾ Ob eine passend geleitete Chlorirung nicht auch bei sauerstofffreien aromatischen Substanzen zur Zerlassung wenigstens eines kleinen Theils ihrer Kerne führen kann, wird untersucht werden. Ma.

chlormethan nachgewiesen, andererseits eine reichliche Menge von Perchlorbenzol dargestellt. Schmelzp. 223° , Siedep. $309^{\circ}.5$ (Thermtr.-Dpf. bis 130° , Brstd. 725 Mm.).

Ein weiterer Versuch ergab, dass die Methylgruppe des Kresols beim Erhitzen mit Chlorjod schon bei 100° abgespalten wird, auch war ein phenolartiger Körper nicht mehr vorhanden, indem die Reaktionsmasse von Natronlauge nicht mehr gelöst wurde. Hier erfolgt also die Ablösung der Seitenketten des aromatischen Kerns um Vieles früher wie die vollständige Chlorirung.



Das Thymol oder Oxycymol lieferte beim durchgreifenden Chloriren der Hauptsache nach dieselben Endprodukte, welche Krafft und Mers beim Cymol erhalten hatten; überdies entsteht auch Kohlendioxyd.

Das schliesslich erlangte Reaktionsprodukt war eine vorwiegend nadelförmig krystallinische, zudem von Oel getränkte Masse. Sie bestand aus Perchlorbenzol (Schmelzpunkt 223° , Siedepunkt 309°), Perchlormethan und Perchloräthan (Schmp. 131° ; Verwandlung in Perchloräthylen und Zurückverwandlung).

Ein weiterer Versuch ergab, dass die Seitenketten des Thymols ganz so wie diejenigen des Kresols schon bei niedriger Temperatur abgelöst werden. Erhitzt man die zähflüssige Masse, welche beim Chloriren des Thymols in der Kälte erhalten wird, mit Chlorjod bis auf 100° , so entstehen zunächst lange breite Krystallnadeln, schliesslich erhält man eine breiartige, öldurchtränkte Masse, welche campherartig riecht und, wie die intensive Pseudocyanürreaction zeigte, reichlich Perchlormethan enthielt.

Wurde nach dem Abdunsten dieses letzteren der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, so ging ein Oel, der Träger des Camphergeruches, über. Dieses Oel lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf 300° Perchloräthan und Perchlormethan und wird hier nach unvollständig chlorirtes Propan gewesen sein. Uebrigens theilt schon Lallemand mit, dass sein fünffach gechlortes Thymol bei 200° sich zersetzte in Salzsäure, Propylen, einen erstarrenden Körper und Kohle.

Die bei der Destillation mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Masse war in Natronlauge unlöslich und daher kein Phenol mehr. Damit stimmt auch überein, dass mit Chlorjod behandeltes Thymol schon bei 100° seinen Sauerstoff verliert resp. Kohlendioxyd entwickelt.

Resorcin $C_6 H_4 (OH)_2$, und Chloranil $C_6 Cl_4 O_2$.

Es wurde durch einen vorläufigen Versuch constatirt, dass das Resorcin beim energischen Chloriren reichlich Perchlorbenzol liefert. Schmelzpunkt 223° , Siedepunkt 310° , (Thermometer bis 130° im Dpf., Bar. 725 Mm.)

Dasselbe Resultat zeigte sich auch beim Chloranil, welches in dessen relativ schwer in Perchlorbenzol übergeht. Daneben ergab eine kleine Probe das Auftreten von Perchlormethan und Kohlendioxyd.

Pyrogallussäure $C_6 H_3 (OH)_3$.

Die Chlorirung dieses Phenols ist behutsam auszuführen, da sonst Verkohlung eintritt. Ich habe es zunächst in der Kälte theils in Chloroform gelöst, theils suspendirt, bis zur Erschöpfung geschlort, worauf das Chloroform vollständig verjagt wurde. Die hierbei erhaltene dunkle, lockere Masse habe ich mit zeitweise regenerirtem Chlorjod schliesslich bis über 300° erhitzt. Sie wurde um 100° dickflüssig, enthielt bei 200° , wie eine Probe zeigte, schon Perchlormethan und bestand bei 300° der Hauptsache nach aus Perchloraethan mit weniger Perchlormethan.

Nach Entfernung des Chlorjods destillirte ich den Rückstand mit Wasserdämpfen, wobei fast Alles überging und neben etwas Perchlormethan sehr reichlich, als schön weisse, krystallinische Masse Perchloraethan erhalten wurde. Camphergeruch, Schmelzpunkt 181° ; Reductionsmittel veranlassen eine bei 122° siedende Flüssigkeit (Perchloraethylen), woraus durch Chlorjod das krystallinische Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, so dass dessen Identität mit Perchloraethan sicher steht.

Perchlorbenzol habe ich unter den Zersetzungsprodukten der Pyrogallussäure nicht auffinden können, dagegen ergab eine nachträgliche Probe das Entstehen von Kohlendioxyd.

Das Fehlen von Perchlorbenzol beweist, dass die charakteristischen Kohlenstoffkerne sauerstoffreicher aromatischer Körper, wenn man diese einer durchgreifenden Chlorirung unterwirft, vollständig zertrümmert werden können, so dass nur Körper aus der Fettreihe erhalten werden.

Aehnliche Erfahrungen sind übrigens schon früher gemacht worden, so geben Hlasiwetz und Habermann¹⁾ an, dass das Phloroglucin, also ein Isomeres der Pyrogallussäure, durch die Einwirkung von Chlor, allerdings in Gegenwart von Wasser, schon in der Kälte unter Bildung von Dichloressigsäure zersetzt werde.

¹⁾ Wiener acad. Ber. (2. Abthlg.) 62. 125.

Noch habe ich zwei Aetherarten des Phenols untersucht.

Anisol $C_6 H_5 (OCH_3)$.

Es wurde zunächst in der Kälte schliesslich unter Zusatz von Jod bis zur Erschöpfung gechlort, worauf ich die hierbei erlangte rötlichgelbe Krystallmasse der Einwirkung von Chlorjod bei höherer Temperatur unterzog. Ich erhielt derart nadelig krystallisiertes Perchlorbenzol und daneben eine Flüssigkeit, welche als Perchlormethan erkannt wurde.

Das Perchlorbenzol habe ich in der üblichen Weise durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt. Schmelzpunkt 223° , Siedepunkt 309° . (Thermometer bis 130° im Dpf. Brstd. 722 Mm.)

Ein weiterer Versuch zeigte, dass das Anisol schon bei 200° Perchlorbenzol liefert; noch vorher war das Auftreten von Perchlormethan zu constatiren.

Phenetol $C_6 H_5 (OC_2 H_5)$.

Das Phenetol verhält sich beim Chloriren, wie vorausszusehen war, dem Anisol ganz analog. Man erhält in der Kälte einen rötlich gefärbten sähen Körper und daraus beim Erhitzen mit Chlorjod auf höhere Temperatur eine aus nadelig und körnig krystallinischen Partien gebildete Masse mit starkem Camphergeruch. Mit Wasserdämpfen ging sehr reichlich Perchloraethan über, während der Rückstand aus Perchlorbenzol bestand. Schmelzpunkt des Perchloraethans 181° , des Perchlorbenzols 223° , sein Siedepunkt 310° .

Die eben erwähnte Zersetzung des Phenetols unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchloraethan geht, wie ein specieller Versuch zeigte, schon bei 200° vor sich, doch muss in diesem Falle, um die Reaction vollständig durchzuführen, sehr anhaltend erbitzt werden.

Endlich habe ich auch den

Campher $C_{10} H_{16} O$

einer erschöpfenden Chlorirung unterzogen.

In der Kälte wurde der Campher vom Chlor kaum angegriffen, dagegen erfolgte bei 100° zumal in Gegenwart von Jod eine lebhaftere Salzsäureentwicklung. Die Chlorirung wurde durch Erhitzen der zähflüssig gewordenen Masse mit Chlorjod schliesslich bis über 300° vollständig gemacht. Es ist übrigens der Gang der Reaction ein sehr langsamer, auch darf man ihn nicht durch rasche Temperatursteigerung beschleunigen, da sonst unfehlbare Verkohlung eintritt.

Gegen 250° hatten sich in der Reactionsmasse neben einer Flüssigkeit Nadeln, wahrscheinlich von Perchlorbenzol, gebildet, die Flüssig-

keit erwies sich als Perchlormethan. Das Endreactionsprodukt war ein Gemenge von Perchlorbenzol, Perchloraethan und Perchlormethan; ich habe diese Körper wie üblich nachgewiesen. Schmelzpunkt des Perchloraethans 181° , des Perchlorbenzols 223° , sein Siedepunkt 310° (Thermometer bis 130° im Dpf., Bar. 720 Mm.)

Der Sauerstoff des Camphers wird wohl zweifellos als Kohlendioxyd eliminiert worden sein.

Eine Uebersicht der bisher gewonnenen Resultate führt zur Annahme, dass fast alle sogenannten aromatischen Substanzen bei erschöpfender Chlorirung Perchlorbenzol oder eventuell Perchlordiphenyl liefern werden; eine Ausnahme hiervon dürften einige sehr sauerstoffreiche Körper bilden, indem bei solchen durch den Sauerstoff eine Zertrümmerung aller aromatischer Kerne veranlasst werden kann, so dass in derartigen Fällen ausser Kohlendioxyd nur Chlorkohlenstoffe der Fettreihe entstehen.

Die hier geschilderten Reactionen bei erschöpfenden Chlorirungen sind als eigentliche Verbrennungsvorgänge zu bezeichnen, indem sie immer wieder dieselben Produkte d. h. einzeln, paarweise oder zusammen Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchloraethan und Perchlormethan ergeben.

Universität, Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

388. E. Gessner: Zur Kenntniss der Naphtalinsulfinsäuren.

(Eingegangen am 6. October; vorlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Ueber diese Säuren scheint bis jetzt nur eine kurze Angabe von Otto¹⁾ vorzuliegen, wornach bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine aetherische Lösung des Naphtalinsulfochlorürs das Natriumsalz der Naphtalinsulfinsäure (naphtalinschwefligen Säure) entsteht. Die Säure selbst wird als ein dickliches, in Wasser schwer lösliches Oel beschrieben, welches sich an der Luft zu Naphtalinsulfosäure oxydirt, durch Zink und Schwefelsäure in Naphtylsulfhydrat übergeht. Eine Analyse der Säure — wohl hauptsächlich α Sulfinsäure — ist nicht zu finden.

Ich habe unter diesen Verhältnissen, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz die Untersuchung der α und β Naphtalinsulfinsäure sowie einiger ihrer Derivate übernommen.

α Naphtalinsulfinsäure.

Um diese Säure zu erhalten, trug ich in eine absolut aetherische Lösung des α Naphtalinsulfochlorürs (20 bis 25 Gr.), welche sich in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 188.

einem Kolben am Rückflusskühler befand, allmählig und in kleinen Portionen schliesslich bis zum Ueberschuss Natriumamalgam ein; das Erhitzen wurde so lange unterhalten, bis eine Probe der Lösung beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess; hierzu mögen 10 bis 12 Stunden genügen. Ist die Reaction vollendet, so destillirt man den Aether ab, löst die Reactionsmaasse, welche der Hauptsache nach aus der Natriumverbindung der α Sulfinssäure und aus Kochsalz besteht, in nicht zu vielem Wasser auf, setzt überschüssige Salzsäure hinzu und dampft stark ein; nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehenlassen hatte sich die meiste α Naphtalinsulfinssäure krustig ausgeschieden.

Um die noch gefärbte Säure zu reinigen, stellt man wiederholt ihr Bariumsulfat dar und zersetzt es wieder durch verdünnte Schwefelsäure, das Bariumsulfat hält färbende Stoffe zurück; hierauf wird die wässrige Lösung der Sulfinssäure mit Bleicarbonat gekocht; filtrirt und das entstandene Bleisulfat durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt; das Schwefelblei reißt die noch übrigen Verunreinigungen mit sich zu Boden, so dass das Filtrat davon beim Eindampfen rein weisse, krystallinische Sulfinssäure absetzt.

Die Analyse der Säure ergab zur Formel, $C_{10}H_7SO_2H$, stimmende Werthe.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	62.40	62.50
Wasserstoff	4.18	4.16

Die reine α Sulfinssäure bildet schöne, weisse, glänzende Schüppchen, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen; sie löst sich nur schwer in salzsäurehaltigem, weit leichter in reinem Wasser, mässig in Alkohol und spärlich in Aether.

Durch verdünnte Salzsäure wird die Sulfinssäure bei 180° unter Bildung von Naphtalin und schwefliger Säure resp. Schwefeldioxyd und Wasser zersetzt.



Die Spaltungsprodukte wurden in üblicher Weise nachgewiesen; das Naphtalin schmolz bei 79.5° .

In wässriger Lösung fixirt die α Naphtalinsulfinssäure direct Brom und scheint eine gebromte Sulfinssäure zu entstehen.

Die Salze der α Säure bilden seidenglänzende Schüppchen oder Nadeln; sie sind in Wasser und in Alkohol mehrentheils leicht löslich.



Gefd. im entwässerten Salz 16.28, ber. 16.96 pCt. Kalium. Lufttrockne Verbindung gefd. 3.71, ber. 3.75 pCt. Wasser. — Weisse, seidenglänzende Schüppchen, die aus concentrirter wässriger Lösung strahlig gruppirt anschliessen.

α Bariumsals $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wasserfreie Verbindung gefd. 26.54, ber. 26.39 pCt. Barium. Luftrocknes Salz gefd. 4.89, ber. 4.95 pCt. Wasser. — Bildet feine, seidenglänzende, wenig lösliche Nadeln. 1 Theil des Salzes löst sich in 201 Thln. Wasser von 14° und in 50 Thln. siedendem Wasser.

 α Bleisalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Pb + H_2O$.

Entwässertes Salz gefd. 34.85, ber. 35.15 pCt. Metall. Krystallisirte Verbindung lieferte 2.86, ber. 2.97 pCt. Wasser. Dieses entweicht gegen 200°, wobei die Verbindung etwas grau wird. — Das Bleisalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in langen, verzweigten und seidenglänzenden Nadeln, wird auch von Alkohol reichlich gelöst.

 α Silbersalz $C_{10}H_7SO_2Ag$.

Gefd. 36.32, ber. 36.12 pCt. Metall. Ist wasserfrei. — Weisse, in Wasser wie Alkohol leicht lösliche Schüppchen; können unverändert auf 200° und darüber erhitzt werden.

 β Naphtalinsulfinsäure.

Das β Naphtalinsulfchlorür wird durch Natriumamalgam (von teigiger Beschaffenheit) leicht angegriffen. Bei concentrirten aetherischen Lösungen vollzieht sich die Reaction wenigstens zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, was bei der α Verbindung nicht der Fall war. Die Zersetzung wurde schliesslich durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig gemacht. Man erhält das Natriumsalz der β Naphtalinsulfinsäure gemischt mit Kochsalz als krystallinisches Pulver; durch Alkohol ist es leicht auszuziehen und zu isoliren. Wird die wässrige Lösung des Salzes mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so fällt die β Naphtalinsulfinsäure direct heraus.

Ihre Analyse ergab die erwarteten Werthe:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	62.13	62.35	62.50
Wasserstoff	4.18	4.17	4.16

Die β Säure bildet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver und ist unterschiedlich von der isomeren α Substanz nahezu glanzlos. Von Alkohol, Aether und reinem Wasser wird die β Substanz nicht gerade schwer gelöst, dagegen kaum von verdünnter Salzsäure, sie schmilzt bei 105° und erstarrt wieder bei 84—86°. Auffallender Weise wird die β Säure durch verdünnte Salzsäure leichter zersetzt wie α Substanz, nämlich schon bei 150°. Auch hier entstehen Schwefeldioxyd und Naphtalin.

Unter den Salzen der β Naphtalinsulfinsäure erwähne ich zuerst das

β Kaliumsalz $C_{10}H_7 \cdot SO_2 K + \frac{1}{2} H_2O$.

Entwässerte Verbindung gefd. 16.13 pCt. Kalium; lufttrocknes Salz gefd. 3.52 pCt. Wasser, ber. a. a. a. O. — Weisse, schwach glänzende Schüppchen, lösen sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

 β Bariumsalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba$.

Gefd. 26.48 pCt. Baryum. Anhydrisches Salz. — Weisse, schwach seidenglänzende und ziemlich wenig lösliche Nadeln. 1 Theil des Salzes bedarf 21.5 Thl. Wasser von 15° oder 16 Thl. siedenden Wassers zur Lösung; ist somit leichter löslich wie α Verbindung.

 β Calciumsalz $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2Ca + 3H_2O$.

Wasserfreie Verbindung enthält 9.31 pCt. Calcium; krystall. Salz gefd. 11.33, ber. 11.34 pCt. Wasser. — Weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

 β Magnesiumsalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Mg + 6H_2O$.

Entwässertes Salz gefd. 6.02, ber. 5.91 pCt. Magnesium; lufttrockene Verbindung gefd. 21.05, ber. 21.01 pCt. Wasser. — Fettglänzende Schüppchen, die sich leichter in Alkohol wie in Wasser lösen.

Leitet man über eine wässrige Lösung von β Naphthalinsulfinsäure Bromdampf, so wird als weisses Pulver sofort eine Brom- β -Naphthalinsulfinsäure abgeschieden. Auch das Bariumsalz dieser Säure bildet ein weisses, körniges, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliches Pulver.

Das entwässerte Bariumsalz lieferte 19.92 pCt. Metall statt der 20.18 pCt., welche die Formel $(C_{10}H_7BrSO_2)_2Ba$ verlangt, und ist dadurch das Vorkommen einer Monobromsulfinsäure bewiesen.

Wiederholte Versuche, um aus den Chlorüren der isomeren Naphthalindisulfosäuren die entsprechenden Disulfinsäuren zu erhalten, blieben erfolglos. Die in Benzol gelösten Chlorüre wurden von Natriumamalgam auf dem Wasserbade überhaupt gar nicht angegriffen; auch im geschlossenen Rohre bei 150° war das Ergebniss kein anderes erhitze man noch höher, so erfolgte eine langsam zunehmende Verkohlung.

Ich suchte nun diejenige Bromnaphthalinsulfinsäure darzustellen, welche Otto¹⁾ aus dem Bromnaphthalinsulfochlorür mit Natriumamalgam erhalten zu haben glaubte, indessen nicht genauer untersucht hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 186.

Das Bromnaphthalinsulfoclorür bildet nach Otto eine ölförmige bis terpeninartige, klebrige Masse.

Eine solche Masse erhielt auch ich bei Anwendung des von Otto beschriebenen Verfahrens (Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf das Natriumsalz der Bromnaphthalinsulfosäure). Durch wiederholtes Kochen der aetherischen Lösung dieser Masse mit Thierkohle wurde indessen eine feste Substanz erzielt, welche ich mehrmals aus Aether umkrystallisirte und endlich in schön weissen Nadeln erhielt, die bei 115—116° schmolzen.

Eine vermeintliche Chlorbestimmung zeigte, dass diese Krystalle nicht das vermuthete Bromnaphthalinsulfoclorür sondern ein Chlor-naphthalinsulfobromür seien. In der That wurden bei Zersetzung der Substanz mit Ammoniak u. s. w. als Bromsilber 26.47 pCt. Brom erhalten, während der zuletzt erwähnte Körper 26.19 pCt. liefern sollte. Zunächst wird wohl ein Bromnaphthalinsulfoclorür entstanden sein und aus diesem durch Umlagerung der Halogenatome das Chlorsulfobromür.



Zur Erlangung der dem Chlornaphthalinsulfobromür entsprechenden Chlorsulfinsäure habe ich das Bromür in absolutem Aether gelöst und mit Natriumamalgam zusammengebracht; schon in der Kälte trat eine lebhaft Reaction ein und setzte sich reichlich krystallinische Substanz ab. Die Reactionsmasse wurde in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft; hierauf habe ich die freie Halogensulfinsäure durch Alkohol vom Kochsalz getrennt. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung schied sich die Sulfinsäure theils in Krusten, theils noch ölig aus; sie wurde durch wiederholte Darstellung ihres Bariumsalzes und Zersetzung desselben durch verdünnte Schwefelsäure (Bariumsulfat hält viel Verunreinigung zurück) gereinigt und in weissen Schüppchen schliesslich aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab zur Formel einer Chlornaphthalinsulfinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{H}$, stimmende Werthe:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	52.83	52.98
Wasserstoff	3.12	3.09
Chlor	15.48	15.67

Das bei der Bestimmung des Chlors nach Carius erhaltene Halogensilber hatte vor und nach dem Glühen im Chlorstrom dasselbe Gewicht und war somit ganz frei von Bromsilber.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung der Chlornaphthalinsulfinsäure Chlorbarium, so entsteht zuerst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit ein pulveriger Niederschlag, der aus siedendem Wasser

in lebhaft glänzenden Schuppen anschoss und die reine Bariumverbindung der Chlornaphtalinsulfinsäure, $(C_{10}H_7Cl.SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, war. Wasserfreie Verbindung gefd. 23.16, ber. 23.30 pCt. Barium; lufttrocknes Salz gefd. 4.38, ber. 4.40 pCt. Wasser. Von Alkohol wird diese Verbindung fast gar nicht gelöst.

Noch will ich erwähnen, dass aus den alkoholischen Mutterlängen der rohen öligen Chlornaphtalinsulfinsäure in geringer Menge weisse, glänzende Schüppchen anschossen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und durch die Analyse als eine Naphtalinsulfinsäure erkannt worden sind.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	62.55	62.38	62.50
Wasserstoff	4.15	4.16	4.16

Nach ihren Eigenschaften ist die hier erwähnte Substanz sicher α Naphtalinsulfinsäure. Wie schon erwähnt, war nur sehr wenig von dieser Säure entstanden und ist wohl ihr Auftreten spurweiser Feuchtigkeit im angewandten obschon scheinbar ganz trocknen Aether zuzuschreiben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

399. Emil Gessner¹⁾: Ueber die erschöpfende Einwirkung des Broms auf einige aromatische Körper.

(Eingegangen am 6. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowskt.)

Die Halogene verhalten sich bekanntlich bei ihrer Einwirkung auf Körper der Fettreihe sowie der aromatischen Reihe stufenweise analog, und zwar nimmt das Chlor bezüglich der chemischen Energie die erste, das Brom eine mittlere, das Jod die letzte Stelle ein. Dabei nähert sich nach den vorliegenden Angaben das Brom entschieden mehr dem Chlor als dem Jod; wir kennen z. B. ein Perchlornaphtalin und ein Pentabromnaphtalin, dagegen lässt sich aus Jod und Naphtalin kaum ein einziges Substitutionsprodukt erhalten.

Es sind nun in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium zahlreiche organische Substanzen in erschöpfender Weise chlorirt worden und haben sich dabei einfache Reaktionsverhältnisse ergeben, indem schliesslich immer wieder dieselben drei bis vier Chlorkohlenstoffe, bez. Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchlormethan und Perchloräthan, erhalten wurden. Unter solchen Verhältnissen hatte es ein

¹⁾ Herr Gessner weilt leider nicht mehr unter den Lebenden. Der hoffnungsvolle junge, erst einundzwanzigjährige Mann, ebenfalls Mitglied unserer Gesellschaft, erlag nach wenigen Tagen einem heftigen Typhus. Von befreundeter Seite her ist für demnächst eine kurze Lebensskizze in Aussicht gestellt worden. Merz.

besonderes Interesse zu wissen, wie weit die chemische Energie des Broms derjenigen des Chlors gleichkommt.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz die erschöpfende d. h. bei möglichst hoher Temperatur durchgeführte Bromirung verschiedener Körper aus der aromatischen Reihe übernommen. Natürlich liess sich nicht hoffen, durch Brom so durchgreifende Reactionen zu erzielen wie sie das Chlor liefert, indessen ist es mir gelungen, wenigstens einige Spaltungen zu erlangen.

Bei diesen Spaltungen aromatischer Körper durch Brom ist zu berücksichtigen, dass das Perbrommethan, nach den Beobachtungen von Wahl, gegen 300° , wenn auch nur langsam, Brom abstösst und in Perbrombenzol¹⁾ übergeht. (Die Zwischenstufen bei dieser Reaction, nämlich das Perbromäthan und Perbromäthylen, verschwinden unter den erwähnten Verhältnissen rasch und sind in der Regel nur schwer zu fassen.)



Kann also bei einer Spaltung, welche Perbrommethan liefern sollte, dasselbe nicht bemerkt werden, so erklärt sich seine Abwesenheit durch die eben angeführte secundäre Reaction.

Zuerst habe ich einer durchgreifenden Bromirung unterzogen das

Benzol $\text{C}_6 \text{ H}_6$.

Das höchste bis jetzt dargestellte Bromsubstitutionsprodukt des Benzols ist das Pentabrombenzol, welches Kekulé²⁾ durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom erhielt; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 260° .

Ich habe nun versucht, das Hexabrombenzol unter Zuzugabe sehr hoher Temperaturen direct aus Benzol und jodhaltigem Brom zu erlangen. Zu diesem Zwecke liess ich das jodhaltige Brom tropfenweise in gekühltes Benzol fallen; es erfolgte eine sehr heftige Bromwasserstoffentwicklung und war schon nach kurzer Zeit eine krystallinische Masse — wahrscheinlich von Bi- und Tribrombenzol — entstanden. Diese Masse wurde nun in nicht zu grossen Partien mit überschüssigem Brom eingeschmolzen und vorerst so lange auf 80 bis 100° erhitzt, bis beim Oeffnen des Rohrs nur noch wenig Bromwasserstoff entwich. Ich steigerte hierauf die Temperatur von 50 zu 50° , indem ich dieselbe Temperatur so lange einhielt, bis sich ein nur noch

¹⁾ Denselben Körper hat nun Hr. Wahl bei Verfolgung der früher erwähnten Versuche (Diese Berichte IX, S. 1045) auch durch energisches Bromiren des Hexyljodids (aus Mannit) erhalten. Er entsteht aus diesem Jodür neben Kohle und Perbrommethan schon gegen 200° . Der Benzolkern scheint sich hier noch früher zu bilden wie bei der von Hrn. Krafft S. 1085, beschriebenen Chlorirung des Hexyljodürs.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 173.

schwacher Druck zeigte, derart erreichte ich schliesslich 350—400°; nach 20—30stündigem Erhitzen auf diese Temperatur hatte alle Bromwasserstoffentwicklung aufgehört. Es zeigten sich schon von 150° an im Rohr nadlige Krystalle, zuletzt bildete die ganze Masse einen strahligen Complex von zolllangen Nadeln. Das so erlangte Endprodukt wurde nun mit wässriger Natronlauge extrahirt, um alles freie Brom und Jod wegzunehmen, dann aus siedendem Toluol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Die ersten Analysen schienen darzuthun, dass der erhaltene Körper ein Gemisch von Penta- und Perbrombenzol sei; sein Schmelzpunkt lag übrigens oberhalb 300°. Ich habe unter solchen Umständen meine Substanz zu wiederholten Malen zusammen mit Bromdämpfen durch eine glühende Röhre getrieben, und nun wieder analysirt. Vier sorgfältig ausgeführte Analysen ergaben folgende Zahlen:

Kohlenstoff 14.68 14.22 14.21 14.06 pCt.

Theoretisch verlangt das Perbrombenzol 13.04, das Pentabrombenzol 15.22 pCt. Kohlenstoff. Da der analysirte Körper ganz frei von Wasserstoff war, so liess sich vermuthen, dass die Abweichungen im Kohlenstoffgehalt vom Perbrombenzol durch einen geringen Chlorgehalt des angewandten künstlichen Broms veranlasst worden seien; auch konnte ein solcher in der That nachgewiesen werden. Ich reinigte nun das Brom durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, dann durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Theile, und es gelang mir nun in der That mit solchem Brom, dann Jod und Benzol, allerdings erst nach circa 150stündigem Erhitzen in der schon früher beschriebenen Weise, einen Körper zu erhalten, dessen Analysen reines Perbrombenzol ergaben.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	13.50	13.46	13.04
Brom	86.82	—	86.95.

Das Perbrombenzol ist in den Eigenschaften dem Perchlorbenzol sehr ähnlich, indessen schmilzt es viel höher bez. noch nicht bei 310°, verbrennt dagegen um Vieles leichter. Bei Luftabschluss erträgt das Perbrombenzol eine mittlere Glühhitze, ohne verändert zu werden. Es löst sich mässig in siedendem Benzol, Toluol, leichter in siedendem Anilin und Terpentinöl, dagegen schwieriger in kochendem Ligroin, Eisessig und Chloroform, und krystallisirt aus allen Lösungen in schönen, weissen Nadeln; am schönsten in langen, glänzenden Nadeln erhält man es aus einer gesättigten, heissen Chloroformlösung. Von Alkohol und Aether wird das Perbrombenzol so gut wie nicht gelöst. Das Perbrombenzol sublimirt relativ leicht in prachtvollen, meistens federbartähnlich gereihten und mitunter zolllangen Nadeln.

Ein anderer Körper, den ich erschöpfend bromirte, war das



Eine Perchlorverbindung dieses Körpers ist noch nicht bekannt, dagegen erhielten Beilstein und Kuhlberg¹⁾ bei hoher Temperatur aus Toluol mit fünffach Chlorantimon Perchlorbenzol. Von gebromten Toluolen scheinen bis jetzt nicht höhere als die Biderivate bekannt zu sein.

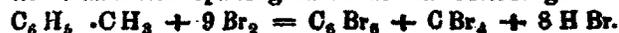
Um zu höheren Bromsubstitutionsprodukten des Toluols zu gelangen, wurde das vorerst in der Kälte mit Brom behandelte Toluol genau ebenso weiter bromirt, wie vorhin beim Benzol geschildert worden ist. Nach ungefähr 5stündiger Einwirkung hatte ich eine Temperatur von 350° erreicht, welche ich noch weitere 20 Stunden lang einhielt, bis endlich alle Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte.

Um 250° herum bestand die Reactionsmasse aus quadratischen Blättchen, welche bei noch höherer Temperatur in Nadeln übergingen. Verkohlung war nicht zu bemerken. — Die endlich erhaltene Substanz wurde zur Beseitigung des überschüssigen Broms und Jods mit Natronlauge ausgezogen und dann mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei indessen nur wenig krystallinische Substanz überging. Diese Substanz bildete Blättchen, zeigte den Geruch sowie den Schmelzpunkt 89° des Perbrommethans und gab auch die charakteristische Isocyanidreaction, so dass an der Identität mit Perbrommethan nicht zu zweifeln ist. Da Perbrommethan vorlag, so musste auch Perbrombenzol entstanden sein; in der That bestand die ganze bei der vorerwähnten Destillation zurückgebliebene Masse aus diesem Körper.

Das Perbrombenzol wurde aus Toluol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen, schliesslich sublimirt und derart völlig rein erhalten, wie dies die folgenden Kohlenstoffbestimmungen zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	12.89	13.23	13.04

Die erschöpfende Bromirung des Toluols führt also zu einem analogen Resultate wie die erschöpfende Chlorirung; als Ausdruck der durch sie veranlassten Spaltung haben wir die Gleichung:



Wahrscheinlich war übrigens der grössere Theil des Perbrommethans schon in Perbrombenzol übergegangen, denn die Ausbeute am Methankörper war nur gering. Das aus Toluol erlangte Perbrombenzol gleicht durchaus dem direct gewonnenen Produkt. Die Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben.

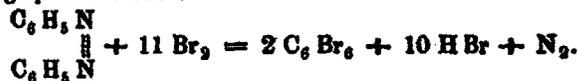
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 309.

Verhältnissmässig leicht lieferte Perbrombenzol das

Azobenzol (C₆H₅)₂N₂.

Das mit Brom versetzte Azobenzol erwärmte sich, wie schon Werigo¹⁾ es beschreibt, ohne dass zunächst Bromwasserstoff entwich; nach einiger Zeit jedoch, besonders auf Zusatz von etwas Jod, trat heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Ich konnte nun gleich eine Temperatur von 100° anwenden. Die Reaktionsmasse erstarrte beim Erkalten und bildete durchgängig feine Nadeln; ich erhöhte die Temperatur verhältnissmässig rasch; nach 300° trat partielle Verkohlung ein; als auf 350° erhitzt worden war, konnten an sonst freien Theilen im Innern der Röhre feine, dem Perbrombenzol ähnliche Nadeln gesehen werden. Es bedarf nur etwa 45 Stunden zur vollständigen Bromirung, d. h. um so weit zu gelangen, dass sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelte.

Die Reaktionsmasse wurde natürlich mit Natronlauge behandelt, ferner mit Wasser der Destillation unterworfen; ich erhielt jedoch nicht die geringste Menge an übergegangener Substanz. Der Rückstand enthielt ausser Kohle nur Perbrombenzol, somit war aller Stickstoff abgespalten worden.



Das aus Toluol und Chloroform umkrystallisirte Rohprodukt hatte durchaus alle Eigenschaften des normalen Perbrombenzols. Im Weiteren ergab eine Verbrennung den durch die Formel C₆Br₆ beanspruchten Gehalt an Kohlenstoff:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	13.82	13.04.

Ein Körper, dessen Bromderivate schon vielfach untersucht worden sind, ist das

Phenol C₆H₅.OH.

Man kennt sowohl das Perchlor- wie Perbromphenol; das letztere wurde durch Erhitzen von Tribromphenol mit überschüssigem Brom auf 220° dargestellt.

Ich habe nun das Verhalten des Phenols zu jodhaltigem Brom bei noch höheren Temperaturen untersucht. Es wurde Phenol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem, dann mit jodhaltigem Brom behandelt; hierbei entstand schliesslich eine breiige Masse, welche ich unter Verschluss mit überschüssigem Brom zuerst auf blos 50—70° erhitzt habe. Der Druck beim Oeffnen der Röhre war ein sehr gros-

¹⁾ Ebendas. 185, 175.

ser; erst nachdem ich die erwähnte Temperatur 20–25 Stunden lang unter zeitweisem Oeffnen der Röhre beibehalten hatte, steigerte ich sie um weitere 50°; schon bei 100° bestand die ganze Masse nur aus Nadeln, die sich zu atlasglänzenden Büscheln gruppiert hatten; bei 300° angelangt, trat gelinde Verkohlung ein und schliesslich war bei 350° und sogar darüber kein Bromwasserstoff mehr zu bemerken. Das Reactionprodukt wurde nun mit Natronlauge geschüttelt und erwärmt, welche indessen ausser Brom und Jod nichts aufnahm. Ich habe hierauf die rückständige violettbraune Masse mit Toluol ausgekocht; sie ging bis auf etwas Kohle vollständig in Lösung. Die Lösung lieferte beim Eindampfen schöne Nadeln, welche sublimirt ganz dem Perbrombenzol gleichen und sich durch die Analyse auch als solches erwiesen.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	13.35	13.04.

Das Phenol war also bei der hohen Temperatur durch das Brom unter Bildung von Perbrombenzol und unter Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt worden. Wie ein besonderer Versuch zeigte, entweicht der Sauerstoff als Kohlendioxyd; lässt man die Gase aus dem Reactionrohr durch Barytwasser gehen, so fällt in reichlicher Menge Bariumcarbonat heraus. Die Kohlendioxydbildung erfolgt, wie es scheint, gleichzeitig mit der um 300° stattfindenden wenn auch nur sehr limitirten Kohlenbildung.

Naphtalin $C_{10}H_8$.

Man kennt das Perchlornaphtalin, dagegen ist das bis jetzt dargestellte höchste Bromderivat des Naphtalins blos ein Pentabromderivat, welches Glaser ¹⁾ durch Erhitzen von Dibromnaphtalin mit Brom auf 150° erhalten hat.

Es war anzunehmen, dass bei noch höherer Temperatur auch ein noch höheres Naphtalinbromderivat, vielleicht die Perbromverbindung, entstehen würde. Ich ging von rohem Dibromnaphtalin aus. Es wurde dieses im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Brom und etwas Jod zunächst ungefähr 30 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Druck beim zeitweisen Oeffnen der Röhre war stets sehr stark; nachdem derselbe endlich nachgelassen hatte, erhitzte ich auf 150°, wo die Pentabromverbindung entstehen soll, und stieg dann langsam bis zu 350°. Die Reactionsmasse bestand fortwährend aus ziemlich langen Nadeln; Verkohlung war nicht wahrzunehmen. In summa mögen wohl an 100 Stunden aufgewandt worden sein, um schliesslich so weit zu gelangen, dass sich beim Oeffnen der Röhre kein Druck mehr zeigte. — Nachdem das überschüssige Brom und Jod durch Natronlauge entfernt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 44.

worden war, krystallisirte ich die rückständige, nadlige, krystallinische Masse aus Chloroform um und analysirte eine sublimirte Probe.

Die Analysen zeigten, dass das Endprodukt kein Perbromkörper, sondern nur ein Hexabromnaphtalin, $C_{10}H_2Br_6$, sei.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	20.05	19.71	19.93
Wasserstoff	0.42	0.38	0.38
Brom	80.02	—	79.74.

Das Resultat eines angestellten quantitativen Versuches sprach ebenfalls für ein Hexabromnaphtalin.

0.556 Gr. Dibromnaphtalin lieferten nämlich bei erschöpfender Bromirung 1.1825 Grm. Hexabromnaphtalin; theoretisch verlangt 1.1708 Grm.

Das Hexabromnaphtalin ist äusserlich dem Perbrombenzol sehr ähnlich; es löst sich in heissem Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin, wenn auch nicht leicht, auf, ist dagegen in Alkohol und Aether nicht löslich; es krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Die bei der Sublimation erhaltenen Nadeln unterscheiden sich von denen des Perbrombenzols dadurch, dass sie verfilzt und nicht wie diese federfahnenartig aneinandergereiht sind. Das Hexabromnaphtalin schmilzt bei $245-246^{\circ}$, erstarrt wieder zwischen 195 und 200° und ist unverändert flüchtig.

Zuletzt habe ich noch das

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$

bromirt, für welches schon verschiedene Bromderivate bekannt sind.

Vor allem hat Gnehm ¹⁾ durch Behandlung von Diphenylamin in Eisessiglösung mit Brom neben einander ein Tri-, Tetra- und Hexabromdiphenylamin dargestellt. Das Tetrabromdiphenylamin war übrigens schon früher von A. W. Hofmann ²⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin erhalten worden. Zur Gewinnung dieser Körper bedurfte es keiner hohen Temperatur daher war auch anzunehmen, dass sich unter dem Einflusse einer Temperatur von 350° noch viel höhere Bromderivate des Diphenylamins bilden würden.

Ich behandelte Diphenylamin zuerst in der Kälte mit Brom; die Reaction ist eine sehr heftige, es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, die flüssige Masse schäumt und spritzt auf. Nach einiger Zeit wird die Einwirkung auch bei weiterem Zusatz von Brom ruhiger; das bis dahin gebildete Produkt bleibt im überschüssigen Brom gelöst. Nun erhitzte ich die flüssige Masse unter Zugabe von Jod im geschlos-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 925.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 160.

senen Rohre auf 100° ; wurde sie nach mehrstündiger Einwirkung sich selbst überlassen, so erstarrte sie nach einiger Zeit zu krystallinischen, drusenartigen Gebilden; diese verschwand jedoch schon bei 150 bis 200° , indem nun wohl ausgebildete Prismen entstanden. Bei 240 bis 250° bestand die ganze Masse aus schönen, farblosen, ziemlich grossen doch kurzen Prismen, die erst bei 350° weniger gut ausgebildeten Formen wichen; diese letzteren lieferten selbst beim mehrtägigen Erhitzen mit Brom keinen Bromwasserstoff mehr. Die als Endprodukt zu erachtende Substanz wurde mit Natronlauge in der Wärme behandelt und aus Chloroform zweimal umkrystallisirt.

Ich erhielt in dieser Weise weisse, feine Nadeln, deren Analyse das Vorliegen eines Dekabromdiphenylamins $C_{12}H_8Br_{10}N$, wahrscheinlich $(C_6Br_5)_2NH$, ergab.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	15.16	15.02
Brom	83.60	83.42.

Das Vorhandensein von Stickstoff wurde durch die Berlinerblau-reaction dargethan.

Das, wie vorhin erwähnt, erhaltene Dekabromdiphenylamin schmilzt noch nicht bei 310° , es löst sich nur wenig, sogar in siedendem Benzol, Toluol oder Chloroform, und ist in Alkohol und Aether so gut wie ganz unlöslich.

Die prismatischen Krystalle, welche bei der Bromirung des Diphenylamins um 250° entstanden waren, stellten allem Anscheine nach eine einheitliche Substanz dar. Ich habe sie auf die früher erwähnte Weise wieder dargestellt; sie wurden vom anhängenden Brom und Jod durch Natronlauge befreit, umkrystallisirt und dann analysirt.

Die Analyse führte zur Formel eines Octobromdiphenylamins $C_{12}H_8Br_8N$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	18.15	17.98
Wasserstoff	0.45	0.38
Brom	79.72	79.90.

Das Octobromdiphenylamin schmilzt bei 302 – 305° ; es löst sich, wenn auch mehr wie die Dekaverbindung, so doch nicht gerade reichlich in Benzol, Toluol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es in kleinen farblosen Prismen anschiesst. Das Deka- sowie das Octobromdiphenylamin sind ziemlich schwer verbrennbar.

Die erschöpfende Bromirung anderer aromatischer Verbindungen dürfte wohl noch manche interessanten Resultate ergeben; ich muss indessen weitere Versuche in dieser Richtung anderen Chemikern überlassen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

400. O. Kausmann: Ueber einige Derivate der α - u. β -Naphtoesäure. (Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Derivate der beiden Naphtoesäuren sind noch lange nicht in demselben Umfange erforscht, wie diejenigen der vielfach verwandten Benzoesäure. Bei dem Interesse, welches die Naphtoesäuren verdienen, war es angezeigt, an die Ausfüllung der Lücken zu denken und habe ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz, wenigstens einen Theil dieser Aufgabe übernommen.

Nach den gewöhnlichen Vorstellungen über die Constitution des Naphtalins sind nur zwei Naphtoesäuren denkbar. Herr Wreden¹⁾ glaubt indessen, dass zwei isomere Naphtaline vorkommen; an Hand der diesen zugetheilten Formeln sollen für jeden der isomeren Kohlenwasserstoffe vier verschiedene Monosubstitutionsderivate möglich sein. Ein Durchgehen der Formeln ergibt indessen, dass diese Kohlenwasserstoffe vier und sechs, somit in summa zehn isomere Monoderivate, eventuell Naphtoesäuren, zu liefern vermöchten.

Ich will übrigens auf die hier vorliegenden Verhältnisse nicht näher eingreten, sondern bloss hervorheben, dass die beiden Naphtoesäuren von einem und demselben Kohlenwasserstoff deriviren; es ist dies durch ihre Entstehungs- und Spaltungsverhältnisse ganz zweifellos bewiesen.

Die α -Naphtoesäure ist (einschliesslich zahlreicher Derivate) hauptsächlich von A. W. Hofmann, die β -Naphtoesäure dagegen von Merz untersucht worden; in neuerer Zeit hat namentlich Vieth²⁾ eine Reihe von Abkömmlingen der letzteren Säure beschrieben.

Unbekannt waren immer noch das α β und β_2 Naphtoesäureanhydrid, das wenigstens nach dem gewöhnlichen Verfahren erlangte β_2 Dinaphtylketon und ebenso hat man die halogenirten z. B. bromirten Derivate der isomeren Naphtoesäuren und Cyannaphtaline noch nicht dargestellt. Meine Untersuchung bezweckte wenigstens zunächst die Erlangung der eben genannten Substanzen; das Ausgangsmaterial dazu bildeten natürlich die beiden Cyannaphtaline und Naphtoesäuren.

¹⁾ Wreden, diese Berichte IX, 590.

²⁾ Hier muss ich einiger Reclamationen des Herrn Vieth gedenken. Herr Vieth hält sich (Ann. d. Chem. Pharm. 180. 317) darüber auf, dass ich ihm (diese Ber. VIII. 1506) auf einen Druckfehler hin, der wohl leicht aus dem Zusammenhange zu ersehen gewesen wäre, der Verwechslung einiger β -Naphtoate beabsichtigt hätte. Inmitten heisst es auch: „Was das Silbersalz (Silber- β -Naphtoat) anbetrifft, so fehlen bisher Analyse u. s. w.“ Es ist schwer ersichtlich, wie Herr Vieth zu dieser Ansicht gelangte, denn das Silber- β -Naphtoat ist von Merz (Zeitschrift für Chemie 1869. 72) unter den Naphtoaten gerade zuerst beschrieben worden und heisst es u. a. „Silber- β -Naphtoat $C_{10}H_7CO_2Ag$. Bei 120° getrocknetes Salz enthielt 88.70, 88.80 pCt. Silber, berechnet 88.70 pCt. u. s. w.“

Hr. Vieth selber hat seine Analyse ebenso bei einer Metallbestimmung verwenden lassen, welche 88.81 pCt. Silber ergab.

Zur Gewinnung der Cyannaphtaline habe ich die bekannte Methode von Merz benutzt, dabei wurde indessen statt des Cyankaliums das von Kopp vorgeschlagene handlichere gelbe Blutlaugensalz angewandt. Ich nahm gleiche Theile völlig entwässertes Blutlaugensalz und Kaliumsulfonaphtalat und habe die innige Mischung aus eisernen Retorten destillirt. Das α -Sulfonaphtalat lieferte ziemlich braunes Oel, die β -Verbindung dagegen festes gelbes Cyanür. In beiden Fällen hatten sich überdies Ammoniumcarbonat, Cyanammonium, Wasser und gegen das Ende der Destillation auch Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff gebildet.

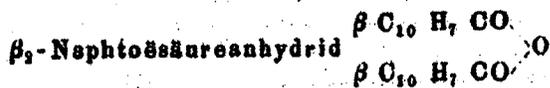
Die Destillation grösserer Sätze macht wegen schlechter Wärmeleitung Schwierigkeiten. Durch eingemischte Eisen- oder Kupferspäbne lässt sich der Uebelstand nicht verbessern, da namentlich Kupferspäbne im Dampf der Cyanüre leicht erglühen und beträchtliche Zersetzungen veranlassen. Ich habe trotzdem bei sorgfältig geleiteter Destillation bis zu 60 und 70 pCt. von der theoretischen Ausbeute an β - resp. α -Cyannaphtalin erhalten; das letztere entsteht immer etwas reichlicher wie die β -Verbindung.

Die rohen Cyanüre wurden umdestillirt und hierauf durch alkoholische Natronlauge verseift. Arbeitet man im offenen Gefässe, so ist amyalkoholische Lauge sehr zu empfehlen, da die Verseifung beim Siedepunkt des Amylalkohols, d. h. etwa 50° über demjenigen des Weingeistes, rasch vor sich geht. Nach durchgeführter Zersetzung des Cyanürs wurde der Amylalkohol durch Abdestilliren, dann durch Kochen des Rückstandes mit Wasser entfernt. Es ist hierbei zweckmässig, die alkoholische Reactionsmasse durch Salzsäure zu neutralisiren, da sonst leicht Spuren von Amylalkohol (Natriumamylat) zurückgehalten werden. Durch Uebersättigen mit Salzsäure erhielt ich weisse, krystallinisch-flockige Naphtoessäure, welche durch Auswaschen mit Wasser und schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein und in hübschen, weissen Nadeln erlangt wurde.

Die α -Säure schmolz in der Regel bei 160° , die β -Säure bei 181° . Einmal jedoch erhielt ich α -Naphtoessäure vom Schmelzpunkt 140° , welcher auch von Merz zuerst für die α -Säure angegeben worden ist. Es ist mir weder durch Krystallisation, Sublimation oder sonst wie gelungen, diesen Schmelzpunkt zu erhöhen.

Von den Anhydriden der beiden Naphtoessäuren ist bis jetzt blos das α_2 -Anhydrid¹⁾ bekannt; ich habe nun auch die beiden anderen möglichen Anhydride dargestellt.

¹⁾ Diese Ber. I, 38.



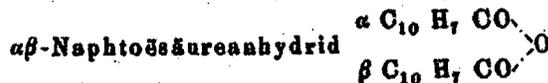
Zur Erlangung dieses Anhydrids wurden äquivalente Mengen von β -Naphtoylchlorid und bei 120° getrocknetem Calcium- β -Naphtoat so lange auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt, bis der Geruch des Naphtoylchlorids verschwunden war. Das gepulverte Reactionsprodukt habe ich zur Entfernung des Chlorcalciums mit Wasser ausgezogen, getrocknet, dann aus wasserfreiem Benzol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. Aus Aether krystallisirt das β_2 -Anhydrid in schönen, zu seiden-glänzenden Blättchen verwachsenen Nadeln, welche bei constant 133 bis 134° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	81,35	80,98
Wasserstoff	4,50	4,29

Das β_2 -Anhydrid löst sich leicht namentlich in heissem Benzol, auch von siedendem Aether wird es ziemlich reichlich gelöst, dagegen nur wenig von kaltem. Durch kochendes Wasser wurde das Anhydrid allmählig in die zustehende β -Naphtoesäure, durch siedenden Weingeist in deren Aethylaether übergeführt. Geschmolzenes Anhydrid bleibt lange flüssig.

Wie übrigens ein weiterer Versuch ergab, ist es bei der Darstellung des β_2 -Anhydrids vorthellhaft statt des Calcium- das Kalium-naphtoat anzuwenden.



Dieses Anhydrid wurde aus α -Naphtoylchlorid und Kalium- β -Naphtoat nach demselben Verfahren dargestellt wie das β_2 -Anhydrid.

Es gleicht der β_2 -Verbindung sehr, krystallisirt in feinen Nadeln, welche leicht zusammenbacken, schmilzt bei 126° und bleibt einmal geschmolzen ebenfalls sehr lange flüssig.

Ich wende mich nun zur Schilderung des



welches ich schon früher¹⁾ vorläufig erwähnt habe.

Das Keton wurde durch trockene Destillation von Calcium- β -Naphtoat dargestellt. Zuerst ging Naphtalin über, dann folgte in

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1505.

reichlicher Menge ein rothbraunes, in der Vorlage rasch erstarrendes Oel; schliesslich verkohlte der Retorteninhalt unter Ausstossen gelber Dämpfe, welche indessen ein kaum bemerkbares Destillat gaben. Das erstarrte rothbraune Oel, vermuthlich β_2 -Dinaphtylketon, wurde nochmals destillirt und dabei als gelbe, krystallinische Masse erhalten; diese habe ich in ganz wenig heissem Chloroform gelöst und nun mit Aether versetzt; worauf schön seidenglänzende Blättchen anschossen. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren wurde die Substanz ganz weiss erhalten, sie schmolz bei constant 164—164.5°.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89,22	89,36
Wasserstoff	4,74	4,96

Das Keton löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und noch weniger in Aether. Mit Natronkalk gemengt und im Rohr auf circa 300—350° erhitzt, lieferte es neben Naphtalin β -Naphtoesäure.

Die Eigenschaften, namentlich der hohe Schmelzpunkt meines Ketons identificiren es mit dem Keton, welches Merz bei der Wechselwirkung von Naphtalin und β -Chlornaphtoyl als Nebenprodukt erhalten hat. Die Ausbeute an Keton war eine recht erhebliche und betrug bis zur Hälfte vom Gewicht des angewandten Calcium- β -Naphtoats.

Behufs der Erlangung von bromirten Naphtoesäuren bin ich u. a. auch von den Cyannaphtalinen ausgegangen.

Brom- α -Cyannaphtalin $C_{10}H_6BrCN$.

Ich habe frisch destillirtes α -Cyannaphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Brommenge in kleinen Portionen hinzugesetzt, wobei jeweilen Bromwasserstoff entwich. War alles Brom zugegeben, so erhitze ich die Masse am Rückflusskühler, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich; der Schwefelkohlenstoff wurde hierauf abdestillirt, dabei hinterblieb ein flüssiger Rückstand, welcher indessen bald zu einer braungelben, festen Masse erstarrte. Diese Masse habe ich durch Digeriren und Waschen mit kaltem Alkohol von den färbenden Schmierern befreit und hiebei als feines, weisses Pulver erhalten. Durch Umkrystallisiren des Pulvers aus heissem Aether oder Chloroform oder Eisessig erhielt ich stets noch gelblich gefärbte Nadeln, welche indessen bei der Sublimation vollständig entfärbt wurden und in feine, rein weisse Nadeln übergingen. Die sublimirten wie unsublimirten Krystalle schmolzen durchaus gleich bei 147°.

Ihre Analyse ergab das Vorliegen eines Monobromcyannaphtalins $C_{10}H_6BrCN$.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1288.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.08	56.89
Wasserstoff	2.75	2.58
Brom	84.06	84.25
		34.48

Ich habe die Brombestimmungen hier wie an anderen Orten nach der von Kopp ¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt.

Das bromirte Nitril löst sich leicht in Chloroform ebenso in Benzol, ferner in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, von den kalten Flüssigkeiten wird es nur wenig aufgenommen. Es riecht aromatisch; stark erhitzt, zersetzt sich das gebromte Nitril unter Ammoniak-Entwicklung.

Brom- β -Cyannaphtalin β C₁₀ H₆ Br. CN.

Ich habe diesen Körper genau ebenso dargestellt und gereinigt wie das α -Bromcyanür.

Die Analyse ergab die folgenden zur obigen Formel stimmenden Werthe:

Kohlenstoff	57.06
Wasserstoff	2.62
Brom	84.20

Das aus Lösungsmitteln angeschossene Brom- β -Cyannaphtalin bildete immer noch etwas gelbliche Nadeln, dagegen sublimirte es beim vorsichtigen Erhitzen zu schönen, weissen, breiten Nadeln, welche denen der Benzoesäure t_äuschend ähnlich sahen. Der Schmelzp. lag bei 148—149°. Von Chloroform und Benzol wird das β -Bromcyanür leicht gelöst, wenig von kaltem Aether, Weingeist oder Eisessig, dagegen reichlicher in der Hitze.

Aus den gebromten Cyannaphtalinen habe ich die entsprechenden Naphtoesäuren und zwar zunächst die

Brom- α -Naphtoesäure α C₁₀ H₆ Br. CO₂ H.

dargestellt.

Zu dem Behuf wurde α -Bromcyanür mit alkoholischer Natronlauge während mehrerer Stunden unter Verschluss auf 140—150° erhitzt; die Zersetzung war dann vollständig, so dass die nach dem Verjagen des Weingeistes zurückgebliebene Masse von Wasser vollständig gelöst wurde. Durch überschüssige Salzsäure entstand in dieser Lösung ein weisser, flockiger Niederschlag, welchen ich ausgewaschen, getrocknet und hierauf durch Anschliessenlassen aus heissem Alkohol oder Eisessig in weissen, krystallinischen Körnern erhalten habe. Beim Erhitzen der Körner sublimirten feine Nadeln, welche

¹⁾ Diese Ber. VIII, 770.

sich oft farrenwedelartig gruppirten und bei 149° schmolzen. Denselben Schmelzp. zeigten auch die Körner.

Die wie erwähnt erhaltene Säure löste sich sogar in kochendem Wasser fast gar nicht auf, nur wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig dagegen ziemlich reichlich in den heissen Flüssigkeiten, von Benzol wird sie leicht gelöst.

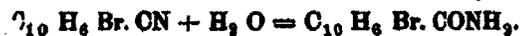
Die Analyse der Säure lieferte zur Formel $C_{10}H_6Br.CO_2H$ stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	52.67	52.58
Wasserstoff	2.67	2.78
Brom	32.25 32.31	31.87

Verseift man das Brom- α -Cyannaphtalin im offenen Gefäss resp. bei zurücklaufendem Destillat, so erhält man auch beim längeren Erhitzen als intermediäres Produkt ein gebromtes Naphtamid. Es scheidet sich, wenn man den Alkohol verjagt hat und die rückständige Reaktionsmasse in Wasser aufnimmt, in unlöslichen, gelben Flocken ab, welche von heissem Alkohol gelöst werden und daraus in noch gelblichen Nadeln anschossen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren wurden schliesslich völlig weisse, breite Nadeln erhalten, die bei 240—241° schmolzen.

Diese Nadeln sind in Wasser und ebenso in Alkalien vollständig unlöslich; von siedendem Alkohol und Aether werden sie, wenn auch nicht gerade reichlich, gelöst; sie entwickelten ferner beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Ihr Bromgehalt (gef. 31,74, ber. 32 pCt) stimmte zu demjenigen eines Monobromnaphtamids $C_{10}H_6Br.CONH_2$; zudem lieferten die Nadeln beim stärkeren Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder weingeistiger Lauge ausser Ammoniak die bei 242° schmelzende Brom- α -Naphtoesäure, wodurch die Präexistenz des vorhin erwähnten Amids sicher steht.

Der Verseifungsprozess des Brom- α -Cyannaphtalins zeigt demgemäss zwei leicht zu erkennende successive Reactionsphasen.



Brom- β -Naphtoesäure $\beta C_{10}H_6Br.CO_2H$.

Diese Säure wurde aus dem Brom- β -Cyannaphtalin in genau derselben Weise gewonnen wie die Brom- α -Naphtoesäure aus dem Brom- α -Cyann. Auch die bromirte β -Säure krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weissen Körnern und sublimirt zu feinen, weissen Nadeln, welche bei 256° schmolzen. Die Schmelzpunktabestimmungen der α - wie β -Säure haben ihre Schwierigkeit, da die beiden Säuren schon vor dem Schmelzen sehr beträchtlich sublimiren.

Die Analyse meiner Brom- β -Naphthoesäure gab die folgenden mit der Theorie stimmenden Werthe:

Kohlenstoff	52.51
Wasserstoff	2.97
Brom	31.43

Die Brom- β -Naphthoesäure ist auch in siedendem Wasser kaum löslich; von Alkohol, Aether und Eisessig wird sie in der Kälte nur unbedeutend, in der Hitze zwar reichlicher gelöst, doch immerhin merklich weniger als die α -Verbindung.

Auch bei der Verseifung des Brom- β -Cyannaphtalins habe ich ein indifferentes Zwischenprodukt beobachtet, welches bei längerer Einwirkung neben Ammoniak Brom- β -Naphthoesäure lieferte und hiernach zweifellos Brom- β -Naphamid war.

Die gerade erhaltene geringe Menge reichte zu einer einlässlicheren Untersuchung nicht aus.

Beim Schmelzen mit Aetzkali werden beide Bromnaphthoesäuren angegriffen und entstehen krystallisirende neue Säuren — wohl zweifellos Oxynaphthoesäuren. Näheres hierüber soll später folgen.

Ich habe die isomeren Bromnaphthoesäuren auch direct aus den zutretenden Naphthoesäuren nach Methoden dargestellt, welche aus der Benzoesäure Brombenzoesäure erhalten lassen.

Monobromnaphthoesäuren aus den Silbernaphthoaten mit Bromdämpfen.

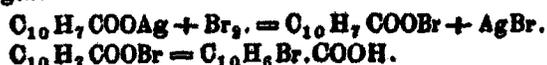
Es wurde hier der Hauptsache nach Peligots¹⁾ Verfahren zur Gewinnung der Brombenzoesäure benutzt.

Ich habe die Silbersalze der beiden Naphthoesäuren in einem geschlossenen Gefäss, welches in Ermangelung des Sonnenlichts an einem warmen Ort stand, so lange der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, bis diese nicht mehr absorbirt wurden. Beim Oeffnen des Gefässes entwich etwas Bromwasserstoff. Die nunmehr gelblich gewordenen Silbersalze wurden mit Aether ausgezogen und die Lösungen verdunstet; dabei hinterblieb in beiden Fällen ein gelblicher Rückstand, welcher theilweise aus einem festen Körper, theilweise aus einem bald erstarrenden Oele bestand. Behufs der Reinigung habe ich die so erhaltenen rohen Säuren in Natronlauge gelöst, ihre Lösungen durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann mit Bariumchlorid gefällt. Die Bariumsalze lösten sich in kochendem Wasser; auf Zusatz von Salzsäure fielen die isomeren Bromnaphthoesäuren beide in gelblichen Flocken heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und schliessliches Sublimiren habe ich diese Säuren in weissen Nadeln erhalten; die α -Säure schmolz wie normal bei 242°, die β -Säure bei

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 38. 246.

256°. Zum Ueberflusse wurde noch der Bromgehalt ermittelt und zutreffend gefunden.

Die Bildung der Brom- α -Naphtoesäure und Brom- β -Naphtoesäure aus den Silbernaphtoaten erfolgt offenbar im Sinne der folgenden Gleichungen:



Monobromnaphtoesäuren aus den Naphtoesäuren durch Erhitzen mit Brom und Wasser.

Erhitzt man die eine oder andere der Naphtalincarbonsäuren mit der molekularen Brommenge und etwas Wasser 8—10 Stunden lang auf 150—160°, so hat sich eine etwa chocoladebraune Masse gebildet; die Röhren öffneten sich unter bloss geringem Druck, da fast aller entstandener Bromwasserstoff im Wasser gelöst blieb. Ich habe die Reaktionsmasse gerieben, in Natronlauge gelöst, mit Thierkohle haltend gekocht, alsdann überschüssige Salzsäure zugesetzt; es fielen noch bräunlich gefärbte Flocken heraus, welche aus Alkohol umkrystallisirt, endlich sublimirt wurden und derart normale α - resp. β -Bromnaphtoesäure lieferten. Schmelzpkt. wie früher 242 und 256°.

Am ausgiebigsten und am leichtesten rein erhält man die

Monobromnaphtoesäuren aus den Naphtoesäuren in Eisessiglösung mit Brom.

Man löst die eine oder andere der Naphtoesäuren in wenig siedendem Eisessig und setzt zur noch heissen Lösung die äquivalente Menge von etwas Jod enthaltendem Brom — das Jod um der vollständigen Reaction willen. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, fast weisse Körner in bedeutender Menge ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren die normalen Schmelzpkt. 242 und 256° der gebromten α - bez. β -Naphtoesäure zeigten. Dass diese Säuren wirklich vorlagen, bestätigte auch die Ermittlung ihres Bromgehalts. — Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus Eisessig liefert beim Eindampfen weitere gebromte Naphtoesäure übrigens in nicht gerade erheblicher Menge.

Das eben beschriebene Verfahren gestattet die isomeren Monobromnaphtoesäuren mit leichter Mühe in beliebigen Quantitäten darzustellen.

Ich habe endlich verschiedene Salze der isomeren monobromirten Naphtoesäuren untersucht. Diese Salze sind in der Regel weniger löslich wie die entsprechenden Naphtoate und haben bei 150° alles Krystallwasser verloren. Das Barium- und Calciumsalz lösen sich auch in heissem Wasser nur schwierig, sind sie jedoch einmal gelöst,

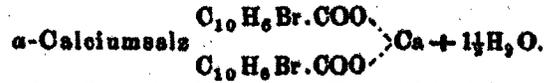
so muss die Lösung stark eingedampft werden, bevor eine Ausscheidung stattfindet.



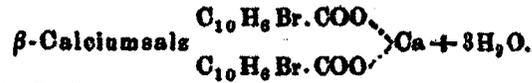
Kallumgeh. der wasserfreien Verbindung Gfd. 13.16, ber. 13,49 pC. — Wird beim Eindampfen einer wässrigen Lösung als amorphe, weisse Masse erhalten, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löst.



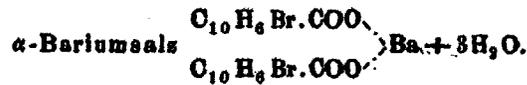
Gfd. 13.25 pCt. Kalium. Ebenfalls amorph, in Wasser etwas weniger leicht löslich wie die α -Verbindung.



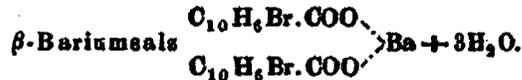
Gfd. 7.59, ber. 7.40 pCt. Calcium. — Krystallisirt in feinen, weissen Körnern, löst sich in 66,5 Theilen Wasser von 20°.



Gfd. 7.55 pCt. Calcium, ber. a. a. O. — Bildet ebenfalls weisse Körner bis Waszen, welche 5000 Theile Wasser von 20° zur Lösung bedürfen.



Gfd. 21.80, ber. 21.50 pCt. Barium. — Krystallisirt in schönen, weissen Nadeln; 1 Theil Salz löst sich in 50 Theilen Wasser von 21°.



Gfd. 21.29, ber. 21.50 pCt. Barium. — Auch dieses Salz bildet schöne Nadeln; es löst sich erst in 4800 Theilen Wasser von 21°.

Die Silbersalze, $C_{10}H_6Br.COOAg$ werden als flockige Niederschläge erhalten, welche, lufttrocken, weisse anhydrische Pulver bilden. Die α -Verbindung ergab 29.87, die β -Verbindung 30.60 pCt. Silber, ber. 30.17 pCt.

Von höhern bromirten Naphtoëssäuren habe ich bis jetzt die tetrabromirten α und β , so wie die



dargestellt.

Zur Erlangung der eben genannten tribromirten Substanz wurde β -Naphtoëssäure mit etwas mehr als drei Molekulan an jodhaltigem Brom vermischt und im zugeschmolzenen Rohr, unter zeitweisem Herauslassen des entstandenen Bromwasserstoffs, schliesslich bis auf

circa 350° erhitzt. Bei der erforderlichen hohen Temperatur wird allerdings ein Theil der Säure zersetzt und es entsteht neben gebromten Naphtalinen auch Kohlendioxyd, das, wenn man die Reactionsgase durch Barytwasser streichen lässt, eine beträchtliche Fällung veranlasst. Der Röhreninhalt bildete schliesslich eine braune, feste Masse, welche ich fein gepulvert und dann wiederholt mit vielem verdünnten Ammoniak ausgekocht habe; die Extraction der gebromten Säure ist mühsam, da sich ihr Ammoniumsals (ebenso Kalium- und Natriumsalz) sogar in kochendem Wasser nicht leicht löst. Beim Uebersättigen der klaren ammoniakalischen Auszüge mit Salzsäure fielen gelbbraune Flocken heraus; ich habe dieselben ausgewaschen und dann wiederum in siedendem ammoniakhaltigen Wasser gelöst; die Lösung setzerte beim Erkalten schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen eines Ammoniumsalzes. Die Säure dieses Salzes wurde durch Salzsäure abgeschieden, dann wiederholt aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

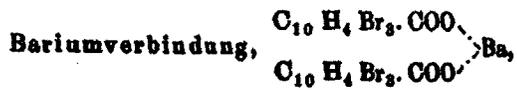
Ihre Analyse ergab das Vorliegen von tribromirter Naphtoesäure.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	32.12	32.27
Wasserstoff	1.36	1.22
Brom	59.15	58.68

Die tribromirte β -Naphtoesäure löst sich in kaltem Alkohol, Aether oder Eisessig nur ziemlich schwer auf; weit mehr in den heissen Flüssigkeiten, von denen sie beim Erkalten in feinen, weissen Körnern abgesetzt wird. In Wasser ist die Säure fast ganz unlöslich, auch in Alkalien löst sie sich schwer auf — besonders wenn ein Ueberschuss von Alkali da ist. Die Säure schmilzt constant bei 269—270°; sie sublimirt in feinen Nadeln unter theilweiser Verkohlung.

Die Ausbeute an tribromirter β -Naphtoesäure ist wegen der früher erwähnten Spaltung beim Bromiren nicht bedeutend. Von den Salzen der tribromirten Säure bilden die Ammonium-, Kalium- und Natriumverbindung schöne Nadeln oder Blättchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Durch Ausfällen des Ammoniumsalses mit Chlorbarium wurde die



erhalten. Gfd. 14.37, ber. 14.37 pCt. Barium. Weisses, anhydrißches, in Wasser unlösliches Pulver.

Tetrabromirte α - und β -Naphtoesäure.

Bei der Darstellung dieser Säuren bin ich ähnlich verfahren wie bei derjenigen der tribromirten β -Naphtoesäure. Es wurde je ein Molekül α - bez. β -Naphtoesäure mit 4—5 Molekul Brom und etwas Jod graduell höher schliesslich bis auf circa 350° erhitzt. Auch hier

war die Bildung von Kohlendioxyd und gebromten Naphtalinen wahrzunehmen. Ich habe im Weiteren die Reactionsmasse mit Ammoniak oder auch Natriumhydrat enthaltendem Wasser ausgekocht, die gelösten Säuren wurden durch Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Eisessig gereinigt.

Die derart erlangte

Tetrabromirte α -Naphtoesäure, $C_{10}H_7Br_4 \cdot COOH$, bildete kleine, körnige Krystalle; sie schmilzt bei 289° und sublimirt in feinen, büschelig vereinigten Nadeln, welche oft flaumartig aussehen. Am besten löst sich die Säure in Eisessig; auch von siedendem Alkohol und Aether wird sie ziemlich leicht aufgenommen, fast gar nicht von kaltem Benzol; in reinem Wasser ist die tetrabromirte α -Säure ganz unlöslich, in alkalihaltigem Wasser schwer löslich.

Ihre Analyse ergab:

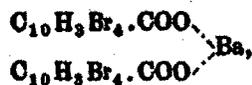
	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27.21	27.04
Wasserstoff	1.26	0.81
Brom	65.38	65.57

Die tetrabromirte β -Naphtoesäure wird aus Eisessig gleichfalls in körnigen Bildungen erhalten; sie schmilzt bei $259-260^\circ$ und sublimirt in feinen Nadeln unter theilweiser Verkohlung, wie die α -Säure es auch thut. Die Löslichkeitsverhältnisse der β -Säure gleichen durchweg denjenigen der isomeren α -Substanz, Eisessig ist beiderorts das beste Lösungsmittel.

Die Analyse der tetrabromirten β -Naphtoesäure ergab die folgenden Werthe:

Kohlenstoff	27.23
Wasserstoff	1.12
Brom	65.26

Durch Ausfällen der Ammoniumsalze von der tetrabromirten α - und β -Säure mit Chlorbarium habe ich ihre Bariumsalze dargestellt. Es sind beides weisse, in Wasser unlösliche, pulverförmige Körper, welchen, nach dem Trocknen bei 120° , dieselbe Formel:



zukam. Gfd. beim α -Salz 12.05, beim β -Salz 11.90 pCt. Barium, ber. 12.33 pCt.

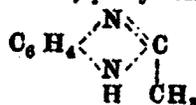
Versuche über die Oxydationsprodukte der gebromten Naphtoesäuren sind eben noch im Gang und hoffe ich in einiger Zeit Näheres darüber mittheilen zu können.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

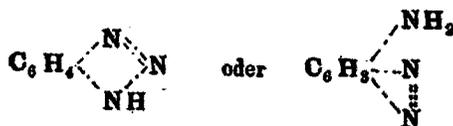
401. A. Ladenburg: Condensationsvorgänge in der Orthoreihe.
(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Durch meine Untersuchungen der letzten Zeit wurde ich wiederholt zur Beobachtung geführt, dass die Umsetzungen in der aromatischen Orthoreihe in manchen Fällen wesentlich von denen in den 2 andern Reihen verschieden sind, dass dort zuweilen unter Austritt gewisser Atome innere Condensationen eintreten, für welche wir keine Analoga in der Meta- und Parareihe besitzen. Diese Beobachtungen schienen mir wichtig genug, um sie zur Grundlage spezieller Untersuchungen zu machen, um experimentell zu erforschen, wie tiefgreifende Unterschiede sich im Verhalten analoger Körper der Orthoreihe mit denen der andern Reihen ergeben. Ein noch kaum bebautes Forschungsgebiet liegt vor mir, das ich auch heute noch seinem Umfange und seiner Bedeutung nach nicht abzugrenzen vermag, von dem ich nur einige Thatsachen kennen gelernt habe und hier mittheile, indem ich mir für später die weitere Anarbeitung dieses Gebiets vorbehalte.

Früher hatte ich bei dem Studium der Orthodiamine sowohl bei der Einwirkung von Essigsäure, als auch von salpetriger Säure derartige innere Condensationen beobachtet. So gab Orthophenylendiamin bei der ersten Reaction Aethenylphenylendiamin



bei der Einwirkung von salpetriger Säure Amidoazophenylen,



Meine heutigen Mittheilungen beziehen sich auf analoge Reactionen, die ich beim Orthoamidophenol gefunden habe.

1. Orthoamidophenol und Essigsäure.

Wird Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann destillirt, so erhält man neben Essigsäure und unverändertem Anhydrid eine gegen 200° siedende Flüssigkeit. Diese muss zur vollständigen Trennung von Essigsäure mit feuchtem Kaliumcarbonat oder etwas Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen und dann über kohlen-saurem Kali getrocknet und rectificirt werden.

Man gewinnt so eine farblose, zwischen 200 und 201° siedende

Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem, an Acetamid erinnerndem Geruch, die in Wasser unlöslich ist, in Alkohol leicht löslich und, wie es scheint, mit CaCl_2 eine Verbindung eingeht. Die Analysen des Körpers führten zur Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, die auch durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wird. Aus dieser berechnet sich das Molekulargewicht 135, während die Formel 133 verlangt.

Die Reaction ist demnach durch folgende Gleichung darstellbar:



Die Constitution des Körpers erscheint schon nach der Art seiner Bildung dem Schema $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{array}$ entsprechend, und da-

mit ist auch sein Verhalten in Uebereinstimmung. Man darf die Verbindung daher als Aethenylamidophenol bezeichnen.

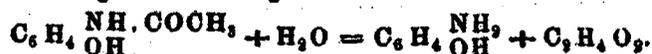
Dieses hat ein spec. Gew. von 1.1365 bei 0° , und färbt sich an der Luft bald röthlich. Lässt man es längere Zeit mit Wasser stehen, so scheidet sich eine krystallisirte Verbindung aus, die durch Wasseraufnahme entsteht, also Acetamidophenol ist.

Das Aethenylamidophenol ist eine Base; es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, doch sind die Salze wegen der Zeretzlichkeit der Base bei Gegenwart von Wasser (s. u.) schwer zu erhalten. Nur einmal ist es mir gelungen, das schwefelsaure Salz als einen in Wasser ungemein löslichen, zerfliesslichen Körper zu gewinnen, dessen Lösung durch Ammoniak die ursprüngliche Base als Oel wieder abscheidet. Wird die schwefelsaure Lösung wenig erwärmt, so erhält man statt des Sulfats das unten beschriebene Acetylamidophenol. Etwas beständiger als die schwefelsaure Lösung ist die salzsaure. Unter der Luftpumpe lässt sich das chlorwasserstoffsaure Salz des Aethenylamidophenols krystallisirt erhalten und dann wieder unverändert in Wasser lösen. Ich habe seine Zusammensetzung durch das Platindoppelsalz festgestellt. Durch Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Aethenylamidophenols entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Er wurde dann an der Luft getrocknet, mehrfach mit Alkohol und dann auch mit Aether gewaschen und analysirt. Der Plattingehalt stimmte zur Formel $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NOHCl})_2\text{PtCl}_4$. Dieses Platindoppelsalz ist in verdünntem Alkohol ausserordentlich löslich, aber, wie es scheint, unter Spaltung in seine Componenten; wenigstens enthalten die aus der Lösung wiedergewonnenen Krystalle nur noch kleine Mengen von Platin.

Schon oben wurde das Acetylamidophenol mehrfach erwähnt. Die Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die schwefelsaure Lösung

des Aethenylamidophenols auf dem Wasserbad erwärmt. Plötzlich beginnt die Abscheidung schöner Krystalle, die sich rasch vermehren und unter dem Mikroskop als rechtwinklige, vierseitige Tafeln erscheinen. Wird die Krystallmasse abfiltrirt und aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, so erhält man den Körper rein.

Das Acetylamidophenol $C_6H_4(OH)NH.C_2H_3O$ krystallisirt in blendend weissen Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und löst sich auch in Kali. Es schmilzt bei 201° und scheint wenigstens in kleinen Mengen unzersetzt destilliren zu können. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so geht Aethenylamidophenol über. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhält man eine Lösung, aus der durch kohlensaures Natron Amidophenol abgeschieden werden kann. Es liegt also folgende Zersetzung vor:



Aehnlich spaltet sich auch Aethenylamidophenol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° . Es war Alles in Lösung gegangen, und daraus konnte nach Verdünnen mit Wasser das Amidophenol durch CO_2 ausgefällt werden.

2. Amidophenol und Benzoesäure.

Benzoylchlorid und Amidophenol reagiren bei schwachem Erwärmen unter Salzsäureentwicklung. Nach Beendigung derselben wird destillirt und die zwischen 314 und 317° siedende, sofort erstarrende Portion gesondert aufgefangen. Diese ist schon fast reines Benzenylamidophenol, doch auch die niedriger siedende Fraction (290 — 312°) kann noch auf denselben Körper verarbeitet werden. Zu diesem Zweck werden die Produkte zur Entfernung von Benzoesäure mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction erwärmt und der Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Das Benzenylamidophenol, dessen Analysen zur Formel $C_{13}H_9NO$

führten und dessen Constitution durch $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array} C_6H_5$ ausge-

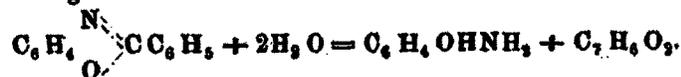
drückt werden darf, krystallisirt in prachtvoll glänzenden, farblosen Blättern, die bei 103° unzersetzt schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft sich etwas röthlich färben. Es ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich. Diese Eigenschaften stimmen mit einem kürzlich von Morse beschriebenen, aus salzsaurem Amidophenol und Benzoylchlorid erhaltenen Körper überein¹⁾. Morse giebt der Verbindung die Formel $C_6H_4(OH)NH.COC_6H_5$ und bezeichnet sie

¹⁾ Morse, Inauguraldissertation. Göttingen 1875.

als Benzoylamidophenol. Ich konnte es nicht als meine Aufgabe betrachten, die Zweifel, die ich an der Richtigkeit dieser Angaben habe, zu prüfen. Ich muss es Hrn. Morse überlassen, in dieser Beziehung vorzugehen, und bemerke nur noch, dass ich auch eine Reihe anderer in der Arbeit mitgetheilte Resultate für unrichtig halte.

Das Benzenylamidophenol löst sich in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung kann ohne Veränderung gekocht werden. Nach dem Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr ist das Benzenylamidophenol wahrscheinlich als Sulfat in Lösung gegangen und kann durch viel Wasser wieder unverändert ausgefällt werden. Das Benzenylamidophenol ist eben nur eine sehr schwache Base, deren Salze sehr leicht zerlegbar sind. Es löst sich auch in concentrirter Salzsäure, bleibt aber nach dem Verdampfen der Salzsäure als Benzenylamidophenol zurück. Doch ist es mir gelungen, ein Platindoppelsalz desselben darzustellen und zwar durch Versetzen der Lösung des Körpers in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird durch Wasser zerlegt, lässt sich aber aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiren und wird so in schönen, gelben Prismen erhalten, deren Platinbestimmung zur Formel $(C_{13}H_9NOHCl)_2PtCl_4$ führten.

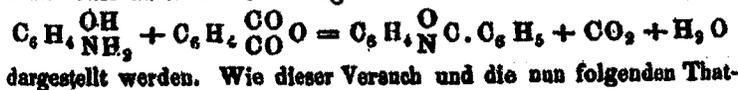
Beim Erhitzen von Benzenylamidophenol mit conc. HCl auf 180° zerlegt sich dasselbe in Amidophenol und Benzoesäure nach der Gleichung:



Das erwartete Zwischenprodukt Benzoylamidophenol habe ich nicht erhalten.

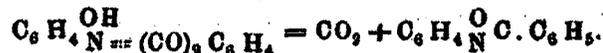
3. Amidophenol und Phtalsäure.

Wird ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Amidophenol der trocknen Destillation unterworfen, nachdem es vorher einige Zeit erhitzt worden war, so tritt Zersetzung ein. Es entweicht eine grosse Menge Gas, und es destillirt eine kleine Menge eines krystallinisch erstarrenden Körpers, während sehr viel Kohle in der Retorte zurückbleibt. Das krystallinische Destillat wurde zunächst mit Sodalösung, worin es unlöslich, erwärmt, um es von Phtalsäure zu befreien, dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 103°, bildet glänzende Blätter und zeigt die Zusammensetzung des Benzenylamidophenols, mit dem es identisch ist. Die Zersetzung kann daher durch d. Gleichung



dargestellt werden. Wie dieser Versuch und die nun folgenden That-

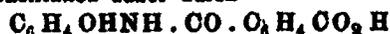
sachen zeigen, kann das Benzoylamidophenol als ein Condensationsprodukt des weiter unten beschriebenen Phtalamidophenol oder Oxyphthalanil betrachtet werden. Man hat:



Dass die Bildung des Phtalamidophenol der von Benzoylamidophenol vorangeht, ist durch folgende Versuche ausser Zweifel gestellt.

Werden Phtalsäureanhydrid und Amidophenol im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in einer Retorte bis auf den Schmelzpunkt (etwa 220°) einige Zeit erhitzt, dann die erstarrte und pulverisirte Masse mit kochendem Alkohol ausgesogen und die beim Erkalten gebildeten Krystalle noch mehrfach aus verdünntem Alkohol und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man schliesslich noch schwach gelb gefärbte Prismen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt, die in Alkohol und Toluol namentlich in der Wärme leicht löslich sind und deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$ entsprechend gefunden wurde. Danach darf man die Verbindung als analog dem von Gerhardt und Laurent entdeckten Phenylphthalimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ansehen und ihr die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ und den Namen Oxyphenylphthalimid oder Oxyphthalanil beilegen.

Dasselbe ist in Alkalien in der Kälte, in kohlensauren Alkalien beim Erwärmen löslich. Wird die Lösung in kohlensaurem Natron zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Kälte aufgenommen und die alkalische Lösung verdunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der beim Stehen mit wenig Wasser, worin er leicht löslich, schöne Nadeln absetzt. Bei der Analyse ergab sich die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NaNO}_4$, wonach oxyphthalanilsaures Natrium vorlag. Die diesem Salz zugehörige Säure wird gewonnen, wenn man die Lösung von Oxyphthalanil in kohlensaurem Natron mit verd. Salzsäure übersättigt und den entstehenden Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei Temperaturerhöhung, einer möglichen Zersetzung wegen, zu vermeiden ist. Man erhält so die Oxyphthalanilsäure als Prismen vom Schmelzpunkt 223°, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ führte, deren Constitution daher durch

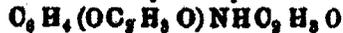


ausgedrückt werden kann.

Die Entstehung von Aethenyl- und Benzoylamidophenol ist auch wieder für die Orthoverbindung charakteristisch, wenigstens habe ich keine entsprechenden Derivate für das Paramidophenol darstellen können.

Wird Paramidophenol nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid der Destillation unterworfen, so entsteht, nachdem alles Anhydrid abdestillirt ist, eine Zersetzung, bei der fast die ganze Masse verkohlt.

Wenn man aber die Destillation nach dem Erhitzen auf 160° unterbricht und den Rückstand mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man blendend weisse Krystallblätter, die bei $150-151^{\circ}$ schmelzen und der Formel $C_{10}H_{11}NO_2$ entsprechen, demnach als Diacetylamidophenol



anzusehen sind. Ähnliche Resultate wurden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paramidophenol erhalten. Es entsteht Dibenzoylamidophenol $C_6H_4ONH(C_7H_5O)_2$, eine schwer lösliche, bei 231° schmelzende Verbindung.

Die mitgetheilten Thatsachen haben wiederum die Verschiedenheit im chemischen Verhalten zwischen Körpern der Orthoreihe und deren Isomeren festgestellt. Wenn ich auch diese Reactionen bisher nur bei stickstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen habe, so glaube ich doch, dass sie von allgemeiner Bedeutung sind. Es sind von andern Chemikern schon ähnliche Condensationsvorgänge beobachtet worden, die offenbar auch nur in der Orthoreihe ausführbar sind. Dahin gehört z. B. die Bildung des Cumarins nach Perkin, die Entstehung des Piperonals nach Fittig u. A. m.

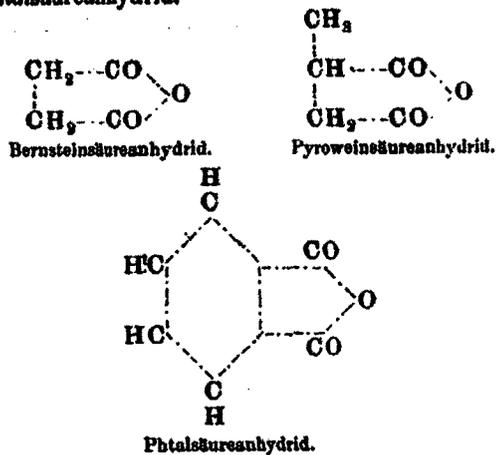
Ganz besonders aber möchte ich hier darauf hinweisen, dass die zahlreichen und interessanten Abkömmlinge der Phtalsäure, die wir durch die schönen Untersuchungen von Baeyer u. A. kennen gelernt haben, ihre Entstehung einer ähnlichen Reaction verdanken mögen. Sowohl die Bildung der Phtaleine, als namentlich auch die von Baeyer und Caro einerseits und von Piccard andererseits entdeckten Synthesen von Anthrachinon und Derivaten stehen in direktem Zusammenhang mit der Orthostellung der Carboxylgruppen in der Phtalsäure.

Ist man erst mit den Consequenzen so weit gekommen, so liegt es nahe, zu versuchen, ob auch andere Orthoverbindungen mit den Phenolen ähnliche Reactionen eingehen. Das Experiment hat diese Erwartungen bestätigt; ich habe z. B. aus Salicylsäure Körper mit ähnlichen Eigenschaften gewinnen können, wie sie Baeyer bei den Phtaleinen angibt¹⁾. Ohne heute schon auf diese Körper, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin, näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass ich aus Salicylsäure und Resorcin durch wasserentziehende Mittel einen schönen gelben Farbstoff erhalten habe, der sich durch eine grüne Fluorescenz auszeichnet. Aus diesem konnte ich durch Bromiren einen rothen Farbstoff gewinnen, der auf Seide hübsche rothe Töne hervorbringt. Für heute werde ich es bei diesen Andeutungen genügen lassen und gehe nicht auf die Formeln der erwähnten Körper ein, da bei solch complicirten Vorgängen

¹⁾ Die kürzlich von Liebermann beschriebene Entstehung der Resolature aus Salicylaldehyd wird wohl auch als ein ähnlicher Vorgang aufgefasst werden dürfen.

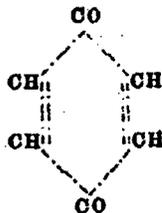
äußerste Vorsicht geboten erscheint. In einer spätern Mittheilung werde ich auf diese und andere durch Condensation in der Orthoreihe entstandene Verbindungen zurückkommen. Heute möchte ich nur noch einige Bemerkungen theoretischer Natur hieran knüpfen.

Geht man von Kekulé's Benzolformel aus, so stehen die substituirten Gruppen in den Orthoverbindungen an „benachbarten Kohlenstoffatomen“. Dies war für Gräbe ein Grund, gerade bei solchen Körpern innere Bindung oder Condensation anzunehmen. So kam er auf die Orthostellung des Chinons und des Naphtalins. Wenn diesen Hypothesen auch keineswegs eine klare Vorstellung zu Grunde lag, so scheinen sie doch einen Kern von Wahrheit enthalten zu haben. Denn offenbar sehen wir bei dieser Anschauungsweise eine nahe Analogie zwischen Bernsteinsäureanhydrid oder Pyroweinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid.



Und von einem andern Standpunkt aus könnte man hiernach diese Analogien als Argument für die Sechseckformel des Benzols und gegen das Prisma vorbringen. Ich deute dies hier an, ohne besonderen Werth darauf zu legen. So lange das Chinon, das offenbar auch durch innere Condensation entsteht, der Parareihe zugezählt werden muss¹⁾, stehen derartige Speculationen auf schwachen Füßen.

¹⁾ Die Formel



für das Chinon halte ich nicht für wahrscheinlich.

402. B. Tollens: Ueber die specifische Drehung der Glycose (Traubenzucker).

(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über obigen Gegenstand berichtete ich über die Drehungsgrösse, welche Lösungen von Glycose²⁾ aus verschiedener Herkunft, nämlich aus Invertzucker, aus Stärke von mir bereitet, und aus gereinigtem Stärkezucker des Handels auf die Ebene des polarisirten Lichtes ausüben.

Ich hatte über Lösungen von dem Gehalte von circa 8 Gr. bis zu 10 Gr. auf 100 CC. (p. nach Hesse's Bezeichnung) berichtet und war zu dem Resultate gelangt, dass bei geringen Differenzen unter einander in sämmtlichen Lösungen der Zucker eine Drehung von im Mittel $48,47^\circ$ für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und $53,10^\circ$ für das Anhydrid zeigte.

Ich habe im Laufe des vergangenen Sommers die Beobachtungen fortgesetzt und bin für die früher beschriebene Concentration (p. bis gegen 10) zu demselben Resultat, nämlich circa 48° für das Hydrat und 53° für das Anhydrid gelangt; ferner habe ich jedoch mit concentrirteren Lösungen gearbeitet und bin mit diesen zu merkwürdigen Ergebnissen gekommen, welche sich nach den Hesse'schen Beobachtungen nicht voraussehen liessen, welche jedoch mit den von Landolt³⁾ kürzlich publicirten in bestem Einklang stehen. Es nimmt nämlich die specifische Drehung der Glycose bei steigender Concentration der Lösung bis $53,36^\circ$ für das Hydrat und $58,70^\circ$ für das Anhydrid zu, und lässt sich durch eine Formel ausdrücken und berechnen.

Die grösseren hierzu erforderlichen Mengen Glycose stellte ich aus sog. chemisch reinem Traubenzucker (s. die frühere Abhandlung S. 487) von Marquart in Bonn durch Umkrystallisiren und Pressen dar, indem derselbe erst 2 Mal aus Wasser,⁴⁾ dann 1 Mal aus 80procentigem Alkohol (in verschiedenen Fractionen I und II s. u.) endlich ein- (III) oder zweimal (IV) aus Wasser krystallisirt wurde, wobei die erhaltenen Krystalle jedesmal durch scharfes Abpressen von der syrpförmigen Mutterlauge befreit wurden.

Auf diese Weise bin ich in den Besitz von mehr als $\frac{1}{2}$ Kilogr. wirk-

¹⁾ Diese Berichte IX S. 497.

²⁾ Ich glaube, dass der Name Glycose der Bezeichnung Traubenzucker vorzuziehen ist, weil diese Zuckerart bekanntlich nicht nur aus Trauben, sondern auch aus mancherlei anderen Stoffen zu gewinnen ist, und weil der in den Trauben vorkommende Zucker weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Stoff zu sein. (s. auch Hesse, Ann. Chem. 176, S. 102.)

³⁾ Diese Berichte IX. S. 901.

⁴⁾ Ueber das Polarisiren der später erstarrten 1ten Mutterlauge s. u.

lich reiner Glycose gelangt. Dass sie wirklich rein gewesen, erhellt erstens daraus, dass die Fractionen II, III, IV in ähnlicher Concentration der Lösungen dieselbe Drehung ergeben haben, zweitens aber daraus, dass die Resultate der Polarisation dieser Lösungen auch mit den früher an Glycose aus Invertzucker erhaltenen stimmen, denn Verunreinigungen von der Bereitungsweise her erhöhen die Drehung der aus Stärke bereiteten¹⁾ und erniedrigen die Drehung der aus Rohrzucker erhaltenen Glycose, indem ersterer eine stärker rechts drehende Substanz, letzterer die links drehende Levulose beigemischt sein kann, und Uebereinstimmung der Resultate beider Zucker beweist, dass eben beide von ihren Verunreinigungen befreit worden sind.

Die Polarisationen habe ich diesmal ausschliesslich mit dem von Hermann & Pfister gelieferten Polaristrobometer ausgeführt, an dem ich durch Herausnahme der Fadenkreuzblende ein dem früher von Wild beschriebenen ähnliches Gesichtsfeld, d. h. ein Feld, welches in der Mitte frei ist und an den Seiten Reste der Interferenzstreifen zeigt, bewirkt²⁾ habe. Zur Erzielung einer gleichmässigen Beleuchtung habe ich zwischen die Bausen'sche Flamme und den Apparat eine Linse eingeschaltet, welche durch die in ihrem Brennpunkt aufgestellte Lichtquelle völlig gleichmässig erhellt wurde, so dass Flackern oder Wehen der Flamme, nicht völlige Orientirung derselben in der Achse des Apparates u. s. w. unschädlich gemacht wurde.

Bei völlig klaren farblosen Lösungen, sowie bei Bestimmung des Nullpunktes mit leerem Rohr habe ich mich der Sodaperle, bei etwas getrübbten oder gefärbten Lösungen dagegen der Kochsalzperle bedient, welche bei ganz hellen Lösungen zuweilen zu blendend wirkt.

Die Bereitung der Lösungen geschah, indem in mit eng ausgezogenem Halse und Marke versehene Kölbchen von 30–50 CC. Capacität erst die über Schwefelsäure getrocknete Glycose gewogen wurde, worauf das Kölbchen fast zur Marke mit Wasser gefüllt und der Zucker (event. durch Erwärmung) gelöst wurde, am folgenden Tage füllte ich bei 17½° zur Marke auf, wog, erhielt so das Gewicht³⁾

¹⁾ Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Marquart'schen Zuckers erstarrt um so leichter, je reiner der Zucker schon war, aus dem sie erhalten wurden. Die Mutterlauge vom ersten Krystallisiren der Marquart'schen Glycose war nach längerer Zeit zu einer wenig feuchten krümeligen Masse erstarrt, von welcher 12.6151 Gr. zu 100 CC. gelöst, eine Ablenkung von 16° 14.925' gaben, somit $(\alpha) D = 64^{\circ} 34,5'$; auch die Polarisation des etwas weniger reinen Zuckers I der Tabellen ergab ein um ein geringes höheres Resultat als diejenige von II, III, IV.

²⁾ Siehe die Anmerkung auf Seite 488 meiner ersten Abhandlung.

³⁾ Die Wägungen sind alle auf die Weise ausgeführt, dass ich die Kölbchen sammt einer grösseren Zahl Gewichte durch auf der andern Schale der Wage befindliche Gewichte ins Gleichgewicht brachte, dann Zucker resp. Wasser einfüllte und so lange Gewichte abnahm, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt war. s. Mémoires de l'acad. 15 pag. 155.

der Lösung und durch Vergleichung mit der vorher bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ ermittelten Wassercapacität des Kolbens das spec. Gewicht der Lösung auf Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ bezogen, hieraus durch Division durch 1.00125 das spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4° , und folglich alle zur Berechnung von Gewichtsprocenten u. s. w. erforderlichen Daten.

Bis zu mehr als 56 Gewichtsprocenten konnte ich jedoch auf diese Weise nicht gelangen, indem selbst unter Zusammenrütteln und periodischem Zubringen einiger Tropfen Wasser sich nicht mehr als 25.7195 Gr. Zucker in das 35.4825 CC. fassende Kölbchen bringen liessen. Deshalb habe ich die 90.8722 pCt. haltende Lösung durch Zusammenwägen von Glycose und Wasser in einem nachher zugeschmolzenen Kolben und Lösen durch Erhitzen im Wasserbade dargestellt. Die schwächeren Lösungen habe ich vor dem Polarisiren filtrirt und durch vergleichendes Polarisiren von nicht filtrirten und filtrirten oder von 1 und 2 mal filtrirten Lösungen constatirt, dass durch das Filtriren keine Concentrationsänderung hervorgebracht wird. Die 90procentige Lösung liess dies nicht zu und ist deshalb, da bei ihr das 200¹⁾ Mm. Rohr sehr genaues Polarisiren nicht erlaubte, im 100 Mm.-Rohr untersucht.

Stets, nur mit Ausnahme der stärksten Lösung, welche am Tage nach dem Einfüllen in das Rohr (48 Stunden nach der Lösung) auskristallirt war, ist die Polarisation mehrere Tage wiederholt und das Mittel aller Beobachtungen genommen worden. Hinsichtlich der Art der Beobachtung verweise ich auf eine spätere ausführlichere Beschreibung und begnüge mich, wieder hervorzuheben, dass ich vor je 20 Ableasungen an gefülltem Rohr durch 20 Ableasungen an leerem Rohr die 4 Nullpunkte des Apparates bestimmt habe, und dass ich durch die angegebene Entfernung der Blende die Differenzen der einzelnen Ableasungen auf schlimmstens 9—10 Minuten (statt der früheren 18 Minuten — S. 488 dieses Jahrgange) beschränkt habe, und dass zuweilen 5 nach einander ausgeführte Ableasungen fast ganz übereinstimmen, dass jedoch die Mittel derselben Ableasungen, welche zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden und selbst die Mittel der Nullpunkte nie völlig übereinstimmen. Die Polarisationen im 200 Mm.-Rohr wurden sämmtlich bei 20° ausgeführt, und zu diesem Zweck habe ich den von Landolt beschriebenen Apparat,²⁾ d. h. einen die Röhre umgebenden Mantel, in welchem Wasser von 20° circulirt, angewandt. Uebrigens (s. Anm. auf Tabelle I) haben Temperaturschwankungen nur geringen Einfluss.

Häufige mit den Polarisationen gleichlaufende später näher anzugebende Trockenbestimmungen haben stets Zahlen geliefert, welche

¹⁾ Die Messung der Röhre an dem dem physikalischen Institute gehörenden Kathotometer ergab die Richtigkeit der Länge derselben.

²⁾ Dass Berichte IX S. 906.

sehr nahe um 9.09 pCt. H_2O , oder die berechnete Zahl von $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ liegen.

Einmal jedoch ergab sich in einer Probe, welche früher richtigen Wassergehalt gezeigt hatte, ein solcher von nur circa 4 pCt., und ich schreibe dies der Sommerwärme und dem Umstande zu, dass die Glocke, unter welcher mit Schwefelsäure sich der Zucker befand, von der Sonne gelegentlich getroffen worden ist. Bei höchstens $20-22^\circ C$. im Keller hat sich über Schwefelsäure das Hydrat monatelang constant gehalten.

Den Schmelzpunkt des reinen Hydrats, welcher nach Hesse bei 82° , nach Schmidt bei 86° liegen soll, habe ich nicht bestimmen können, weil der reine Zucker selbst im zugeschmolzenen ganz im anfänglich 85° warmen Wasser liegenden Rohr sofort Wasser verliert, somit theilweise in Anhydrid übergeht (welches, wie ich mich überzeugt habe, erst bei $140-145^\circ$ schmilzt) und zwar bei circa 85° einen Beginn des Sinterns zeigt, worauf er allmählig mehr erweicht und zusammenläuft, aber erst bei 105° zu einer durch mikroskopisch erkennbare Luftblasen getrübbten Flüssigkeit geschmolzen ist, welche bei gegen 130° klar wird.

Prüfung des reinen Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung ergab Resultate, welche mit der allgemein angenommenen Reaction stimmen.

In den folgenden Tabellen I und II habe ich die Resultate der Polarisationen niedergelegt. Tabelle I enthält die direct beobachteten Zahlen und die specifischen Gewichte der Lösungen. Col. 2 enthält die Reihenfolge, in welcher ich die Versuche ausgeführt habe; Col. 3 die Art des verwandten Zuckers und zwar bedeutet IV die reinste 2 Mal aus Wasser, 1 Mal aus Alkohol und dann 2 Mal aus Wasser krystallisirte Glycose, III ist die einmal weniger aus Wasser krystallisirte, II die zuerst aus Alkohol erhaltene, welche durch weiteres Umkrystallisiren III und IV geliefert hat, I die nach längerer Zeit aus der Mutterlauge von II noch angeschossene etwas weniger reine, übrigens ebenfalls blendend weisse Glycose.

Col. 4 und 5 enthalten die abgewogenen Mengen Glycose, wasserhaltig (Wh) und wasserfrei (wf), und zwar ist die wirklich abgewogene Menge *cursor* gedruckt zur Unterscheidung von der daraus, sei es Hydrat, sei es Anhydrid berechneten Menge.

Col. 6 zeigt das Volum der Lösung bei $17\frac{1}{2}^\circ C$. oder das Gewicht an, welches das Kölbchen an Wasser bei $17\frac{1}{2}^\circ C$. fasst.

Col. 7 zeigt das Gewicht der Zuckerlösung unter gleichen Umständen.

Col. 8 zeigt das aus 6 und 7 berechnete spec. Gewicht der Lösung bei 4° (s. o.).

Col. 9 zeigt an, wie viel mal die Drehung, meist an verschiedenen Tagen, durch je 20 Ablesungen bestimmt ist.

Col. 10 zeigt die beobachteten Ablenkungen oder α .

Tabelle I.

1	2	3	4		5	6	7	8	9	10
			Aufgelöste Menge.							
Nr. der Versuche.	Reihenfolge der Anstellung der Versuche.	Qualität des Zuckers.	W/g	W/g	Volum in grm. Wasser bei 17½° C.	Gewicht der Lösung. Gr.	Spec.-Gew. der Lösung.	Anzahl der Ablesungen.	Beobachtete Ablenkung. α	
			W/g	W/g						
1	5	I	3.0094	2.7304	34.508	35.5432	1.02871	4 ¹⁾	8° 25.87'	
2	1	III	5.2368	4.7607	49.4153	51.2539	1.06349	2	10° 11.96'	
3	3	III	3.6897	3.3543	34.508	35.7937	1.03597	2	10° 15'	
4	10	III	3.9725	3.6114	34.508	35.8985	1.03881	3	11° 5.5'	
5	6	IV	4.2045	3.8228	34.508	35.9645	1.04091	3	11° 48.28'	
6	2	II	5.1720	4.7018	34.508	36.305	1.05076	2	14° 28.3'	
7	4	III	7.6067	6.9152	34.508	37.1363	1.07482	4	21° 22.65'	
8	7	IV	13.6263	12.8875	34.508	39.1838	1.13408	4 ²⁾	38° 27.81'	
9	12	III	16.7506	17.0460	35.4825	41.3377	1.17763	3	52° 9.3'	
10	9	III	19.961	18.1464	34.508	41.2638	1.19397	6	57° 25.79'	
11	8	IV	22.6443	20.5657	34.508	42.1363	1.21925	2	63° 5.45'	
12	11	III	25.7195	23.3814	35.4825	44.0966	1.24125	3	72° 36.43'	
13	13	III	23.302	21.1836	18.1172	25.6426	1.41363	1	67° 23.1'	

¹⁾ In diesem Falle waren z. B. die jeweiligen Mittel der 30 Beobachtungen

8° 24.8'

8° 27.8'

8° 25.85'

8° 26.55'

²⁾ Eine 6. Reihe gab bei 38° α = 38° 16.76'. Hiernach würde die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf das Drehungsvermögen gering sein.

In Tabelle II befinden sich die aus der vorigen berechneten Zahlen. Col. 3 und 4 enthalten die Concentration der Lösungen d. h. die Anzahl Gramm Glycose, welche in 100 CC. Lösung von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ enthalten sind, oder p nach Hesse's Bezeichnung, mit gleicher Bedeutung der Schrift wie in Tab. I. Col. 5 und 6 enthalten die Anzahl Gramm Glycose in 100 Gr. Lösung oder die Gewichtsprocente P .¹⁾ Col. 7 und 10 enthalten die nach der Formel

$$\frac{\alpha \times 100}{P \times l \times d}$$

berechneten specifischen Drehungen für das Natriumlicht oder $(\alpha)D$. Col. 8, 9, 10 und 11 s. u.

Man sieht, dass entschiedene Zunahme der specifischen Drehung mit dem Gehalt der Lösung zu bemerken ist, denn, so lange der Gehalt sich nicht über 10—14 Gr. auf 100 Gr. Lösung erhebt, ist $(\alpha)D$ wenig von 48° verschieden, bei 20.4823 pCt. dagegen ist es s. B. $48\frac{1}{2}^{\circ}$, bei 58.3258 pCt. schon 50.09° und bei $P = 90.8722$ ist $(\alpha)D = 52.45^{\circ}$.

Ich habe die Gewichtsprocente wasserhaltigen Traubenzuckers als Abscissen auf eine Linie eingetragen und darauf die den betr. Concentrationen zukommenden Drehungen als Ordinaten errichtet. Durch Vereinigung dieser Punkte habe ich eine Linie erhalten, welche fast genau mit einer Curve übereinstimmt, die dies Ansteigen von $(\alpha)D$ mit stärkerer Concentration sehr deutlich und regelmässig zeigt, nachdem sie bis $P = 14$ fast horizontal gewesen ist.

Aus 3 Beobachtungen (5, 9, 12), welche die beste Uebereinstimmung zeigten,²⁾ habe ich auf bekannte Weise die Formel

$$(\alpha)D = 47.92541 + 0.015534 P + 0.0003883 P^2$$

construirt,³⁾ welche erlaubt, für jede Concentration der Lösung an Traubenzuckerhydrat⁴⁾ die betreffende Grösse der spec. Drehung zu finden. Um die Formel zu prüfen, habe ich in Tab. II Col. 8 und 11

¹⁾ Der Buchstabe p wird von Hesse (Ann. Chem. Pharm. 176 S. 91) zur Bezeichnung der Gramm in 100 CC. gebraucht, von Landolt dagegen richtiger für die Gramm in 100 Gr. Lösung also für die Gewichtsprocente. Um bei der grossen Zahl der von Hesse ausgeführten Polarisationen Verwirrung zu vermeiden, möchte ich nicht einfach die Landolt'sche Bezeichnung annehmen, sondern bezeichne die Gewichtsprocente mit P .

²⁾ Die Beobachtung 18 hatte ich bei Berechnung der Formel noch nicht angesetzt und habe auch nicht für nöthig gehalten, diese nachträglich zu berücksichtigen, da die gefundene und berechnete Zahl für $(\alpha)D$ bis auf weniger als $\frac{1}{10}$ Grad übereinstimmen, was weit innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

³⁾ 47.92541° zeigt die spec. Drehung in unendlicher wässriger Verdünnung ($P = 0$ oder $q = 100$), falls die Curve sich nicht bei $p = 4-5$ wieder aufwärts krümmt. s. folg. Seite.

⁴⁾ Um nach dieser Formel die Drehung von wasserfreier Glycose zu berechnen, muss man letztere vorher durch Multipliciren mit 1.1 (oder durch Hinzusaddiren von $\frac{1}{10}$) in Hydrat umwandeln.

Tabelle II

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
												Nr. der Versuche.	Qualität des Zuckers.	P
		P	P	P	P	gefunden	berechnet	Differenz.	gefunden	berechnet	Differenz.	gefunden	berechnet	Differenz.
1	I	6.0796	7.9124	8.4501	7.6819	48.50°	48.08°	+ 0.42°	53.35°	52.99°	+ 0.36°	53.35°	52.99°	+ 0.36°
2	III	10.5875	9.6841	10.2316	9.2924	48.18°	48.12°	+ 0.06°	53°	52.94°	+ 0.06°	53°	52.94°	+ 0.06°
3	III	10.6924	9.7204	10.3083	9.3712	47.99°	48.13°	- 0.14°	52.79°	52.94°	- 0.15°	52.79°	52.94°	- 0.15°
4	III	11.5118	10.4654	11.0676	10.0614	48.20°	48.14°	+ 0.06°	53.02°	52.96°	+ 0.06°	53.02°	52.96°	+ 0.06°
5	IV	12.1864	11.0785	11.6907	10.6279	48.16°	48.16°	—	52.97°	52.98°	- 0.01°	52.97°	52.98°	- 0.01°
6	II	14.9877	13.6252	14.2459	12.5508	48.34°	48.28°	+ 0.11°	53.17°	53.05°	+ 0.12°	53.17°	53.05°	+ 0.12°
7	III	22.0433	20.0894	20.4832	19.6211	48.55°	48.41°	+ 0.14°	53.40°	53.25°	+ 0.15°	53.40°	53.25°	+ 0.15°
8	IV	39.4874	35.8976	34.7753	31.6189	48.76°	48.94°	- 0.18°	53.64°	53.53°	- 0.19°	53.64°	53.53°	- 0.19°
9	III	52.8446	48.0405	44.6175	40.7432	49.41°	49.40°	+ 0.01°	54.85°	54.84°	+ 0.01°	54.85°	54.84°	+ 0.01°
10	III	57.8446	52.5860	48.3870	43.9883	49.70°	49.59°	+ 0.11°	54.67°	54.54°	+ 0.13°	54.67°	54.54°	+ 0.13°
11	IV	65.6204	59.6549	53.7534	48.8667	49.66°	49.88°	- 0.22°	54.62°	54.87°	- 0.25°	54.62°	54.87°	- 0.25°
12	III	72.4830	65.8955	58.3254	53.0231	50.15°	50.15°	—	55.16°	55.17°	- 0.01°	55.16°	55.17°	- 0.01°
13	III	128.6101	116.9255	90.8722	86.6111	52.45°	52.54°	- 0.09°	57.70°	57.80°	- 0.10°	57.70°	57.80°	- 0.10°

die Drehungen für sämtliche in Anwendung gekommenen Concentrationen berechnet und, wie die Col. 9 und 12 zeigen, erheben sich bei reinem Zucker (I ist der unreinste) die Differenzen nicht über 0.22° oder 18 Minuten.

Für $P = 100$ oder das reine trockene Glycosehydrat ergiebt sich die Zahl 58.36° und für das Anhydrid 58.70° .

Landolt (wie schon Biot) hat die Meinung aufgestellt, dass die von ihm beobachteten Veränderungen der specifischen Drehung vom Einflusse des Lösungsmittels herrühren, und berechnet Formeln, in welchen nicht der Procentgehalt der drehenden Substanz P , sondern derjenige des Lösungsmittels oder q aufgeführt wird, wo also $q = 100 - P$ ist. Die obige Formel wird, auf diese Weise umgerechnet, zu

$$(\alpha)D = 58.36181 - 0.093194 q + 0.0003883 q^2.$$

Bekanntlich hat Hesse¹⁾ zahlreiche Beobachtungen gemacht, nach denen bei abnehmender Concentration der Lösungen eine Zunahme der spec. Drehungen stattfindet, während in meinen Versuchen das umgekehrte sich gezeigt hat. Wegen der mir früher unvermeidlichen Beobachtungsfehler, die gerade bei schwachen Lösungen grossen Einfluss äussern, habe ich keine solche Beobachtungen neuerdings ausgeführt. Zur Erklärung der Hesse'schen Beobachtungen kann man ein Wiederanstiegen der Curve bei einer Concentration von $p = 4-6$ annehmen.

Es sind meine Beobachtungen in völliger Uebereinstimmung mit denen Landolt's (Biot's und Arndtsen's), welcher ähnliche Verhältnisse am Campher, am Nicotin, Weinsäure-Aether und Terpentinöl gefunden hat, und es ist nach alledem sicher, dass viele Substanzen (vielleicht alle) in stärkerer Concentration eine andere²⁾ specifische Drehkraft besitzen als in schwächerer, und es ist dies nicht ohne Einfluss auf die Methoden der analytischen Ermittlung derselben, welche sich auf Polarisation der Lösungen gründen.

Diese Methoden nehmen bekanntlich sowohl für den Rohrzucker als auch für den Traubenzucker bestimmte unvariable Grossen an, die Lösung mag concentrirt oder verdünnt sein, und dies muss für den Traubenzucker nach dem heutigen Stande der Dinge als ungenau bezeichnet werden. Näheres behalte ich mir vor.

Agric. chem. Laboratorium Göttingen 28. September 1876.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176 S. 102.

²⁾ Vielleicht zuweilen schwächere (s. a. Biot's Beobachtungen am Rohrzucker, Comptes rendus 15 p. 625 und Mémoires de l'Acad. 18 p. 118. Siehe dagegen Arndtsen, Annales de Chim. et de Phys. (3) 54 p. 408).

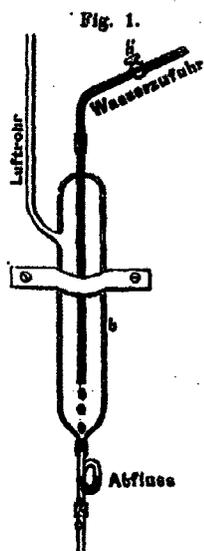
403. B. Tollens: Verschiedene kleine Mittheilungen.
(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

I. Ueber Verbesserung der käuflichen Bunsen'schen Filtrirpumpen.

Filtrirpumpen sind in den Laboratorien bekanntlich jetzt fast überall zum Bedürfnis geworden und eingeführt, und zwar werden besonders die ursprünglichen Bunsen'schen Constructionen¹⁾ in den Handlungen chemischer Utensilien vorrätzig gehalten.

Bei Einrichtung meines Laboratoriums liess ich mir ebenfalls einige solche Pumpen kommen und benutzte sie einige Zeit lang auf die angegebene Weise, fand jedoch bald einige kleine Uebelstände, welche zu beseitigen, mir auf sehr einfache Weise gelang.

Bekanntlich sind an den Bunsen'schen Pumpen 2 Schraubensquetschhähne, welche den seitlichen Zutritt des Wassers in die mit eingelöthetem engen Rohr versehene, unten in das lange Ausflussrohr von Blei ausmündende Glasröhre (b Fig. 1 siehe auch die Tafel III der oben citirten Abhandlung.) Einer der Hähne wird je



nach Belieben geschlossen und geöffnet, während der zweite, einmal regulirte, feste Stellung besitzt und die Stärke des Wasserstrahles regelt.

Diese Einrichtung besitzt neben aller sonstigen Vortreflichkeit die zwei Uebelstände, dass man die Stärke des Wasserzutritts, weil das Wasser, an der Röhrenwand adhärirend einfach herabläuft, nicht leicht direct sehen und schätzen, sondern nur an der Wirkung auf die Barometerprobe beobachten kann, und ferner, dass, falls ein stärkerer Wasserstrahl als der regulirte einmal erforderlich ist, man den regulirten Hahn bewegen und nachher von neuem reguliren muss, um stets möglichst gute Wirkung zu erzielen.

Die Nothwendigkeit eines stärkeren Wasserstrahles ist häufig beim Ingangsetzen der Pumpe erforderlich, weil ohne einmaliges starkes Fliesen zuweilen sich das vielleicht etwas weite

Fallrohr nicht völlig anfüllt, sondern sich die geringe Wassermenge streckenweise an der Wand hinabzieht, ohne von Anfang an Luft mitzuziehen.

Ich lasse deshalb, ohne (ausser dem Wegfall der Quetschhähne) an den einmal bestehenden Pumpen sonst etwas zu ändern, das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, S. 277.

Wasser nicht seitlich in das äussere Rohr (b), sondern von oben in das innere (a) treten, so dass es tropfenweise oder im Strahl abfliesst, während das seitliche Rohr in Verbindung mit d und dem Sicherheitsgefäss (f der Bunsen'schen Zeichnung) gesetzt wird.

Falls der Hahn (h) fast ganz geöffnet ist, füllt sich das Fallrohr völlig an, und wenn man darauf den Hahn (h) allmählig zudreht bis das Wasser tropfenweis aus (a) in das Fallrohr gelangt, tritt sofort die Luftverdrängung ein.

Um noch sicherer das Zusammenfliessen des Wassers im Fallrohr zu bewirken, habe ich unterhalb des Rohres (b) ein zu einer Oese gebogenes Rohr (i), wie Piccard es zum Filtriren braucht, eingeschaltet.

II. Vorlesungsversuche.

a) Demonstration der Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser.

Die leichte Angreifbarkeit des gewöhnlichen leichtflüssigen Natriumglases, der Röhren, Kölbchen, vor der Lampe geblasenen Apparate u. s. w. dem schwerschmelzbaren Kaliglas gegenüber¹⁾ lässt sich sehr leicht und ins Auge fallend auf folgende Weise demonstrieren. Man bringt in einem Kolben von circa 200 Cc. Capacität etwas destillirtes Wasser zum Sieden und lässt den Dampf durch Röhren ausströmen, welche in dem Kork des Kolbens befestigt, erst nach oben gehen und dann schräg nach unten gebogen sind, und welche einerseits aus gewöhnlichem Glase bestehen, andererseits aus einem schwer schmelzbaren Verbrennungsrohre durch Ausziehen und Verengen hergestellt sind.

Der ausströmende Dampf verändert feuchtes, empfindliches, rothes Lackmuspapier nicht, fällt jedoch ein Tropfen des in dem Ausströmungsrohre sich condensirenden Wassers auf das rothe Papier, so wird es sofort intensiv blau, während bei Anwendung des mehr resistenten Kaliglases die Farbe des Papiers nicht verändert wird.

b) Demonstration der Gegenwart von brennbarem Alkohol in Bier und Wein.

Bei populären Vorlesungen handelt es sich bekanntlich besonders darum, an dem Zuhörer geläufige Umstände oder Eigenschaften der Substanzen, von denen die Rede ist, anzuknüpfen; häufig ist es aber schwer, ohne umständliche oder zeitraubende oder den Vortrag störende Vorbereitungen diese Eigenschaften zur Geltung zu bringen.

Handelt es sich z. B. darum, die Gegenwart von Alkohol im Bier und Wein zu demonstrieren, so kann man diese Flüssigkeiten de-

¹⁾ Siehe über das Verhalten verschiedener Glassorten gegen Lösungsmittel. Ann. Chem. Pharm. 159, S. 95 Anm., ferner ibid. 160, S. 257.

stilliren, den Alkohol verstärken und anzünden, weil Jedermann weiss, dass Spiritus brennt. Doch nimmt dies immer einige Zeit in Anspruch, und klarer und überzeugender ist es jedenfalls, dies alles in einer Operation zusammenzufassen und gewissermassen das Bier direct zum Brennen zu bringen.

Dies gelingt mit grosser Leichtigkeit auf folgende Weise, welche zugleich erlaubt, das Princip der Verstärkung des verdünnten Spiritus durch Destillation mit theilweiser Abkühlung zu berühren.

Man erhitet hierzu in einem mit Kork und einem $1\frac{1}{2}$ Meter langem 1 Cm. weiten Glasrohr versehenen 600—700 Cc. fassenden Kolben 150—200 Cc. Wein oder bayrisches Bier zum Kochen; die Dämpfe steigen in dem Glasrohr auf und erleiden durch das von Luft unspülte Glasrohr eine gewisse Abkühlung, welche zuerst Allen, dann jedoch hauptsächlich das Wasser zum Zurückfliessen in den Kolben bringt, während der Alkoholdampf leichter passirt und oben ausströmt. Man beobachtet, wie die Zone, in welcher noch alles condensirt wird, immer höher steigt; in dem Momente, in welchem diese Zone die obere Mündung des Rohres berührt, kann man die ausströmenden Dämpfe anzünden, und erhält je nach der Stärke des Bieres oder des Weines eine 10—20 Cm. hohe Flamme, oder auch man kann das obere Ende des Glasrohres nach unten biegen, das erste Destillat in einem Kölbchen auffangen, und es dann leicht in einem Schälchen anzünden.

c) Demonstration des Nachziehens von Wasser durch verdunstende Flächen.

Das Aufsaugen von Wasser durch die Wurzeln der Pflanzen, das Strömen durch den Stamm zu den Blättern und das Verdunsten in die Atmosphäre ist bekanntlich eine recht verwickelte Erscheinung, bei welcher verschiedene besonders Diffusionswirkungen in Thätigkeit sind.

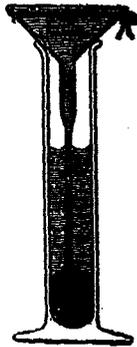


Fig. 2.

Bei kleineren Pflanzen, abgeschnittenen, in Wasser gestellten Blumen u. dgl. ist der Ersatz des oben verdunsteten Wassers durch Wurzel oder Stengel wohl dadurch theilweise erklärt worden, dass man annahm, dass durch Verdunsten von Wasser eine gewisse Leere entsteht, die das Nachströmen von Wasser veranlasst. Um die Möglichkeit solches Strömens von Wasser zur verdunsteten Fläche zu demonstrieren, bediene ich mich des folgenden kleinen Apparates.

In einem halb mit Wasser gefüllten Glaszylinder von 9—10 Cm. Höhe und 2 Cm. Weite steht ein Trichter von circa 4 Cm. Oeffnung mit vor der Lampe zu beinahe 1 Mm. innerer Weite ausgezogener Röhre, welche den Boden des Cylinders fastberührt.

Der Trichter ist mit Schweinsblase überbunden und mit Wasser ganz gefüllt, welches natürlich sich darin hält, und wodurch die Blase stets feucht bleibt. Von der feuchten Blase verdunstet nun stets Wasser, welches von unten ersetzt wird. Um dies Nachströmen sichtbar zu machen, giesse ich in das Wasser des Cylinders etwas mit Jod violett gefärbtes Chloroform, welches das untere Ende des Trichterrohres verschliesst, und treibe durch Drücken auf die Blase einige Tropfen Wasser heraus, welches durch Chloroform ersetzt wird, so dass letzteres das Rohr bis zu gewisser Höhe anfüllt.

Sobald nun an der Oberfläche der Blase Wasser verdunstet und sich aus dem im Trichter befindlichen ersetzt, steigt Chloroform im Rohre höher hinauf.

Bringt man den Apparat an einen Ort, wo Luftzug vorhanden, etwa in ein geöffnetes Fenster, so ist in dem dünn ausgesogenen Rohre das Steigen des Chloroforms nach kurzer Zeit sichtbar, und die violette Schicht steigt in einer Viertelstunde um mehrere Centimeter.

III. Ueber die Schädlichkeit mancher Gummigegenstände.

Mehrfach ist an verschiedenen Orten¹⁾ auf die Schädlichkeit von Gegenständen aus Kautschuk, welcher nicht rein, sondern mit anderen Substanzen, besonders Zinkoxyd vermischt zur Anwendung gekommen ist, aufmerksam gemacht.

Besonders haben sich die für Milcheinglaschen für Kinder bestimmten durchlöchernten Gummihütchen der Gesundheit schädlich erwiesen, und der Agitation dagegen ist es wohl zu verdanken, dass jetzt nur wenig oder keine zinkhaltenden Gummisauger im Handel vorkommen.

Häufig scheint mir letzteres jedoch noch der Fall zu sein mit Spielwaaren aus Gummi, (Thiere, Puppen u. s. w.), welche sich in Aller Händen befinden.

Ein concreter Fall, in welchem ein Kind, welches eine solche Puppe zum Spielzeug erhalten und sie längere Zeit im Munde gehabt hatte, krank geworden war, und in welchem die in Essig gelegte Puppe sich mit Incrustationen (wohl essigsaures Zink) bedeckt hatte, machte mich auf etwaigen Zinkgehalt der Puppe aufmerksam, und in der That bin ich überrascht und erschreckt worden durch die Menge Zinkoxyd, welche sich zuweilen in solchen Figuren findet und welches damit digerirte verdünnte Essigsäure sehr bald zinkhaltig macht.

Ich erhielt nämlich aus 0.7329 Grm. einer solchen Figur 0.4446 Grm. Zinkoxyd oder 60.58 Procent.

¹⁾ Eulenberg. Monatschr. f. ex. Forsch. d. San.-Pol., 2. Bd. 1862, S. 114, 257 u. f.

Zu diesem Zwecke habe ich (um jedem Verluste vorzubeugen) das Gummi mit einem Gemenge von 3 Th. kohlensaurem Natrium und 1 Th. chlorsaurem Kalium, dem ich gleiche Theile Kochsalz zugesetzt hatte, vorsichtig geschmolzen, aus der Lösung in Salzsäure nach der Verwandlung in Acetat das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Lösen und Wiederfällen als Zinkoxyd gewogen.

In anderen Portionen erhielt ich durch Glühen 62.64 Grm. heiss schön gelber, kalt weisser Asche.

Ausser dem Zinkoxyd war noch etwas Kalk, Eisenoxyd, Phosphorsäure in der Asche nachzuweisen. Eine andere Figur, welche ich von einer Handlung in Braunschweig auf specielle Bestellung als „unschädlich“ bezeichnet erhielt, gab mir trotzdem 57.68 pCt. Asche, welche aus Zinkoxyd neben geringen Spuren von Verunreinigungen (Blei, Eisen, Kalk und Sand) bestand.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Uebelbefinden des Kindes besonders heftiges Erbrechen, durch Zinkoxyd veranlasst (oder wenigstens verschlimmert) worden ist, und es wäre zu wünschen, dass die Fabrikation¹⁾ und der Verkauf von solchen Zinkoxyd haltenden (und zwar bis mehr als 60 Procent) Gegenständen, welche ausschliesslich für Kinder bestimmt sind, aufhörte.

Agric.-chem. Laborat. in Göttingen, Anfang October 1876.

404. G. Wyss: Notiz über Glyoxalin.

(Eingegangen am 17. August; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Unter den Reactionen des Glyoxals, welche Debus im Verlaufe seiner ausgezeichneten Arbeiten über die Oxydations-Produkte des Alkohols kennen gelehrt hat, ist eine, welche eben so merkwürdig als wenig beachtet geblieben ist: Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Glyoxal. Debus erhielt bei dieser Umsetzung 2 Basen, das unlösliche Glycosin, $C_6 H_8 N_4$, welches nur in geringer Menge entsteht, und das in Wasser leicht lösliche Glyoxalin, $C_3 H_4 N_2$, das Hauptprodukt der Reaction. Die auffallende Entstehung eines Körpers von 3 Atomen C aus dem Glyoxal, $C_2 O_2 H_2$, beim blossen Behandeln mit wässrigem Ammoniak macht den Wunsch rege, das Glyoxalin näher kennen zu lernen, und ich habe, gemäss dem Vorschlage des Hrn. V. Meyer, eine Untersuchung über dasselbe begonnen. Durch

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Gummistüpsel und -Röhren des Laboratoriums verascht, jedoch kein Zinkoxyd darin gefunden. Hauptbestandtheile der Asche waren kohlensaures und in anderen phosphorsaures Calcium, daneben etwas Eisen, Kali u. s. w. Die geringste Menge einer graubraunen Asche liess ein Stüpsel, welcher auf Wasser schwamm, während die übrigen und auch das Gummi der untersuchten Puppen sofort im Wasser zu Boden sanken.

die vorliegende Notiz wünsche ich nur, das Recht zu gewinnen, meine durch den Eintritt der Herbstferien unterbrochene Arbeit im kommenden Semester weiter zu führen. — Die Angaben von Debus fand ich von unübertrefflicher Genauigkeit. Das unlösliche, prachtvoll sublimierende Glycosin erhielt auch ich nur in kleiner Menge; ziemlich reichlich entsteht dagegen das Glyoxalin, $C_3 H_4 N_2$, welches ich genau nach der Vorschrift von Debus bereitete. Debus hat die Base selbst nicht rein dargestellt und über ihre Eigenschaften, abgesehen von einigen Andeutungen, nichts mitgeteilt, obwohl er die Formel durch Analyse der Salze ausser Zweifel setzte. Ich bemühte mich zunächst die Base selbst zu isoliren. Ihre wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen Syrup, welcher der fractionirten Destillation unterworfen wurde; zuerst ging ein etwas übelriechendes, bräunliches Liquidum über, allein das über 250° Destillirende erstarrte sogleich zur prachtvoll grossstrahligen, blendend weissen Krystallmasse. Nach noch einmaliger Rectification ist die Base rein.

Das Glyoxalin bildet stark alkalisch reagirende, in der Wärme schwach fischartig riechende, in der Kälte geruchlose, dicke, perlmutterglänzende Prismen. In Wasser, Alkohol, Aether ist es leicht löslich, doch ist es, wenn rein, durchaus nicht zerfliesslich. Es schmilzt bei $88-89^\circ$ und siedet constant bei 255° (uncorr.)

Die Analyse bestätigte die von Debus aus der Untersuchung der Salze ermittelte Formel:

	berechnet für $C_3 H_4 N_2$	gefunden
C:	52,94	58,02
H:	5,88	6,03

Die Entstehung dieser Substanz drückt Debus durch die Gleichung aus:



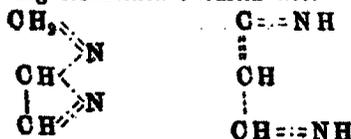
Ich werde mich bemühen, durch Nachweisung des noch nicht sicher constatirten Auftretens von Ameisensäure die Richtigkeit dieser Gleichung zu prüfen.

Der hohe Siedepunkt, namentlich aber der Gehalt von 3 Atomen C bei einem Derivat des Glyoxals, liessen die Vermuthung zu, dass der Körper das doppelte Molekulargewicht besitze. Ich bestimmte daher die Dampfdichte der freien Base. Im Hofmann'schen Apparate verflüchtigte sie sich auffallenderweise selbst bei Anwendung von weniger als 0.01 Gr. Substanz und Benutzung von Troluidindampf nur theilweise. Ich arbeitete daher nach dem neuen, von Hrn. V. Meyer kürzlich beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte im Schwefeldampf. Um zunächst zu prüfen, ob die Substanz die Temperatur des kochenden Schwefels erträgt, wurde eine ungewogene Probe derselben in eine Kugel eingeschmolzen und diese längere Zeit

im Schwefeldampf erhitzt. Nach dem Erkalten bedeckten sich die Wandungen der Kugel mit einer prächtigen Krystallisation von Glyoxalin und nur ein schwacher, ammoniakähnlicher Geruch beim Öffnen der Kugel deutete auf eine ganz unbedeutende Zersetzung, welche indessen das Resultat der Dampfdichtebestimmung kaum merklich beeinflussen konnte. Die Bestimmung, die (wegen des niedrigen Molekulargewichts der Substanz) mit nur 0,0225 Gr. Glyoxalin ausgeführt wurde, ergab:

	berechnet für C, H, N,	gefunden.
Dichte (Luft = 1):	2,35	2,26

Mein Bestreben wird sein, die Constitution dieser eigenthümlichen Substanz, welche für die Beurtheilung der chemischen Natur der flüchtigen Alkaloide vielleicht nicht ohne Interesse sein dürfte, zu ermitteln; nach ihrer Entstehung erscheinen Formeln wie:



und ähnliche möglich, zwischen welchen der Versuch zu entscheiden haben wird.

Sollte es mir gelingen, auch das Glycosin in grösseren Mengen zu erhalten, so beabsichtige ich, auch über dieses Versuche anzustellen. Bisher habe ich nur einen vergeblichen Versuch gemacht, sein Molekulargewicht zu ermitteln; der in hoher Temperatur prachtvoll sublimirende, aber nicht schmelzbare Körper wird bei der Verflüchtigung (im Schwefeldampf) grossentheils verkohlt und seine Dampfdichte kann daher nicht bestimmt werden.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer, August 1876.

405. Hermann Kämmerer: Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrikation.

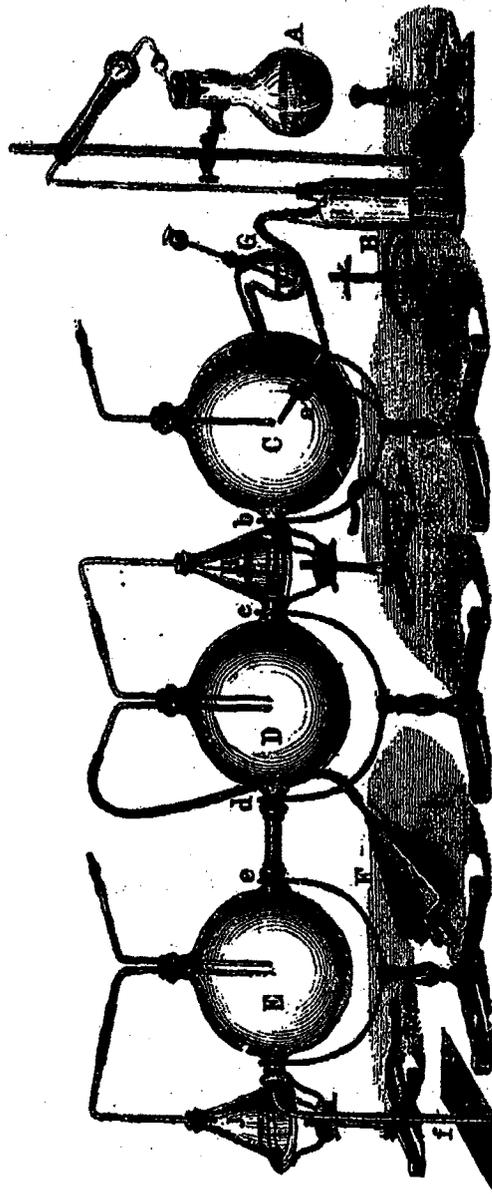
(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

Eingegangen am 15. September; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.

Kein zweiter technisch-chemischer Prozess kommt der jetzt üblichen Darstellungsweise der Schwefelsäure in den Bleikammern an allgemeiner Bedeutung, Einfachheit und vollendeter Ausbildung gleich und es erklärt sich daraus das Bestreben in den Vorträgen über Experimentalchemie und chemische Technologie denselben zur Anschauung zu bringen. Die bisher zu diesem Zwecke empfohlenen Apparate können vermöge ihrer allzu einfachen oder unzweckmässigen Einrichtung unmöglich ein vollkommenes Bild von dem wirklichen hoch ausgebildeten Stande der Schwefelsäurefabrikation geben, und ich bediene

mich deshalb bei meinen Vorträgen zur Erklärung der dabei in Betracht kommenden chemischen Vorgänge eines Apparates, welcher vor anderen mir bekannt gewordenen den Vorzug besitzt alle in den Bleikammern gleichzeitig sich vollziehenden Reactionen auch gleichzeitig zur Anschauung bringen zu können, gleichwohl aber noch mancher Verbesserung fähig sein dürfte.

Nachstehende Figur, deren gelungene Ausführung ich den Bemühungen meines Schülers Hefrn Georg Wieninger danke, stellt den Apparat dar. In *A* wird aus Kupferblech und Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt, die durch das mit Bismutsteinstückchen gefüllte aufgesetzte Rohr in die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche *B* und von da durch das bei *a* mit einem Kautschukstopfen eingepasete Glasrohr in den Ballon *C* gelangt. Auf dessen Boden befindet sich eine passende Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52, während durch die obere Tubulatur ein Glasrohr einmündet das zunächst, wie es die Zeichnung andeutet, verschlossen bleibt. Nachdem etwa 15 Minuten lang die Entwicklung der schwefligen Säure in raschem Strome stattgefunden hat, überkleiden sich die Innenwände des Ballons *C* ringsum mit starken Efflorescenzen von Bleikammerkrystallen, wobei die Salpetersäure sich bedeutend erwärmt. Die Dämpfe ziehen mit überschüssiger schwefliger Säure durch das Rohr *ab* in den Ballon *D* und es findet darin nur ebenfalls reichliche Bildung von Bleikammerkrystallen statt, welche sich zuletzt auch in den Ballon *E* fortpflanzt. In die in einen Tubulus des Ballons *C* eingesetzte Retorte *G* gießt man durch das Trichterrohr heisses Wasser und entwickelt mit Hilfe der untergesetzten Gaslampe Wasserdampf zur Zerstörung der Bleikammerkrystalle. Bläst man dann durch die im oberen Tubulus steckende bisher verschlossene Glasröhre vermittelst des Blasebalgs *F* Luft ein, so färbt sich das durch Zersetzung der Bleikammerkrystalle frei gewordene Stickoxyd tiefroth und wird bald durch die einströmende schweflige Säure wieder entfärbt. Man kann während der Regeneration der Salpetersäure in *C* in dem Ballon *D* durch Erhitzen des Wassers in dem Kochbecher *H* die Zersetzung der Bleikammerkrystalle vornehmen und das entstandene Stickoxyd wieder in Salpetersäure überführen, während man inzwischen in *C* die Einwirkung durch Zuleitung von Wasserdampf aus *G* derart regulirt, dass nun keine Bleikammerkrystalle mehr entstehen, sondern nur unverbrauchte schweflige Säure und Stickoxyd in *D* eintreten. Durch Einblasen von Luft in den dritten Ballon *E* kann man leicht sehen, ob Stickoxyd oder schweflige Säure im Ueberschusse vorhanden ist. Das Rohr *f* führt die überschüssigen Gase in den im Experimentirtisch befindlichen nach unten abziehenden Kamin. Man kann an dem unteren Ende desselben auch mit Jodkalium- und Kaliumjodatstärkepapier die Prüfung der



W. & A. G. & Co. Lith. N. York.

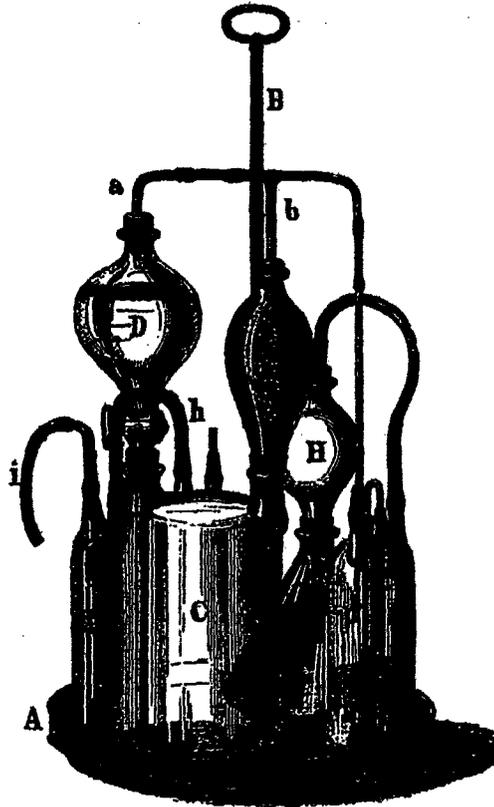
absiehenden Gase bewerkstelligen. Zuletzt stellt man in allen 3 Ballons die normale Einwirkung her und schliesst wie üblich mit dem Nachweis der gebildeten Schwefelsäure den Versuch ab.

406. Hermann Kämmerer: Apparate zur Entwicklung von Chlor-Ammoniak und Salzsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Industrieschule in Nürnberg.)
Eingegangen am 15. September; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.

Wohl allgemein wird bei Vorträgen über Experimentalchemie und im Laboratorium der Mangel an Apparaten empfunden, die Chlor, Ammoniak und Salzsäure ohne Erwärmung und in regelmässigem,

Fig. 1.



jederzeit beliebig regulirbarem Strome zu entwickeln gestatten und dabei keine besondere Aufmerksamkeit des Experimentirenden erfor-

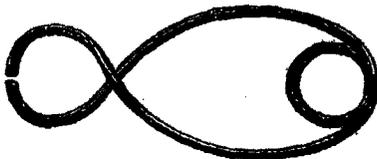
dern, so dass diese ganz dem eigentlichen Experimente mit dem betreffenden Gase zugewandt werden könne. Ich habe solche aus einfachen, in allen Laboratorien vorrätigen Theilen zusammengestellte Apparate seit zwei Jahren vielfach benützt, und für manche Zwecke weit vorthellhafter gefunden als die bisher üblichen. Die beistehende Zeichnung, Figur 1, deren schöne Ausführung ich meinem Schüler Herrn Georg Wieninger verdanke, zeigt einen derartigen zur Chlorentwicklung dienenden Apparat. Auf einer runden Platte von starkem Eisenblech mit schwach umgebogenem Rande *A*, die auf 3 Füssen steht und in deren Mitte die eiserne Säule *B* mit Handgriff befestigt ist, steht das Entwicklungsgefäss *C*, eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, welche stark zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorkalk gefüllt wird¹⁾. In einem der Hälse derselben ist ein Kugeltrichter mit Hahn und langem Ausflussrohre *D*, in dem anderen Hals ein birnförmiges, unten mit groben Glasstücken, Bimstein und Aebest gefülltes Gefäss *E* luftdicht mittelst Kautschuckschlauch eingesetzt. Der Tropftrichter *D* enthält mit dem halben Volum Wasser verdünnte Salzsäure und steht durch das Glasrohr *a* und einen kurzen Kautschuckschlauch mit dem T Rohre *b* in luftdichter Verbindung. Durch Auftropfen der Salzsäure auf den in *B* befindlichen Chlorkalk lässt sich leicht eine schwächere oder stärkere Chlorentwicklung erzielen. Zunächst wirkt die Salzsäure nur auf die Calciumverbindung bis zu deren vollständigen Zersetzung in unterchlorige Säure und Chlorcalcium und dann erst auf die unterchlorige Säure ein; es entsteht bei allmählichem Zufluss der Säure zuerst eine grünbraune Lösung und dieser erst folgt die Chlorentwicklung. Es empfiehlt sich daher bei dem Gebrauche in Verlesungen schon vorher soviel Salzsäure in das Entwicklungsgefäss *C* treten zu lassen, bis die Chlorentwicklung eben beginnt, wenn man nicht beabsichtigt auch die eigenthümliche Art der Einwirkung der Salzsäure auf den Chlorkalk zu zeigen. Die Flüssigkeit in der Flasche erwärmt sich dabei so stark, dass deren auf der eisernen Platte stehender Boden leicht abspringen könnte. Um dies zu verhüten wird unter die Flasche eine 0,8 cm. hohe Kautschuckplatte gelegt, die man sich leicht selbst aus einem grösseren Stücke schneiden, vielfach auch käuflich erhalten kann. Zur Reinigung des Chlorgases dient zunächst das birnförmige Gefäss *E*, die darin befindlichen Bimsteinstücke halten die mitgerissene Lösung zurück. In den Waschflaschen *f* befindet sich Wasser. Beide Flaschen sind durch eine einzige rund gebogene und beiderseits bis nahe an den Boden reichende Glasröhre luftdicht verbunden. Es kann bei Anwendung dieser Vorrichtung niemals ein Zurücksteigen des Wasch-

¹⁾ Eine Methode zur Herstellung einer regulirbaren Chlorentwicklung aus Chlorkalk und Salzsäure im Debray'schen Apparate wurde von A. Mermet (Bulletin de la société chimique [2] 21,641) beschrieben.

wassers in den Entwicklungsapparat eintreten, was ausserdem sehr leicht geschieht. Von *E* kann das Gas, falls man dasselbe zu trocknen wünscht in die ebenso eingerichteten Schwefelsäurewaschflaschen *gg* geleitet werden und durch den Schlauch *h* austreten. Die Flasche *G* enthält Natronlauge und trägt nicht dicht schliessend die langhalsige Kugel *H*. Sobald der Apparat ausser Gebrauch gesetzt werden soll, schliesst man den Hahn von *D* verbindet einen der Schläuche *h* oder *i* aus dem das Gas austrat mit der Kugel *H*. Durch die in *G* befindliche Natronlauge wird das sich noch kurze Zeit entwickelnde Chlor aufgenommen und jede Belästigung durch dasselbe verhütet. Die einzelnen Flaschen werden mit passend gebogenen starken Messingdrähten an der Säule *B* derart befestigt, dass beim Tragen des Apparates keine derselben umfallen kann.

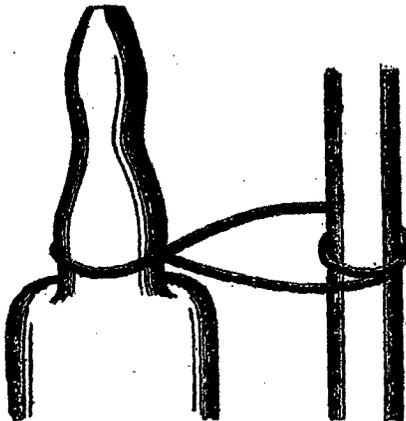
Figur 2 zeigt die Biegung eines solchen Drahtes; Figur 3 die Art seiner Verwendung.

Fig. 2.



Die Verbindung von *E* mit *D* ermöglicht die Ueberwindung eines beliebigen Druckes durch das ausströmende Gas, vorausgesetzt,

Fig. 3.



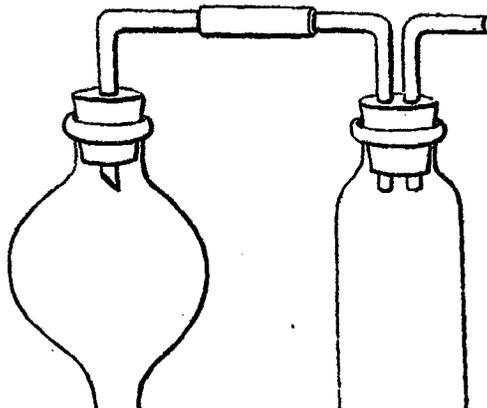
dass die Flüssigkeit in *D* kein Chlor absorbiert. Um dieses zu verhüten, sättigt man die Salzsäure in *D* vor der Anwendung einfach durch Eintragen von etwas Chlorkalk mit Chlor.

Figur 4 zeigt wie die Verbindung beider Gefässe auf noch einfachere Weise bewerkstelligt werden kann.

Der Gebrauch dieses Apparates bietet vor den gewöhnlich zur Entwicklung des Chlors aus Braunstein benützten für Vorlesungszwecke mancherlei Annehmlichkeiten. Man kann denselben auf den Experimentirtisch stellen, ohne im Geringsten von Chlor belästigt zu werden, die Entwicklung des Gasstromes besser reguliren, jederzeit unterbrechen und ohne weiteres wieder in Gang setzen. Für den Gebrauch bei der Analyse besonders zur Oxydation des Eisens, bei dem Chlor nicht entbehrt werden kann, ist derselbe in kleineren Dimensionen ausgeführt, ausserordentlich bequem.

Mit einer ebenso hergerichteten Woulff'schen Flasche lässt sich eine zu Vorlesungszwecken besonders geeignete Ammoniakentwicklung herstellen. Zu diesem Zwecke füllt man die Flasche *C* mit etwa 1 cm. grossen Stücken trocknen Natrons und bringt in den Kugeltrichter *D*

Fig. 4.



eine mit etwas Natron versetzte gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammonium. Die Zersetzung findet unter starker Wärmeentwicklung statt. An Stelle der Waschflaschen *f* und *g* treten mit Calciumoxyd und Kalistücken gefüllte Thürme, die Absorptionsflasche *G* wird mit mässig verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Zwischen das T Rohr auf *E* und die Trockenthürme schaltet man zweckmässig ein mit Glycerin gefülltes kleines Waschfläschchen ein, um darin die Intensität der Gasentwicklung beobachten zu können.

Um Salzsäure in gleich bequemer Weise zu erhalten, bringt man in *C* möglichst grosse Stücke von sublimirtem Salmiak, in *D* concentrirte Schwefelsäure und in die Absorptionsflasche *G* Natronlauge. Auch das Salzsäuregas entwickelt sich auf diese Art in sehr regelmässigem nach Belieben stärkerem oder schwächerem Strome, und der einmal zusammengestellte Apparat bleibt sehr lange tauglich.

407. M. Nencki: Entgegnung.

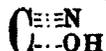
(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Meine letzten Bemerkungen ¹⁾ zur Frage über die Constitution der Guanamine und der Cyansäure haben bei Hrn. Claus ²⁾ Widerspruch gefunden. Nach ihm sind die Gründe, die ich für die Carbimidnatur der Cyansäure anführte, durchaus nichts beweisend. Ich habe hierauf Folgendes zu erwidern.

1) Für die Carbimidnatur der Cyansäure spricht ihr leichter Zerfall in CO₂ und NH₃. Von den beiden isomeren Verbindungen:



ist von vornherein zu erwarten, dass das Carbimid, das schon aus CO und NH besteht leichter als die Hydroxylverbindung und unter allen Umständen in CO₂ und NH₃ zerfallen wird, namentlich also ohne Bildung anderer Nebenprodukte, die man als Cyankörper aufzufassen hätte. Dies ist nun bei der gewöhnlichen Cyansäure der Fall, deren Dampf z. B. in Wasser geleitet unter Aufbrausen glatt in CO₂ und NH₃ zerfällt. Dass die wahre Cyansäure



unter geeigneten Umständen in Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden kann, habe ich nie bezweifelt. Ob diese Spaltung jedoch unter allen Umständen so glatt sein wird wie bei der gewöhnlichen Cyansäure ist mir nicht wahrscheinlich. Wenn Hr. Claus gesteht, dass der leichte Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak für die Carbimidnatur der Cyansäure an Mangel an Beweiskraft sich nicht übertreffen lässt, so ist mir dieses Geständniss für den Scharfsinn des Hrn. Claus sehr charakteristisch. Mit Recht haben übrigens lange vor mir andere Chemiker diesen Umstand als bezeichnend für die Carbimidnatur der Cyansäure hervorgehoben. So schreibt z. B. Kekulé (Lehrbuch der org. Chemie, Bd. 1, S. 345): „Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Diese Lösung zersetzt sich bald in kohlensaures Ammoniak und in Harnstoff. Beide Zersetzungen zeigen, dass die Cyansäure ein Rest des kohlensauren Ammoniaks, das Imid der Kohlensäure ist.“

2) Hr. Claus sagt: „Die von Bassarow beobachtete Bildung von Formamid aus cyansaurem Kalium kann nicht als Beweismittel angezogen werden, da keine Analyse des so erhaltenen Formamids ausgeführt worden ist.“ In der betreffenden Notiz heisst es wörtlich ³⁾:

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1008.

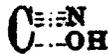
²⁾ Diese Berichte IX, S. 1165.

³⁾ Diese Berichte IV, S. 409.

„Bei der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam auf cyansaures Kalium, wobei von Zeit zu Zeit mit schwacher Salzsäure angesäuert wurde, bildet sich Formamid; letzteres wurde zwar nicht durch die Analyse, jedoch durch alle Eigenschaften constatirt.“ Ungeachtet der mir übrigens sehr unwahrscheinlichen Vermuthung des Hrn. Claus, dass der Körper von Bassarow die Zusammensetzung:

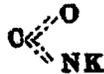


habe und durch Wasserstoffaddition aus der Formel

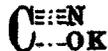


entstanden sei, werde ich doch auch in Zukunft die Ansicht beibehalten, dass aus cyansaurem Kalium durch nasirenden Wasserstoff Formamid entsteht.

8) Wenn Hr. Claus einsieht, dass die wahren Cyansäureverbindungen sehr leicht in die entsprechenden Carbimidkörper übergehen und auch damit einverstanden ist, dass das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcyan entstehende Cyanamid Carbodimid ist, so entwarfnet er sich selbst; denn da wir wissen, dass solche Atomverschiebungen durch erhöhte Temperatur eingeleitet oder begünstigt werden, so muss er um so mehr zugeben, dass das in ähnlicher Reaction aus Cyankalium durch Sauerstoffaufnahme entstehende cyansaure Kalium, wie beim Schmelzen des Cyanalkalimetalls bei Luftzutritt oder mit leicht reducibaren Oxyden, die Structur



haben muss. In der That erhielt auch Hr. Bannow ¹⁾ vorzugsweise in Processen, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können, so beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässrige Kalilauge, ein isomeres cyansaures Salz, welches von ihm als das wahre Kaliumcyanat



angesehen wird. — Hrn. Claus beliebt es jedoch diese Atomverschiebung nur in dem besonderen Augenblicke anzunehmen, wenn in dem cyansauren Kalium für das K eine Alkylgruppe eingeführt werden soll!

Auch die kürzlich von Hrn. Michler ²⁾ beobachtete Spaltung des Diphenylharnstoffs in Cyansäure und Diphenylamin lässt sich ungewungen nur durch die Annahme der Carbimidformel für die Cyan-

¹⁾ Diese Berichte IV, S. 254.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 715.

säure erklären. Hrn. Claus scheint aber auch dieser Umstand nichts zu beweisen.

Schliesslich will ich bemerken, dass mir die Fortsetzung dieser Discussion nutzlos erscheint und ich daher etwaige weitere Erörterungen nicht mehr berücksichtigen werde.

Beru. im October 1876.

408. J. H. Jäger: Ueber das Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer Reihe von Versuchen, die ich vergangenen Sommer über die Zersetzungen des Melams und verwandter Substanzen angestellt habe, unterwarf ich besonders die Produkte der Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf das Melam einer näheren Untersuchung. — Es ist ja bekannt, dass über die hierbei resultirenden Verbindungen noch keine völlige Uebereinstimmung herrscht. — Liebig (Ann. d. Ch. u. Ph. 10, Heft 1), der zuerst die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam studirte, erhielt einen Körper von fast indifferentem Verhalten, den er Ammelid nannte und seinen Analysen nach die Zusammensetzung $C_6 N_2 H_2 O_3$ gab. Knapp bestätigte die Bildung des Ammelids aus Melam und Schwefelsäure und erhielt dieselbe Verbindung auch aus Melam und Salpetersäure (Ann. d. Ch. u. Ph. 73, Heft 3). Anders Gerhardt; derselbe wiederholte diese Untersuchungen und zeigte, dass das entstehende Produkt die Zusammensetzung $C_3 N_4 H_4 O_3$ habe und identisch sei der Liebig'schen Melanurensäure, erhalten durch Erhitzen von Harnstoff. Zu denselben Resultaten ist in neuerer Zeit auch Gabriel (diese Ber. VIII. 1166) gekommen und wie es scheint auch Volhard (Journ. pr. Ch. [2] IV. 29). Trotzdem unternahm ich von Neuem, auf Veranlassung des Hrn. Nencki die Untersuchungen, geleitet durch den Gedanken, dass vielleicht die Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen verschieden auf Melam einwirken würde und daraus die abweichenden Resultate hervorgegangen wären.

Ich hielt mich zunächst möglichst an die Liebig'sche Vorschrift, brachte dazu in ein Kölbchen, in dem sich ein Thermometer befand, auf ein Theil trocknes, fein zerriebenes Melam sechs Theile reine conc. Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen beider Substanzen findet Erwärmung bis 120° statt; sehr bald sinkt aber die Temperatur wieder. Da sich das Melam nicht vollständig löste, brachte ich das Kölbchen auf ein Wasserbad und erwärmte. Die Temperatur stieg nie über $100^\circ C.$; das Melam löste sich aber vollständig. Nach einer halben Stunde Digestion filtrirte ich durch Asbest und füllte das Filtrat mit

Weingeist nach der Angabe von Liebig. Der entstehende Niederschlag ist voluminös, schmutzigweiss, in kaltem Wasser unlöslich; dagegen ging aber wider Erwarten der grösste Theil in heissem Wasser in Lösung. Die heisse Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem aus schönen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Ungefähr zwei Drittel des ursprünglichen Niederschlages lösten sich in heissem Wasser und zurückblieb ein schmutzigweisser, amorpher Rückstand. Die Krystalle erwiesen sich bei der näheren Untersuchung als schwefelsaures Melamin, von der Zusammensetzung $(C_3 N_4 H_6)_2 H_2 S O_4 \cdot 2 H_2 O$.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

a) Ueber Schwefels. getrocknet			berechnet
	gefunden		
	I.	II.	
C	18.45 pCt.	18.98 pCt.	18.64 pCt.
H	4.87 -	4.71 -	4.66 -
N	44.17 -	43.57 -	43.52 -
S	—	—	8.29 -

b) Bei 110° C. getrocknet			berechnet $(C_3 N_4 H_6)_2 H_2 S O_4$
	gefunden		
	I.	II.	
C	20.17 pCt.	— pCt.	20.57 pCt.
H	4.60 -	— -	4.00 -
N	— -	— -	48.00 -
S	8.78 -	8.99 -	8.83 -

Durch Zersetzen mit Natronlauge oder auch kohlensauren Alkalien wird aus der Lösung des Salzes Melamin abgeschieden, das man, um es rein zu erhalten, nur einmal umzukrystallisiren braucht. Man erhält 17 pCt. Melamin von dem Gewichte des angewandten Melams. Diese Methode der Darstellung des Melamins aus Melam ist sehr einfach und leicht, und dürfte wohl vortheilhafter sein, besonders, da man gleich sehr reines Produkt erhält, als die Andere durch Kochen des Melams mit Kalilauge.

Nach dieser letzteren Darstellungsweise erhält man bekanntlich neben dem Melamin das Ammelin. — Das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam entstehende Nebenprodukt, der in Wasser unlösliche Rückstand, scheint in der Zusammensetzung dem Ammelin sehr nahe zu stehen, vielleicht ist er in der Hauptsache Ammelin, und nur weil es mir noch nicht gelungen ist, ihn vollständig rein zu erhalten, stimmen die Zahlen nicht genau. Man kann sich leicht denken, dass ein Theil des zuerst entstehenden Melamins durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in Ammelin zersetzt werde. Der Vorgang wäre hier genau derselbe wie beim Kochen mit Kali.

Ammelid entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam bei 100° nicht; weder das Liebig'sche noch das Gerhardt'sche. Dagegen habe ich nur Gerhardt'sches Ammelid erhalten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Melam bei höherer Temperatur.

Verfährt man wie oben angegeben, bringt aber das Kölbchen auf ein Sandbad und erhitzt auf 150° C., so findet von Neuem eine heftige Reaction statt, die Masse kommt stark ins Schäumen und das Thermometer steigt schnell auf 210° C. Der dann durch Fällen mit Weingeist entstehende Niederschlag besteht ausser geringen Verunreinigungen nur aus Gerhardt'schem Ammelid. Ich habe das salpetersaure Salz, sowie auch die freie Verbindung analysirt und gut stimmende Zahlen erhalten.

Es wurde

gefunden		berechnet $C_3 N_4 H_4 O_3 HNO_3$	
C	18.96 pCt.	C	18.84 pCt.
H	2.77 -	H	2.61 -
N	36.42 -	N	36.64 -
O	— -	O	41.88 -

Ferner die freie Substanz:

gefunden		berechnet $C_3 N_4 H_4 O_3$	
C	27.40 pCt.	C	28.12 pCt.
H	3.63 -	H	3.12 -
N	43.84 -	N	43.75 -
O	— -	O	25.00 -

Löst man das salpetersaure Salz oder die reine freie Substanz in heissem Ammoniak, so erhält man beim Erkalten der heissen Lösung schöne Krystallnadeln. Dieselben sind jedenfalls ein Ammoniaksalz, seine Zusammenstellung festzustellen ist mir jedoch nicht gelungen, da das Salz ausserordentlich zeretzlich ist und Ammoniak weggeht.

Jedenfalls haben Gerhardt und Gabriel bei höherer Temperatur Melam mit Schwefelsäure behandelt und so nur Ammelid erhalten. Liebig'sches Ammelid habe ich auf keine Weise bekommen.

Melamin mit Schwefelsäure behandelt und auf 150° C. erhitzt verhält sich genau so wie Melam, man erhält ebenfalls, und zwar fast theoretische Ausbeute, nur Ammelid. Das so erhaltene Ammelid in das salpetersaure Salz übergeführt und eine Stickstoffbestimmung desselben gemacht, gab 36.32 pCt. N, die Formel verlangt 36.62 pCt. Daraus geht hervor, dass das Ammelid aus dem Melam als secundäres Produkt entsteht, indem sich das zuerst gebildete Melamin in Ammelid weiter zersetzt.

Aus salpetersaurem Ammelin soll man nach Liebig bekanntlich auch Ammelid $C_3 N_4 H_4 O_3$ erhalten. Jedoch hat Gabriel es nicht

bekommen können. Auch ich habe den Versuch wiederholt, aber ebenfalls kein Liebig'sches Ammelid nachweisen können. Es scheint sich dabei ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu bilden, das, wie ich beobachtet habe, mit Säuren gut krystallisirende Salze giebt. Ich gedenke später dieses Produkt näher zu untersuchen, sowie auch den unlöslichen Rückstand, der sich neben dem Melamin bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam bei 100° bildet.

Bern, Laboratorium des Hrn. Nencki.

409. E. Gnehm: Nochmals „Aurantia“.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermanns.)

Im letzten Hefte dieser Berichte beschrieb ich¹⁾ einen Farbstoff Aurantia und machte auf eine Eigenschaft aufmerksam, welche die Anwendung des Körpers in der Färberei zu beeinträchtigen, vielleicht ganz zu verhindern im Stande ist. Wie ich aus einer Bemerkung des Hrn. C. A. Martius²⁾ ersehe, ist diese Eigenschaft von Hrn. Martius merkwürdiger Weise noch nicht beobachtet worden, dennoch kommt sie der Substanz zu, ja es war gerade das Auftreten dieser Eigenschaft, welches mich zu der kleinen Notiz in den Berichten veranlasste. Einige Beispiele mögen genügen die Wirkung des Farbstoffes Aurantia zu verdeutlichen.

Hr. Nöltig, welcher die Identität des färbenden Bestandtheils von Aurantia mit meinem Ammoniumhexanitroldiphenylamin ebenfalls erkannte, hatte selbst Gelegenheit, die ganz unangenehmen Folgen, die das Manipuliren mit Aurantialösungen haben kann, zu empfinden. Verschiedene Körpertheile, namentlich Hände und Arme, bedeckten sich mit weissen Bläschen; Finger, Arme schwellen an u. s. w., kurz es zeigten sich dieselben Wirkungen, wie wir solche seiner Zeit bei Benützung meines Orange-Farbstoffes zu verschiedenen Malen zu beobachten Gelegenheit hatten.

Ähnliche Nachrichten erhielt ich von der bekannten Seidenfärberei A. Clavel & Comp. in Basel. In jenem Etablissement wurden die ersten Färbeversuche mit meinem Orange vor 2 Jahren gemacht; in derselben Färberei wurde vor einiger Zeit Aurantia benutzt. In beiden Fällen zeigten sich bei Arbeitern, die mit dem Farbstoff beschäftigt waren, dieselben jetzt schon mehrfach beschriebenen Wirkungen.

Es unterliegt somit, nach meiner Ansicht, kaum einem Zweifel, dass die erwähnten giftigen Eigenschaften dem Ammonium-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1245.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1247.

hexanitrodiphenylamin resp. Hexanitrodiphenylamin also auch dem Farbstoff Aurantia zukommen, und nicht auf Unreinigkeiten (mein Orange war immer krystallisirt erhalten) zurückzuführen sind, dass die Darstellungsmethode auf die Eigenschaft des Produktes in dem Sinne einen Einfluss ausüben soll, wie dies Hr. Martius andeutet, scheint hier nicht zuzutreffen. Ob überhaupt zur Gewinnung von Aurantia und zur Herstellung von meinem Orange verschiedene Wege eingeschlagen werden oder worden sind, wird Hr. Martius am besten beurtheilen können, wenn ich erwähne, dass mein Orange genau nach der Vorschrift dargestellt wurde, die ich in den Berichten zur Bereitung von Dipircylamin resp. Ammoniumdipircylamin gegeben habe.

Zürich, 1. October 1876.

Chem.-techn. Laboratorium, Polytechnikum.

410. Ferd. Fischer: Ueber die zur Sodabildung erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der beim Leblanc'schen Prozess entwickelten Gase.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bis jetzt ist meines Wissens weder die Zusammensetzung der aus Sodasäffen entweichenden Gase noch die Temperatur der schmelzenden Sodamasse genauer untersucht; nachfolgende Versuche, welche mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Heidenreich in der von ihm geleiteten chemischen Fabrik „Egestorff's Salzwerke“ ausgeführt wurden, werden daher nicht ganz ohne Interesse sein.

Die Temperatur der Sodamasse wurde mit dem elektrischen Pyrometer von Siemens in derselben Weise bestimmt, als früher die Temperatur der Ultraminöfen festgestellt wurde¹⁾, die Zusammensetzung der Gase mittels des von Aron verbesserten Orsat'schen Apparates.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist besonders bemerkenswerth, dass nur einmal zweifelhafte Spuren Kohlenoxyd aufgefunden werden konnten.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 321. 461.

Zeit.	Kohlen- dioxid.	Kohlenoxyd.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Temperatur.	Bemerkungen.
9 U. 10 M.	16,9	—	5,1	78,0	—	Unmittelbar vor dem Ziehen d. Schmelze.
9 - 30 -	9,3	—	12,3	78,1	—	5 Minuten nachdem neu beschickt war; die Thür zum Vorwärmer offen.
9 - 40 -	14,5	—	6,9	78,6	—	Thür geschlossen.
9 - 50 -	14,7	—	6,9	78,4	—	
10 - 8 -	17,8	—	5,7	76,7	—	9 U. 58 M. und 10 U. wurde die Schmelze umgearbeitet.
10 - 12 -	16,7	—	5,7	77,6	—	
10 - 25 -	14,3	—	7,3	78,4	—	Unmittelbar vor dem Ziehen.
10 - 45 -	—	—	—	—	713°	10 U. 35 M. war neu beschickt.
10 - 55 -	15,7	—	5,3	79,0	—	
11 - 15 -	18,1	—	3,8	78,6	779°	
11 - 30 -	—	—	—	—	874°	
11 - 45 -	15,8	—	6,1	78,1	982°	Etwa 10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen.
12 - 28 -	13,1	—	9,0	77,9	—	10 Minuten nachdem der Ofen neu be- schickt war.
12 - 36 -	15,3	—	5,8	78,9	—	
12 - 55 -	11,3	—	11,0	77,7	—	
1 - 10 -	14,3	0,2	7,6	77,9	—	Unmittelbar nach dem Schüren d. Feuers.
1 - 30 -	15,5	—	6,9	77,6	—	10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze.
1 - 36 -	13,6	—	8,3	78,1	—	
1 - 45 -	8,3	—	12,5	79,2	—	Ofen leer.
2 - — -	14,8	—	6,2	79,0	—	Ofen frisch beschickt.

Die Beschickung des Ofens besteht aus:

150 K. Sulfat,
160 K. Kalkstein,
60 K. Kohle (9 pCt. Asche).

Hieraus werden 240 K. Rohschmelze erhalten.

Bei der Herstellung derselben werden auf einem Treppenrost im
Durchschnitt 96 K. Kohle verbrannt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Hannover, im August 1876.

411. Otto Pettersson: Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten.

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

In der folgenden Mittheilung werde ich eine Uebersicht der Re-
sultate meiner Untersuchungen über die Volumina der Sulfate und
Selenate geben, welche ansehnlich in einigen Abhandlungen dar-
gelegt sind, die ich in den Jahren 1873—1876 der Societät d. Wissen-

schaften zu Upsala überreicht habe, und die in den Acten derselben veröffentlicht sind.

Die Genauigkeit einer Volumbestimmung hängt bekanntlich von der Schärfe ab, womit das spec. Gewicht der Substanz ermittelt wurde. Es ist deshalb mein Hauptzweck gewesen, die Dichtigkeitsbestimmungen der Salze möglichst scharf auszuführen, und den Einfluss der Versuchsfehler in jedem Falle zu berücksichtigen, um nicht in den gewöhnlichen Fehler zu verfallen, dass die Tragweite der Schlussfolgerungen die Genauigkeit der experimenten Bestimmungen übertreffen.

Die hauptsächlichste Fehlerquelle bei den Dichtigkeitsbestimmungen fester Körper ist die anhaftende Luftschicht, welche möglichst sorgfältig entfernt sein muss, wenn die Resultate übereinstimmend und vergleichbar werden sollen. Dichtigkeitsbestimmungen, bei welchen man auf diesen Umstand nicht geachtet, sind zu verwerfen, wenn es sich darum handelt, Schlussfolgerungen auf die Volumina der Verbindungen zu ziehen. Das spec. Gewicht der von mir untersuchten Salze wurde durch Wägen der gepulverten Substanz in Benzin ermittelt, nachdem die Luft daraus entfernt war. Zu dem Zweck wurde das Glasröhrchen, welches die gewogene Substanz enthielt, zur Hälfte mit Benzin gefüllt und unter den Recipienten einer kräftigen Luftpumpe gebracht und das Auspumpen so lange fortgesetzt, bis keine Luftblasen mehr zu entdecken waren. Die Spannung der Benzindämpfe entsprach dann gewöhnlich 3 Centimeter Quecksilberdruck. Natürlich wurde bei jedem Versuch immer Rücksicht genommen auf die Variation der Dichte des Benzins mit der Temperatur. Die Substanzen wurden immer ziemlich fein gerieben angewandt, weil ich durch sehr viele Versuche die Erfahrung gewonnen, dass gepulverte Substanzen in der Luftleere unter Benzin viel leichter und vollständiger die anhaftende Luft verlieren als andere. Ohne die erwähnten Vorsichtsmaßregeln konnte ich z. B. bei den Alaunen, wo die einzelnen Dichtigkeitsbestimmungen nicht um mehr als etwa 0,01 schwanken dürfen, um das Molekularvolum sicher festzustellen, keine constante Resultate erhalten. Die angeführten Volumzahlen sind fast immer Mittelzahlen aus vielen Versuchen. Was die Ausführung der Versuche und die Genauigkeit Methode betrifft, muss ich auf die Originalabhandlungen in Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III. hinweisen. Das spec. Gewicht der meisten Sulfate ist vorher mehrfach von verschiedenen Experimentatoren bestimmt, auch von vielen Selenaten liegen Bestimmungen (meistenthails von Topsoe) vor. Bei den mit * bezeichneten Salzen habe ich keine früheren Angaben in der Literatur über Dichte und Volum finden können.

A. Zur Kenntniss der Constitution der Doppelsalze.

Die Sulfate und Selenate von Ka, Am, Rb, Cs haben folgende Volumina:

Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0.	K ₂ SO ₄ 65.87	6.54	K ₂ SeO ₄ 71.91	0.
9.19	Am ₂ SO ₄ 74.56	6.89	Am ₂ SeO ₄ 81.46	9.54
7.90	*Rb ₂ SO ₄ 78.27	6.70	*Rb ₂ SeO ₄ 79.97	8.06
22.8	*Cs ₂ SO ₄ 85.1	6.5	*Cs ₂ SeO ₄ 94.6	22.7

Die Tabelle zeigt:

1) dass in der Reihe der Sulfate und Selenate von Ka, Am, Rb, Cs das Molekularvolum durch Substitution der Atomgruppe SeO₄ statt SO₄ regelmässig um ungefähr 6.6 erhöht wird;

2) dass die Substitution von Am₂, Rb₂, Cs₂ an der Stelle von Ka₂ eine Vergrösserung des Volums um 9, 8 und 23 verursacht bei den Selenaten wie bei den Sulfaten.

Dieselben Gesetzmässigkeiten in der Raumerfüllung, welche hier für die einfachen Sulfate und Selenate constatirt sind, finden sich bei den Doppelsalzen wieder. Sie treten nur nicht mit derselben Schärfe hervor und lassen sich in der That nur durch die sorgfältigsten Bestimmungen nachweisen, weil die ausserordentlich hohen Molekulargewichte der Alaune und der Doppelsalze von Co, Ni, Cu den Einfluss der Versuchsfehler bei der Rechnung sehr vergrössern.

a. Alaune.

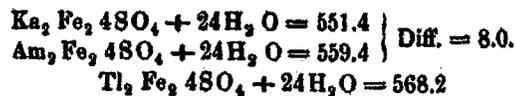
Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 24H ₂ O 541.6	26.4 = 4 × 6.6	K ₂ Al ₂ (SeO ₄) ₃ + 24H ₂ O 568.0	0
10.6	Am ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 24H ₂ O 552.2	26.4 = 4 × 6.6	*Am ₂ Al ₂ (SeO ₄) ₃ + 24H ₂ O 578.6	10.6
9.4	*Rb ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 24H ₂ O 551.0	25.2 = 4 × 6.3	*Rb ₂ Al ₂ (SeO ₄) ₃ + 24H ₂ O 576.2	8.2
27.6	*Cs ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 24H ₂ O 569.2	26.4 = 4 × 6.6	*Cs ₂ Al ₂ (SeO ₄) ₃ + 24H ₂ O 595.6	27.6

Es ist einleuchtend, dass auch bei den Alaunen eine Volumvergrösserung um etwa 6.6 stattfindet jedesmal, wenn in dem Alaunmolekül die Atomgruppe SO₄ durch SeO₄ vertreten wird. Auch beobachtet man hier ungefähr denselben Zuwachs des Volums, wie bei den einfachen Sulfaten und Selenaten der vorigen Tabelle, wenn das Doppelatom Ka₂ durch Am₂, Rb₂, Cs₂ ersetzt wird. Die Differenzen können, wie ich in der Original-Abhandlung gezeigt habe, sehr wahr-

scheinlich von den Versuchsfehlern verursacht sein. Dass die Gesetzmässigkeit in der Raumerfüllung der fraglichen Salze bisher der Aufmerksamkeit entgangen, kann nur davon herrühren, dass man die Volumina einer hinreichend grossen Anzahl von Alaunen nicht genügend sorgfältig untersucht hat. Ich machte die Erfahrung, dass es nicht genügt, einzelne Bestimmungen möglichst genau auszuführen, sondern dass die Volumina Mittelzahlen aus vielen tadellosen Versuchen sein müssen, damit der Einfluss der Fehlerquellen möglichst verringert und die Regelmässigkeiten zwischen den Volumzahlen scharf hervortreten konnten. Bei den angeführten Alaunen habe ich Mittelzahlen aus mehreren Versuchen genommen; bei den folgenden Alaunarten des Chromoxyds habe ich, aus Mangel an Material, dies weniger thun können, und das Volum von einem derselben, dem $Tl_2Cr_2Se_4$ -Selen säurealaun, beruht auf einer einzigen Bestimmung. Dennoch tritt die Volumdifferenz der Sulfate und Selenate ziemlich deutlich hervor, die Differenz von Ka_2 , Rb_2 , Am_2 dagegen undeutlich.

Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate
$Ka_2Cr_24SO_4 + 24H_2O$ 542.2	28.8 = 4 × 7.1	* $Ka_2Cr_24SeO_4 + 24H_2O$ 571.0
$Am_2Cr_24SO_4 + 24H_2O$ 553.6		* $Am_2Cr_24SeO_4 + 24H_2O$ 577.4
* $Rb_2Cr_24SO_4 + 24H_2O$ 554.6	22.2 = 4 × 5.5	* $Rb_2Cr_24SeO_4 + 24H_2O$ 576.8
* $Tl_2Cr_24SO_4 + 24H_2O$ 554.2	22.4 = 4 × 5.6	* $Tl_2Cr_24SeO_4 + 24H_2O$ 576.6

Bei dem grossen Molekulargewicht der zuletzt erwähnten Alaunarten ($Tl_2Cr_24SeO_4 + aq = 1516.96$) lässt sich das Volum nur einigermaßen sicher ausfinden. Die Volumina der Eisenoxydalaune sind folgende:



Alaunarten mit Eisenoxyd und Selensäure habe ich bisher noch nicht darstellen können. Als ich neutrale Lösungen von $2KaCl + Fe_2Cl_3$ und $2AmCl + Fe_2Cl_3$ mit Ag_2SeO_4 zersetzte und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten liess, erhielt ich einen nichtkrystallinischen Rückstand.

Es giebt auch Alaune, die sich nicht der genannten Gesetzmässigkeit fügen, ohne dass die Abweichungen von Versuchsfehlern herrühren können. Es sind dies der Natron- und Thallion-Thonerde-Selensäure-Alaun. Der Erster zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sein Volum kleiner ist als das Volum der Schwefelsäure-Verbindung, ein Verhältniss, welches, so viel ich weiss, in der ganzen Reihe der Sulfate und Sele-

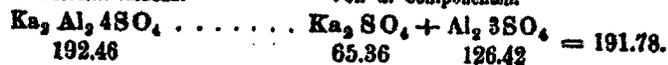
nate beispiellos ist. Die Abweichung des Letzteren geht im entgegengesetzten Sinne; die Raumerfüllung der Thallionalaune überhaupt ist sehr beachtenswerth. Ihr Volum ist sehr schwierig sicher zu bestimmen wegen der eigenthümlichen Art ihres Entstehens, indem sie nicht direct auskrystallisiren, sondern sich allmählig bilden durch die Umsetzung, welche Thalliumsulfat oder Selenat in der Lösung des Aluminiumsalzes erleidet. Da ich mit dem Studium der anomalen Raumerfüllung dieser Alaunarten beschäftigt bin, werde ich vielleicht später darauf zurückkommen und will jetzt nur angedeutet haben, dass die Moleküle des Krystallwassers in diesen Alaunen vielleicht nicht in vollkommen derselben Weise condensirt sind, wie in den übrigen.

Es ist bemerkenswerth, dass die Molekularvolumina sämtlicher von mir untersuchten Alaune zwischen den Zahlen 541 und 596 liegen. Innerhalb dieser Grenzen liegen die Volumina der Schwefelsäure-Alaunarten zwischen 541 und 569, die der Selenensäure-Alaunarten zwischen 568 und 596. Das letzte Glied der Schwefelsäurereihe (Cs Al-alaun mit dem grössten Volum) und das erste Glied der Selenensäurereihe haben also dieselbe Raumerfüllung.

Die erwähnten Verhältnisse führen zu der Ansicht, dass in den Alaunen das Ka, Am, Rb, Cs-salz unverändert enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich aus mehreren Alaunarten das Wasser auszutreiben versucht, um das Volum des wasserfreien Alauns messen zu können. Dabei erleiden alle Alaunarten eine Zersetzung, wobei ihr Volum sich beträchtlich vergrößert. So z. B. ist das Volum des „wasserfreien“ Rb Al-alauns = 218.8 die Summe der Volumina der Componenten = 199.68. Die Art dieser Zersetzung habe ich in der Original-Abhandlung ausführlich besprochen. Nur einmal ist es gelungen, einen Alaun ohne Zersetzung seiner Bestandtheile wasserfrei zu erhalten (durch wochenlanges vorsichtiges Erhitzen).

Vol. d. wasserf. Alauns.

Vol. d. Componenten.



Also: Es lassen sich die Alaune nur ausnahmsweise im wasserfreien Zustand erhalten ohne Zersetzung, aber dann ist das Volum des wasserfreien Alauns vollkommen gleich der Summe der Volumina der Componenten.

β. Doppelsulfate und Selenate von Co, Ni, Cu.

Bei diesen Salzen findet die Hypothese, dass die Doppelsalze ihre Componenten im unveränderten Zustand enthalten die glänzendste Bestätigung. Bei den Doppelsulfaten lässt sich dies allerdings nicht beweisen, weil sie mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren, und die ein-

fachen Sulfate von Mn, Mg, Co, Ni, Cu gewöhnlich 7 oder 5 Moleküle Wasser enthalten. Um so besser gelingt der Beweis bei den Selenaten, weil die Verbindungen der Selensäure mit Co, Ni gewöhnlich eben mit 6 Molekülen Wasser auskrystallisiren. Es sind die Volumina dieser Salze



und die Volumina der Doppelselenate:

Diff. v. d. Ka-Salz	Vol. d. Doppelsalze	Volumina d. Componenten		Summa
0	Ka, Co 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 209.4	Ka ₂ SeO ₄ 71.9	Co SeO ₄ + 6H ₂ O 137.6	209.5
9.4	Am, Co 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 218.8	Am ₂ SeO ₄ 81.4	-	218.0
9.0	*Rb, Co 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 218.4	Rb ₂ SeO ₄ 79.9	-	217.5
25.2	*Cs, Co 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 234.6	Cs ₂ SeO ₄ 94.6	-	232.2
	*Tl, Co 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 212.4	Tl ₂ SeO ₄ 78.2	-	215.8
0	Ka, Ni 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 205.6	Ka ₂ SeO ₄ 71.9	Ni SeO ₄ + 6H ₂ O 132.8	204.7
9.0	Am, Ni 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 214.6	Am ₂ SeO ₄ 81.4	-	214.2
	*Tl, Ni 2 SeO ₄ + 6 H ₂ O 211.6	Tl ₂ SeO ₄ 78.2	-	211.0

Ich glaube also behaupten zu können, dass die Doppelsalze der Schwefelsäure und Selensäure durch Anlagerung der Moleküle der Componenten an einander ohne Contraction entstehen.

Favre und Valson.¹⁾ haben gefunden, dass wenn Lösungen von zwei Sulfaten, welche mit einander ein Doppelsalz bilden können, vermischt werden, keine Contraction der Lösungen stattfindet, und dass die Wärmeabsorption bei der Lösung von Kaliumsulfat in Wasser nicht geringer wird, wenn in dem Wasser vorher Aluminiumsulfat oder Kupfersulfat gelöst ist. Sie schliessen daraus, dass die Doppelsalze nicht in wässriger Lösung existiren können, sondern sich erst im Augenblicke der Krystallisation bilden.

In dem Vorigen habe ich gezeigt, dass sie auch beim Krystallisiren keine Contraction erleiden, und deshalb kann man sich die Componenten ebenso gut schon in der Lösung verbunden denken als nach der Krystallisation, nur muss man festhalten, dass die Affinität, welche die Glieder der Doppelsalze zusammenhält, sich weder durch Wärme-Entwicklung noch Volum-Veränderung äussert. Sie können als wirkliche Molekül-Verbindungen gelten.

¹⁾ Compt. Rend. für 1878 S. 909.

Das Verhalten der Thalliumdoppelsalze scheint doch für die Ansicht von Favre und Valson zu sprechen. Sie entstehen in derselben Weise, wie die Thalliumalaune, durch Umsetzung des Thalliumsalzes mit der umgebenden Lösung. Versucht man, das einmal in concentrirter Lösung gebildete Doppelsalz in mehr Wasser zu lösen, so löst sich nur das Co-, Ni-Salz, und das Thalliumsalz bleibt zurück. Man kann daher gewiss behaupten, dass ein Thalliumdoppelsalz nie in Lösung existirt, sondern sich erst im Augenblicke der Krystallisation bildet.

Dass auch bei diesen Salzen die gewöhnliche Volumdifferenz zwischen den Sulfaten und Selenaten einerseits und den Ka- und Am-Salzen andererseits existirt, zeigt folgende Tabelle:

Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0	Ka, Cu 2SO ₄ + 6H ₂ O 198.8	12.2 = 2 × 6.1	Ka, Cu 2SeO ₄ + 6H ₂ O 111.0	0
8.6	Am, Cu 2SO ₄ + 6H ₂ O 207.4	12.4 = 2 × 6.2	Am, Cu 2SeO ₄ + 6H ₂ O 219.8	8.8
0	Ka, Co 2SO ₄ + 6H ₂ O 197.6	11.8 = 2 × 5.9	Ka, Co 2SeO ₄ + 6H ₂ O 203.4	0
9.6	Am, Co 2SO ₄ + 6H ₂ O 207.2	11.6 = 2 × 5.8	Am, Co 2SeO ₄ + 6H ₂ O 215.8	9.4
	Tl, Co 2SO ₄ + 6H ₂ O 202.4	10.0 = 2 × 5.0	Tl, Co 2SeO ₄ + 6H ₂ O 212.4	

Auch bei diesen Salzen (und besonders bei den Tl-Verbindungen, sind die Volumina schwierig sicher zu bestimmen zufolge der hohen Molekulargewichte.

B. Volumina der Sulfate und Selenate der seltenen Metalle.

Der Freundlichkeit des Herrn Cleve verdanke ich, dass ich die Messungen der Volumina dieser Salze mit demselben Material ausführen konnte, welches ihm zu den Atomgewichts-Bestimmungen der seltenen Elemente gedient hatte. Hier werde ich nur die Volumina der wasserhaltigen Salze von Y und Er anführen, weil bei den übrigen die Sulfate und Selenate mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisiren.

Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate
Y, 3SO ₄ + 8H ₂ O 240.4	17.8 = 3 × 6.0	Y, 3SeO ₄ + 8H ₂ O 258.2
Er, 3SO ₄ + 8H ₂ O 288.6	21.4 = 3 × 7.1	Er, 3SeO ₄ + 8H ₂ O 260.0
Th 4SO ₄ + 18H ₂ O 425.0	25.6 = 4 × 6.4	Th 4SeO ₄ + 18H ₂ O 450.6

Für die Thoriumsalse habe ich die von Topsoe bestimmten Volumina angeführt. Ich theile hier auch die Bestimmungen der Volumina der Sulfate von Y, Er, Di, La im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand mit, um die Uebereinstimmung in der Raumerfüllung von Y und Er und Di und La zu zeigen.

Wasserfrei	Dif. d. Vol.	Krystallisirt
*Y, 380_4 178.5	61.9 = Vol. v. $8H_2O$	Y, $380_4 + 8H_2O$ 240.4
*Er, 380_4 178.6		Er, $380_4 + 8H_2O$ 238.6
*Di, 380_4 155.6	60.0 = . . . $8H_2O$	Di, $380_4 + 8H_2O$ 251.0
*La, 380_4 157.0	97.8 = . . . $9H_2O$	La, $380_4 + 9H_2O$ 254.8

Hinsichtlich der Raumerfüllung von isomorphen und gleich zusammengesetzten Selenaten und Sulfaten, zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass die Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 jedesmal eine Volumvergrösserung des Moleküls um ungefähr 6.. Volumeinheiten verursacht.

Ich habe diese Regelmässigkeit nicht nur bei den oben erwähnten Salzen bestätigt gefunden, sondern auch bei vielen anderen z. B. Li, Mn, Ag u. s. w.

412. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren¹⁾ Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phenylarsenchlorür

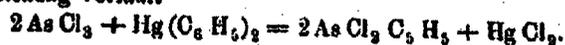


gebildet wird. Ich habe bei weiterem Studium dieser Reaction gefunden, dass die genannten Substanzen²⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einander einwirken. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet, es hat sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1816.

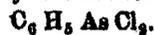
²⁾ Ich wandte immer einen beträchtlichen Ueberschuss von Arsenchlorür, etwa die drei- bis vierfache Menge der theoretischen an.

Der Niederschlag ergab sich als Sublimat, so dass die Reaction nach der Gleichung verläuft



Während also Phosphorchlorür erst bei 180° auf Queckalberdiphenyl einwirkt und auch dann nur Quecksilbermonophenylchlorid gebildet wird, ist die Einwirkung des Arsenchlorürs ungleich heftiger und weitergehend. — Nach beendeter Reaction decantirt man die Flüssigkeit, zieht den festen Rückstand mit Arsenchlorür aus und trennt dann das Phenylarsenchlorür von dem überschüssigem Arsenchlorür durch fractionirte Destillation. Bei den ersten Destillationen trübt sich das übergegangene Phenylarsenchlorür unter Abscheidung eines festen, weissen Körpers (vielleicht Triphenylarsen, nicht Sublimat) und wird erst nach Filtration und Destillation vollkommen klar und rein erhalten.

Phenylarsenchlorür.



Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, nicht sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft kaum raucht und bei 252 bis 255° siedet¹⁾. Sie hat in der Kälte nur einen schwachen, unangenehmen, in der Wärme einen scharfen, stechenden Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt sie heftig ätzend. Von Wasser wird sie nicht verändert, auch nicht beim Kochen damit, von Alkalien jedoch leicht gelöst. Die entstandene Verbindung lässt sich von dem gebildeten Chlorkalium leicht trennen, da sie in absolutem Alkohol löslich ist. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{OK})_2$. Uebergiesst man das Salz mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, so bildet sich wieder Phenylarsenchlorür. Dieses ist also viel beständiger als Phosphorylchlorid, ebenso wie Arsenchlorür beständiger als Phosphorchlorid ist und arsenige Säure mit Salzsäuregas Arsenchlorür bildet. Die genannte Reaction ist deshalb wichtig und interessant, weil sie erlauben wird durch Anwendung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure Phenylarsenbromid und Jodür darzustellen. Die Analyse des Phenylarsenchlorür ergab:

	berechnet	gefunden
Cl	31,84	31,63
C	32,29	32,19
H	2,24	2,35
As	33,63	33,40
	100,00	99,57

¹⁾ Bekanntlich zeigt Arsenchlorür, auch wenn es wiederholt destillirt ist, zuweilen die Eigenschaft beim Stehen sich intensiv roth zu färben. Mit solchem Arsenchlorür dargestelltes Phenylarsenchlorür färbt sich, wenn es auch ganz genau stimmende Zahl bei der Analyse gibt, nach einiger Zeit intensiv blau.

Phenylarsentetrachlorid.



Phenylarsenchlorür addirt sehr leicht unter starker Wärmeentwicklung Chlor, indem sich eine Flüssigkeit von der Farbe des Chlorschwefels bildet. 10 Grm. des Chlorürs wurden vollständig mit Chlor gesättigt, und das absorbirte, überschüssige Chlor durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Es war dann eine Gewichtszunahme von 3,10 Grm. erfolgt, während sich nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$ 3,16 Grm. berechnen. Während also Arsenchlorür beim Chlor zu binden vermag, ist die Affinität zu Chlor durch Eintritt einer Phenylgruppe bedeutend gewachsen. Das Phenylarsentetrachlorid ist wie schon gesagt flüssig, entspricht also in dieser Beziehung dem Antimonpentachlorid. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft, indem wie es scheint zuerst ein festes Oxychlorid gebildet wird. Dieses geht mit mehr Wasser leicht in die

Monophenylarsinsäure.



über. Dieselbe krystallisirt sehr leicht in langen, weissen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 168° . Die Analyse ergab:

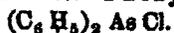
	berechnet	gefunden	
		1	2
C	35,64	35,86	35,60
H	3,46	3,84	3,73.

Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak, so fällt auf Zusatz von Silbernitrat Monophenylarsinsaures Silber als weisser in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Das Salz zeigte die zweibasische Natur der Säure, indem die Analyse zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OAg})_2$ führte.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51,92	51,79.

Es ist in Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich.

Diphenylarsenchlorür. Phenylkakodychlorid.



Bei der fractionirten Destillation des auf die angegebenen Weise dargestellten Monophenylarsenchlorürs, blieb immer ein höher siedender Rückstand. Derselbe wurde gesammelt und durch wiederholte Destillation und Filtration gereinigt. Er bildete dann eine dicke, ölige Flüssigkeit und ergab bei der Analyse:

	berechnet	gefunden	
		1	2
Cl	13,42	12,84	13,21
As	28,36	—	28,03

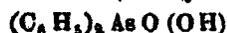
Die Substanz bestand also aus Diphenylarsenchlorür. Dasselbe bildet sich also neben Monophenylarsenchlorür bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl, trotz des angewandten Ueberschusses von Arsenchlorür, wenn auch natürlich unter diesen Umständen nur in geringer Menge. Es raucht nicht an der Luft und ist fast geruchlos. Es siedet über den Siedepunkt des Quecksilbers. Von Wasser wird es nicht verändert und ist schwerer als dieses.

Diphenylarsen-trichlorid. (Phenylkakodyl-trichlorid.)



Das Diphenylarsenchlorür addirt sehr begierig unter starker Erwärmung, Chlor indem ein festes Trichlorid entsteht. Dieses ist gelb, dem Phosphorpentachlorid sehr ähnlich, aber beständiger als dieses gegen feuchte Luft und Wasser. Es schmilzt scharf bei 174° und erstarrt krystallinisch. Mit Wasser zersetzt es sich beim Erwärmen, indem zuerst eine Flüssigkeit, wahrscheinlich das entsprechende Oxychlorid entsteht, welches bei längerem Kochen weiter zersetzt wird. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich sofort

Diphenylarsinsäure. (Phenylkakodylsäure.)



in feinen Nadeln aus. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 174°. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Diphenylarsinsäurem Silber $(C_6H_5)_2AsO(OAg)$, dessen Analyse die einbasische Natur der Säure ergab:

	berechnet	gefunden
Ag	29,27	29,30.

Das Salz ist wie das monophenylarsinsäure Silber in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich.

Die Diphenylarsenverbindungen entsprechen den Kakodylverbindungen der Fettsäurereihe und verpricht die Untersuchung derselben eine Reihe interessanter Beziehungen. Die ausführliche Untersuchung der beschriebenen Substanzen, sowie die Darstellung der entsprechenden Antimon- und Wismuthverbindungen wird unverzüglich in Angriff genommen.

Karlsruhe, October 1876.

413. A. Stutzer: Ueber Wirkungen von Kohlenoxyd auf Pflanzen.

(Aus dem agriculturchemischen Laboratorium in Göttingen.)

(Eingegangen am 15. Oct.; verlesen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Eine der besten Erklärungen über die Assimilation des Kohlenstoffs in der Pflanze und über die Bedeutung des Chlorophylls hat jedenfalls Baeyer gegeben. Derselbe sagt¹⁾: „Man hat vielfach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen dem Blutfarbstoff und dem Chlorophyll der Pflanzen existirt. Danach muss es auch als wahrscheinlich erscheinen, dass das Chlorophyll ebenso wie Hämoglobin Kohlenoxyd bindet. Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit Kohlensäure umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissociation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduction des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen, und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluss des Zellinhaltes, ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln.“ — Butlerow giebt an, beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Formaldehyd mit Alkalien einen zuckerartigen Körper erhalten zu haben, ausserdem ist die Umwandlung des Formaldehyds in Zucker den chemischen Formeln nach sehr einfach. Soweit mir bekannt, sind niemals experimentelle Versuche über die Assimilation des Kohlenstoffs in der angedeuteten Weise ausgeführt. Zur Zeit bin ich mit Untersuchungen über die Kohlenstoffaufnahme der Pflanzen beschäftigt und erlaube mir einiges hierauf Bezügliche mitzutheilen.

Zunächst machte ich den Versuch, wie reines, unverdünntes Kohlenoxyd auf junge Pflanzen wirkt, die in Nähralzölösung vegetirten. Gut ausgebildete Samen von *Brassica* und *Triticum* liess ich in destillirtem Wasser keimen, setzte die jungen Pflanzen in Nährlösung und brachte sie dann in einen besonders construirten Vegetationsapparat. Das Kohlenoxyd wurde täglich zweimal erneuert. Ich wählte deshalb sehr junge Pflanzen, um bei einer eventuellen Assimilation die Zunahme an Trockensubstanz, wenn auch nur annähernd, quantitativ bestimmen zu können. Wie zu erwarten war, konnten die Pflanzen in unverdünntem Kohlenoxyd nicht vegetiren, ebenso wie auch Pflanzen in reiner Kohlensäure nicht wachsen. Nach einer Versuchsdauer von 30 bis 40 Tagen waren keine neuen Blätter gebildet, aber die Pflanzen waren so lange Zeit frisch geblieben, da der zur Oxydation nöthige Sauerstoff mangelte und die Atmosphäre im Apparat vollständig mit Wasserdampf gesättigt war.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wendete ich von Kohlensäure

¹⁾ Diese Berichte III, 66.

befreite atmosphärische Luft an, die ausserdem 3—4 pCt. Kohlenoxyd enthielt, bekam aber auch hier nur negative Resultate. Es gelang mir nicht, die für die Pflanzen nothwendige Kohlensäure durch Kohlenoxyd zu ersetzen. Ich stellte noch mehrere Versuche an mit einer Mischung von $\text{CO} + \text{H}_2$, da ja die Möglichkeit vorlag, dass ein solches Gemisch in dem Sinne, wie sich Baejer die Assimilation des Kohlenstoffs vorstellt, aufgenommen werden konnte. Junge Keimpflanzen setzte ich wie bei den vorigen Versuchen in Nährlösung und gab ihnen von Kohlensäure befreite atmosphärische Luft, welche ausserdem 3—4.5 pCt. eines Gemisches gleicher Volumina $\text{CO} + \text{H}_2$ enthielt. Diese Luft wurde täglich 6—8 Stunden lang im langsamen Strome durch das Vegetationsgefäss geleitet, welches wie bei den früheren Versuchen etwas concentrirte Natronlauge enthielt, um auch die beim Athmungsprocess der Pflanzen erzeugte Kohlensäure fortzunehmen. Findet unter gewöhnlichen Verhältnissen in der chlorophyllhaltigen Zelle in der oben angedeuteten Weise eine Zerlegung von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zunächst in $\text{CO} + \text{H}_2$ statt, so muss meiner Ansicht nach auch eine Pflanze an Stelle der Kohlensäure mit einem Gemisch von $\text{CO} + \text{H}_2$ zu ernähren sein, wenn alle übrigen Bedingungen zur Erhaltung des pflanzlichen Organismus erfüllt sind. Es wird vielleicht auch schon die Ernährung mit $\text{CO} + \text{H}_2$ bei Abschluss des Lichtes vor sich gehen können, denn die Arbeit, die nach dieser Anschauung das Licht in der chlorophyllhaltigen Zelle leistet, die Zerlegung der Kohlensäure und Wasser in $\text{CO} + \text{H}_2$ unter Austritt von Sauerstoff, ist bereits vorher in anderer Weise ausgeführt.

Eine richtige Concentration des Gasgemisches (3—4.5 pCt. $\text{CO} + \text{H}_2$) glaube ich hergestellt zu haben, denn bekanntlich können Pflanzen, wie Godlewski nachgewiesen hat, in einer Atmosphäre, die bis zu 5 pCt. Kohlensäure enthält, kräftig vegetiren, einige Pflanzen auch bis zu 10 pCt. ohne Nachtheil ertragen.

Trotzdem ich alle zur Ernährung erforderlichen Bedingungen erfüllt zu haben glaube, erhielt ich auch hier nur negative Resultate. Die Pflanzen wurden bald matt und starben am 10. bis 11. Tage ab. Die angewandte Nährlösung war zur Ernährung von Pflanzen passend und auch die Beleuchtung war genügend intensiv; dies bewiesen unmittelbar neben dem Apparat in Nährlösung von gleicher Zusammensetzung und Concentration, aber bei Zutritt atmosphärischer Luft gezogene Keimpflanzen von *Brassica*, welche in 14 Tagen ihre Trockensubstanz um 86 pCt. vermehrten. Nach diesen Versuchen scheint die Vermuthung nahe zu liegen, dass die Assimilation des Kohlenstoffs in der Pflanze nicht in der von Baejer angedeuteten Weise stattfindet, sondern dass wir vielleicht eine directe Umwandlung der Kohlensäure zu Kohlehydraten in der belichteten, chlorophyllhaltigen Zelle annehmen müssen.

414. Fr. Krüger: Fluoresceïn als Indicator beim Titriren.
(Eingegangen am 16. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die unangenehmen Eigenschaften des Lackmusfarbstoffes, beim Titriren von Alkali und Säure nur nach und nach den Farbenwechsel von Blau in Roth und umgekehrt durchzumachen, sowie die Verlangsamung des Ueberganges durch freie Kohlensäure, haben schon vielfach darauf denken lassen, andere Indicatoren einzuführen, und so sind namentlich Carminsäure, Rosolsäure und Eosin empfohlen worden, welche auch den Lackmusfarbstoff bei Weitem an Schärfe des Ueberganges übertreffen. Ich will hier die Aufmerksamkeit auf einen Indicator lenken, der den oben genannten mindestens gleichsteht, ja sie in mancher Beziehung noch übertrifft: es ist dies das von Baeyer entdeckte Fluoresceïn, welches schon seit längerer Zeit in der Frankfurter Anilinfabrik von Gans & Leonhardt zu diesem Zwecke mit voller Zufriedenheit benutzt wird. Die bekannte prachtvolle Fluorescenz seiner Lösungen verschwindet plötzlich bei Anwesenheit der kleinsten Spur freier Säure und wird durch freies Alkali sofort wieder hervorgebracht. Diese Uebergänge sind so scharf und charakteristisch, dass hierbei ein Zweifel über das Reagiren einer Flüssigkeit durchaus nicht entstehen kann. Hierzu kommt noch, dass freie Kohlensäure, die ohne jegliche Einwirkung auf das Fluoresceïn ist, seine Brauchbarkeit in keiner Weise beeinträchtigt. Ganz besonders empfehlenswerth ist dasselbe bei farbigen Lösungen — wenn ihre Färbung nicht zu stark ist — ja es tritt hier das Verschwinden und Wiedererscheinen der Fluorescenz fast stärker hervor, als bei farblosen. — Unanwendbar ist dagegen — soweit meine Erfahrungen reichen — das Fluoresceïn bei Gegenwart freier Essigsäure, welche dasselbe auch mit Fluorescenz auflöst; ferner kann ich es dann nicht empfehlen, wenn feine, weisse Niederschläge, wie z. B. beim Titriren von Schwefelsäure durch Baryt, in farblosen Lösungen suspendirt sind, da dieselben die Fluorescenz verdecken, und man also die Niederschläge erst absetzen lassen müsste, ehe man durch den Indicator die Reaction erkennen könnte.

Mainkur bei Frankfurt a. Main, den 15. October 1876.

415. W. Heints: Zur Klärung.
(Eingegangen am 20. Octbr.; verl. in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

In den diesjährigen Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (S. 508) theilt R. Gorstl den Inhalt eines Vortrages, welchen W. H. Hatcher: „Ueber Erstarrungspunkte der Fettsäuren“ in der chemischen Gesellschaft zu London gehalten hat, zwar nur mit kurzen

Worten, aber in einer Weise mit, die den über die Geschichte dieses Gegenstandes Uninformirten glauben machen muss, es sei Hatcher's durch zahlreiche Versuche erwiesene Entdeckung, dass die Erstarrungspunkte von Mischungen fetter Säuren bedeutend von den durch die Theorie gelieferten Zahlen abweichen.

Schon im Jahre 1854¹⁾ habe ich Tabellen entworfen, welche sowohl Schmelz- als Erstarrungspunkte von Gemischen fetter Säuren enthalten. Aus ihnen sind die erwähnten Abweichungen vollkommen ersichtlich. Eine einzelne Beobachtung gleicher Art ist schon vor mir im Jahre 1846 von Gottlieb²⁾ gemacht worden.

Halle, den 18. October 1876.

416. W. Heintz: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Otto Fischer leitet seine Arbeit über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid³⁾ mit den Worten ein:

„Beim Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine hat man bisher nur bei solchen Körpern Nitrosoderivate erhalten, bei welchen der basische Charakter präponderirt.“

Die Behauptung widerstreitet der Wahrheit durchaus. Schon im Jahre 1866 habe ich die Nitrosodiglycolamidsäure,⁴⁾ im Jahre 1873 die Nitrosodidenlactamidsäure⁵⁾ kennen gelehrt. Gerade die Entdeckung dieser Körper war es, welche mir den Muth gab, als ein für die Monamine geltendes Gesetz auszusprechen, dass die primären Amine durch salpetrige Säure in die Hydroxylverbindungen, die secundären in die Nitrosoverbindungen verwandelt, die tertiären aber dadurch nicht verändert werden,⁶⁾ und in der salpetrigen Säure ein Mittel zu sehen, um diese drei Körpergruppen von einander zu unterscheiden.

In der Arbeit von Otto Fischer liegt wieder einmal ein Fall vor, der beweist, dass gründliches Literaturstudium nicht die starke Seite der jungen Chemie ist.

Halle, den 18. October 1876.

¹⁾ Poggend. Ann. 92, 588.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 57, 37.

³⁾ Diese Berichte IX, 468.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 300.

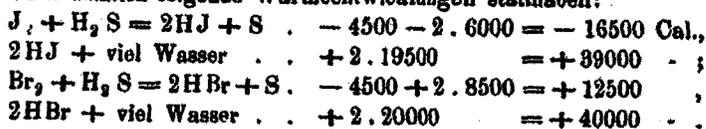
⁵⁾ Ebenda 165, 59.

⁶⁾ Ebenda 188, 316.

417. Alex. Naumann: Verhalten von Brom und von Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 21. October; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Die dem Zeichen nach entgegengesetzten Wärmeentwicklungen bei der Umsetzung einerseits von Jod und andererseits von Brom mit Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Wasserstoffäsuren unter Abscheidung von Schwefel lassen ein ganz verschiedenes Verhalten des Broms und des Jods gegen Schwefelwasserstoff erwarten. Es würden nämlich folgende Wärmeentwicklungen statthaben:



Demnach können Jod und Schwefelwasserstoff für sich nicht auf einander einwirken und bei Gegenwart von Wasser nur so lange, bis durch den zunehmenden Gehalt des Wassers an Jodwasserstoff der positive Betrag der Absorptionswärme des Jodwasserstoffs von 39000 auf 16500 Cal. herabgesunken ist, also die negative Umsetzungswärme zwischen Jod und Schwefelwasserstoff nicht mehr übertrifft, abgesehen von der verhältnismässig geringen Wärmewirkung durch Lösung des Jods. Betreffende Versuche haben mir früher ¹⁾ die Uebereinstimmung dieser Schlussfolgerung mit der Erfahrung ergeben.

Es schien mir nun immerhin keine ganz überflüssige Arbeit zu sein, auch zu erproben, ob die Einwirkung des Broms auf Schwefelwasserstoff, sowohl bei Abwesenheit als bei Gegenwart von Wasser, den in beiden Fällen positiven Wärmewerten entsprechend, eine unbegrenzte ist, und wie sich dabei der gleichzeitig gebildete Bromschwefel verhalte. Es bestätigen die nachfolgenden Beobachtungen durchgehends die Abhängigkeit der chemischen Vorgänge von den damit verknüpften Wärmeentwicklungen, gemäss dem allgemeinen Grundsatz der Thermochemie, wonach die Möglichkeit einer Wärmeentbindung den Verlauf einer Umsetzung bedingt.

Trockner Schwefelwasserstoff setzt sich mit trockenem flüssigem Brom rasch und vollständig zu Bromwasserstoffgas und klarem braunem flüssigem Bromschwefel um. Allzu starke Erwärmung und Verdampfung des Broms lässt sich selbstverständlich durch Mässigung des Schwefelwasserstoffstroms mit oder ohne Abkühlung von aussen vermeiden. Sobald der Bromdampf in den auf das flüssige Brom, oder vielmehr den daraus gebildeten flüssigen Bromschwefel, folgenden Apparaththeilen verschwunden war und sich daselbst Schwefel abgesetzt hatte, also Schwefelwasserstoff bei langsamem

¹⁾ Diese Berichte II, 177; Jahresber. für Chemie f. 1869, 104.

Strom überschüssig durchging, wurde die klarbraune Flüssigkeit herausgenommen. Sie enthielt:

roh, noch mit HBr nahezu gesättigt	77 pCt. Brom,
nach zweitägigem Stehen über Kalk	66 - - -
nach mehrmonatigem - - -	61 - - -

Auf diese klarbraunen, flüssigen Bromschwefel wirkt Schwefelwasserstoff fernerhin nur sehr träge ein. Selbst bei sehr langsamem Einleiten tritt solcher unersetzt aus, und nur sehr allmählich vollzieht sich die Umwandlung des Bromschwefels in eine zunächst mehr schwerflüssige, dann undurchsichtige zähe und zuletzt feste dunkelgelbe, aus Schwefel und Brom bestehende Masse. Letztere ergab:

roh, mit Bromwasserstoff durchtränkt 18.0 pCt. Brom,
nach eintägigem Stehen über Aetzkalk, wobei	
aber Bromschwefel wegsublimirte 9.6 - - -

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser gelöstes Brom nimmt mit der durch die Bildung von Bromwasserstoff sich steigenden Löslichkeit des Broms zu unter bedeutender Wärmeentbindung. Als staubartiges Pulver scheidet sich der Schwefel aus, der zur Bildung von flüssigem Bromschwefel Veranlassung giebt, entweder unter Beschlagnahme von ungelöstem Brom oder, wenn solches nicht vorhanden ist, ausschliesslich von der Lösung entzogenem Brom. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Brom ist ganz unbegrenzt. Nachdem die Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht in Gasform der Bromwasserstoff in dem Masse, in welchem er sich bildet, was allein durch die Stärke des eingeleiteten Schwefelwasserstoffstroms bedingt ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur entstandene wässrige Lösung enthielt in 1 Cbcm.:

I. nach der ersten rasch verlaufenen Einwirkung 1.06 Grm. Bromwasserstoff,
II. nach weiterem Zusatz von Brom und nachdem die Lösung sich wieder entfärbt hatte durch länger dauernde Umsetzung 1.11 -
III. nach abermaligem Zusatz von Brom und abermaliger Entfärbung 1.18 -
Im letzten Fall III. wog 1 Cbcm. bei 20° = 1.762 Grm. und enthielt:	
Wasser 0.58 Grm.
Bromwasserstoff 1.18 - = 64 pCt
Schwefelsäure, durch Umsetzung von Bromschwefel mit Wasser 0.052 -
	<hr/> 1.762 Grm.

Der bei diesen Versuchen nach Sättigung der Flüssigkeit nicht mehr absorbirte Bromwasserstoff wurde in viel vorgelegtes Wasser geleitet, welches zuletzt in 1 Cbm. 0.45 Grm. Bromwasserstoff aber keine Schwefelsäure enthielt. Doch wurde bei einem wiederholten Versuche auch an solchem Vorlegwasser ein sehr geringer Schwefelsäuregehalt beobachtet, der wohl von der Umsetzung von dampfförmig mitgeführtem Bromschwefel oder Brom und hieraus gebildetem Bromschwefel, mit Wasser herrührte. — Der unter der Flüssigkeit III, also nach lange fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff, gebliebene flüssige Bromschwefel ergab:

getrocknet	60 pCt. Brom,
nach raschem Waschen mit Wasser und meh-	
tägigem Stehen über Aetzkalk und Schwe-	
felsäure	56 pCt. Brom,

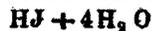
also etwas weniger als der obige bei Ausschluss von Wasser nach der ersten raschen Einwirkung entstandene.

Die Flüssigkeit III wurde weiter in eine Röhre gebracht, viel Brom darin aufgelöst und trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Letzterer wurde vollständig umgesetzt. Es ging dies daraus hervor, dass der mit dem gebildeten Bromwasserstoff fortgeführte Bromdampf im Rohr über der Flüssigkeit und im Vorlegwasser erst nach Entbräunung der Lösung verschwand durch Umsetzung mit jetzt an ihn gelangendem Schwefelwasserstoff. Die bei 15° erhaltene schwach braun gefärbte Lösung enthielt 63 pCt. Bromwasserstoff, welcher Gehalt nach weiterem sehr langsamem Durchleiten von Schwefelwasserstoff bald auf 61 pCt. herabgesunken war. Es bedurfte ein mehrtägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in den abgesetzten, flüssigen Bromschwefel bis dieser allmählich in festen, bräunlich gefärbten Schwefel umgewandelt war, der sich theils an der Mündung des Einleitungsrohres und theils an der Flüssigkeitsoberfläche angesammelt hatte.

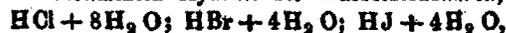
Zur Herstellung eines stetigen Stroms von Bromwasserstoff und einer concentrirten Bromwasserstofflösung legen die mitgetheilten Beobachtungen ein zweckmässiges Verfahren nahe, besonders gegenüber der mit der sonst üblichen Anwendung von Phosphor verknüpften Gefahr. Nachdem das in dem Umsetzungsgefäss für Brom und Schwefelwasserstoff enthaltene Wasser sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, wird weiter aufgelöstes Brom durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff in gasförmig entweichenden Bromwasserstoff verwandelt, welchen man von vorgelegtem und je nach Bedürfniss abgekühltem Wasser bis zur Sättigung absorbiren lassen kann. Immerhin können auf diese Weise auch geringe Mengen von Schwefelsäure sich der Bromwasserstofflösung beimengen. Der gleichzeitig im Umsetzungsgefäss gebildete Bromschwefel wäre mit heissem Wasser zu zersetzen und die entstehende Lösung für wei-

tere Darstellungen entweder als Lösungsmittel des Broms oder nach Abdestilliren von der gebildeten Schwefelsäure als Vorlegflüssigkeit zu verwenden. Die von Harms¹⁾ zur Darstellung von Bromwasserstoff vorgeschlagene Bereitung von Bromschwefel und Zersetzung desselben durch Wasser erscheint wenig empfehlenswerth, zumal dadurch nur eine verdünnte und stark schwefelsäurehaltige Lösung geliefert wird. Ist doch gerade in der unvermeidlichen Nebenbildung von Bromschwefel die einzige Schattenseite meines beschriebenen Verfahrens zu erblicken.

Die eingange wiederholte thermochemische Erklärung der von mir beobachteten begrenzten Einwirkung von Jod und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser durch die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs im Ganzen glaubt Berthelot²⁾ verwerfen zu müssen und sucht dieselbe insbesondere auf die Entstehung eines bestimmten Hydrats des Jodwasserstoffs etwa



zurückzuführen. Nur die bei Bildung einer solchen Verbindung nach festen Verhältnissen entbundene Wärme soll nach ihm die zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod erforderliche Energie liefern. Ausser den Gründen, welche Thomsen³⁾ gegen das Bestehen solcher bestimmten Hydrate der Wasserstoffsäuren, wie



geltend gemacht hat, spricht auch die neuerliche Beobachtung von Ig. Pierre und E. Puchot⁴⁾, wonach sich beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte und auf -25° abgekühlte Salzsäure ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$ abscheidet, welches bei -18° schmilzt, gegen die Existenzfähigkeit der von Berthelot angenommenen wasserreicheren Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur. Somit erscheint auch die hierauf sich gründende erwähnte Erklärung Berthelot's höchst zweifelhaft.

Giessen, 19. October.

418. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Salze der phosphorigen Säure sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen der Wasserstoff der Säure niemals vollständig durch ein sogenanntes Metall ersetzt ist. Die früheren Untersuchungen

¹⁾ Arch. Pharm. (3) 86, 148, Jahresber. für Chemie für 1856, 300.

²⁾ Compt. rend. 1878, 76, 746; Jahresb. für Chemie f. 1878, 41.

³⁾ Diese Ber. VI, 717 und Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 185; Jahresber. f. 1878, 41; f. 1874, 88.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 192.

hatten aber zu der Annahme geführt, dass bezüglich der Menge des Wasserstoffs zwei Klassen phosphorigsaurer Salze existiren. Nach Berzelius und H. Rose enthalten nämlich die Salze von Blei und Mangan gegen 1 At. Phosphor ein At. Wasserstoff, die von Barium, Strontium und Calcium aber zwei At. Wasserstoff. Aus den späteren Versuchen von Würtz ergab sich, dass auch die Salze des Kupfers und der Alkalimetalle der ersten Klasse angehören.

In einer aus dem Jahre 1867 stammenden Arbeit¹⁾ hatte ich die Zusammensetzung einer grösseren Zahl phosphorigsaurer Salze und ihr Verhalten in der Hitze untersucht. Danach glaubte ich annehmen zu müssen, dass jene Verschiedenheit im Wasserstoffgehalt wohl begründet sei, dass den Erdsalzen auch das Nickelsalz gleiche, alle übrigen aber (auch die von Mg, Zn, Co, Cd, Fe) nur halb so viel Wasserstoff enthalten. Die analytische Bestimmung des Metalls, die durch Oxydation entstehende Menge des Phosphats, die Unmöglichkeit aus dem Barytsalze, ohne es zuersetzen, die Fülte des Wasserstoffs als Wasser abzuscheiden, hatten zu diesem Resultate geführt.

Dadurch entstand aber eine Schwierigkeit in der Deutung der Beziehungen der Säure selbst zu ihren Salzen, und die Unsicherheit war um so grösser, als auch die Analysen des Magnesium- und Zinksalzes unter Umständen für eine Analogie mit dem Bariumsalze etc. sprachen.

Ueber die volle Reinheit der phosphorigsaurer Salze lässt sich direct kaum entscheiden, da ihnen die Fähigkeit zu krystallisiren fast ganz abgeht. Eine Einmischung von phosphorsaurem Salz ist an sich nicht nachweisbar, und Jeder weiss, dass ihre Lösungen sich an der Luft oxydiren.

Nun machte Kraut²⁾ vor einiger Zeit Mittheilungen über die phosphorige Säure nach Versuchen von Prinzhorn und Precht, in welchen zunächst daran erinnert wird, dass ein Gemisch von einem phosphorigsaurer und einem phosphorsaurem Salz $HRPO_2$ und $HRPO_4$ zu gleichen Mol. die bisher für gewisse Phosphite angenommene Zusammensetzung H, R, P, O_7 minus $2H$ habe, dass also die Richtigkeit dieser Formel sich nur erweisen lasse dadurch, dass der Wasserstoff direct bestimmt und die Abwesenheit der Phosphorsäure erwiesen werde.

Für den letzteren Zweck wurde die directe Bestimmung der phosphorigen Säure durch Quecksilberchlorid, die wir H. Rose verdanken, benutzt, welche bei ihrer Anwendung auf Phosphortrichlorid sich brauchbar erwies. Hierdurch liess sich zeigen, dass bei fractionirter Fällung von phosphorigsaurem Baryt der erste Niederschlag

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 131 und 132.

²⁾ Liebig Ann. d. Ch. Bd. 177.

fast 20 pCt. Phosphat enthielt, während die letzten Fällungen fast rein waren.

Auch ich hatte mich bei der Analyse des Bariumsalzes derselben Methode bedient, allein das Minus im Phosphorgehalt einer nicht vollständigen Reduction der Säure zugeschrieben, nicht aber eine Beimischung von Phosphat vorausgesetzt.

Die Verf. haben aber nicht blos das Verdienst, auf einen bisher nicht beachteten und die Analyse der phosphorigsauren Salze beeinflussenden Gehalt an Phosphat aufmerksam gemacht zu haben, sie zeigten auch durch die directe Bestimmung des Wasserstoffs im Bariumsalze, dass gegen 1 At. Barium oder Phosphor nur 1 At. Wasserstoff vorhanden sein könne.

Niemand war mehr verpflichtet, sich von der Richtigkeit der mitgetheilten Thatsachen zu überzeugen, als ich selbst. Und dies ist in vollem Maasse geschehen. Ich habe die fractionirten Fällungen des Bariumsalzes aus etwa 100 Gr. Phosphortrichlorid getrennt untersucht, und mich ebenfalls überzeugt, dass der Gehalt an phosphorsaurem Baryt in der ersten Portion am grössten ist.

	Ba	P	Daraus berechnet	
	im Mittel	best. d. Hg. Cl ₃	H Ba PO ₃	H ₄ Ba P ₂ O ₇
Erste Fällung	61.68	13.16	92.12	8.52
Letzte	62.40	14.08	98.55	0.43

Ferner habe ich das Salz hinter glühendem Kupferoxyd und Kupfer im trockenen Luftstrom erhitzt und so den Wasserstoff direct bestimmt.

	Berechnet für		
	H Ba PO ₃	H ₄ Ba ₂ P ₂ O ₇	
Erste Portion	0.58		
Letzte	0.66	0.46	0.38

Für ein Gemenge von H Ba PO₃ und H₄ Ba₂ P₂ O₇ in den zuvor berechneten Verhältnissen würden sich 0.58 und 0.455 pCt. Wasserstoff ergeben.

Diese Versuche beziehen sich auf ein bei 200° getrocknetes Salz.

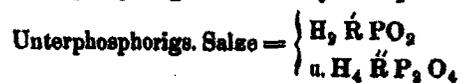
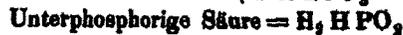
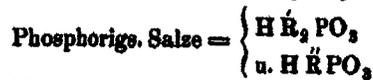
Der phosphorigsaure Baryt ist also nicht H₄ Ba₂ P₂ O₇, sondern H Ba PO₃.

Wird er durch Salpetersäure in Pyrophosphat verwandelt, so muss er 103.2 pCt. desselben liefern, während aus einem Salze H₄ Ba₂ P₂ O₇ nur 99.12 erhalten werden könnten. Ist er aber mit wechselnden Mengen H₄ Ba₂ P₂ O₇ gemengt, das beim Erhitzen sich in 89.1 pCt. Ba P₂ O₆ (Metaphosphat) verwandelt, so erhält man nothwendig mittlere Zahlen, wie meine früheren Versuche ergaben. Die letzte Fällung lieferte 100.4 pCt., wobei ich wohl daran erinnern darf, dass ich in diesen Oxydationsprodukten die Gegenwart des Metaphosphats früher schon nachgewiesen habe und darin einen Beweis

dafür sehe, dass das beigemengte Phosphat nicht H Ba P O_4 , sondern das saure Salz $\text{H}_2 \text{Ba P}_2 \text{O}_8$ ist.

Ist nun das Bariumsals (und die übrigen Erdsalze sowie das des Nickels) gleicher Art wie die übrigen Salze der phosphorigen Säure, so muss es beim Glühen ausser Wasserstoff und Pyrophosphat auch Phosphorbarium liefern. Hiervon habe ich mich durch neue Versuche überzeugt. Der weisse Glührückstand wird bei Luftzutritt sogleich gelb, dann bräunlich, wobei er, schon des feinertheilten rothen Phosphors wegen, eine glänzende Feuererscheinung zeigen kann. Sein wässriger Auszug enthält unterphosphorigsauren Baryt, da $\text{Ba} : 2 \text{P}$ in ihm enthalten ist und er Silbersalze reducirt.

Die Mittheilung Kraute hat also das grosse Verdienst, einen lange bestandenen Irrthum aufgedeckt zu haben. Jetzt erklären sich die abnormen Erscheinungen bei der Analyse der Salze von Magnesium und Zink ganz von selbst, und wir haben



Ueber die letzteren, namentlich was ihr Verhalten in höherer Temperatur betrifft, habe ich früher der Gesellschaft Mittheilungen gemacht.¹⁾

410. C. Rammelsberg: Ueber die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mendelejeff hat bekanntlich in Folge seiner vielfach interessanten Betrachtungen über Atomanalogie vorgeschlagen, die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle auf das Aderthalbfache zu erhöhen und die basischen Oxyde derselben als $\text{R}_2 \text{O}_3$ zu betrachten. Ich glaubte, dass die Zusammensetzung der rothen Ceroxydoxydulsalze dieser Ansicht im Wege stehn²⁾, allein eine spätere Mittheilung Mendelejeff's³⁾ eine wiederholte Betrachtung der Frage, und die Nichtisomorphie der Cer- und Yttriumsalze mit denen der Magnesiumreihe führen doch zu der Ueberzeugung, dass die neue Annahme sehr viel für sich hat.

Aus dem Gebiete der Wahrscheinlichkeit ist die Frage aber jetzt, wenigstens in Bezug auf die Cermetalle in das der sicheren Ueber-

¹⁾ Diese Berichte V, S. 492.

²⁾ Diese Berichte VI, 84.

³⁾ Ebend. 558.

zeugung getreten, seit wir durch Hillebrand die specifische Wärme der drei Cermetalle kennen¹⁾, welche für

$$\text{Cer} = 0.04479$$

$$\text{Lanthan} = 0.04485$$

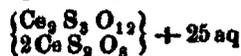
$$\text{Didym} = 0.04568$$

ist. Hiernach müssen ihre Atomgewichte in der That das Aundert-halb-fache der älteren Werthe sein, wenn diese Elemente dem Dulong-Petit'schen Gesetz folgen sollen.

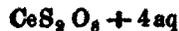
	Altes Atomgewicht.	Neues	Constante Zahl
Ce = 92	(Hermann Jegel Rammelsberg)	138	6.18
	93.66 (Hillebrand)	140.5 ²⁾	6.29
La = 92.8	(Cleve)	139.2	6.24
Di = 96	(Marignac Rammelsberg)	144	6.57
	96.5 (Hillebrand)	144.75 ³⁾	6.60
	98 (Cleve)	147	6.71
Y = 61.7	(Bunsen)	92.55	
	59.66 (Cleve)	89.5	
Er = 112.6	(Bunsen)	168.9	
	113.7 (Cleve)	170.5	

Mit Cleve ist anzunehmen, dass La sich wie die übrigen verhält, was Mendelejeff bestrittet.

Ist nun das frühere Ceroxydul (CeO) Ceresquioxyd = C_2O_3 und das frühere Oxydoxydul (Ce_2O_4) Cerbioxyd = CeO_2 , so bleibt das braunrothe sechsgliedrige Sulfat auch jetzt ein Doppelsalz



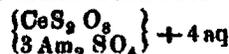
während das gelbe Sulfat



das basische wahrscheinlich



ist, und das krystallisirte Ammoniumsals



ist. Die Vereinfachung der Formeln spricht gleichfalls für die neuen Atomgewichte.

¹⁾ Fogg. Ann. 188, 71.

²⁾ Weil $\text{CeO}_2 = 18.55$ pCt. O.

³⁾ Weil $\text{Di}_2\text{O}_3 = 14.22$ pCt. O.

Was die früher von mir bewiesene Isomorphie des Sulfats von Di und Y mit dem des Cd betrifft, so sind jene jetzt

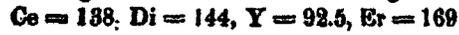
$Di_2 S_3 O_{12} + 8 aq$ und $Y_2 S_3 O_{12} + 8 aq$,
während das Cadmiumsulfat



ist, also



Es ist im Folgenden versucht, die Formeln der natürlichen Verbindungen der Cer- und Yttriummetalle mit den abgeänderten Atomgewichten zu berechnen, und es sind des Vergleichs wegen die älteren Ausdrücke daneben gestellt. Bei der Berechnung ist



angenommen,

		früher
Cerit	$R_2 Si_2 O_{12} + 3 aq$	$R_2 Si O_4 + aq$
Lanthanit	$RC_2 O_9 + 9 aq$	$RCO_3 + 3 aq$
Hamartit	$\left\{ \begin{array}{l} RFl_3 \\ 2RC_2 O_9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} RFl_3 \\ 2RCO_3 \end{array} \right\}$
Xenotim	$YP_2 O_8 (?)$	$Y_3 P_2 O_8 (?)$
Kryptolith	$CoP_2 O_8$	$Co_2 P_2 O_8$
Yttrotalit	$\left\{ \begin{array}{l} 5(R_2 Ta_2 O_7 + 8 aq) \\ 2(R_2 Ta_2 O_7 + 3 aq) \end{array} \right\}$	$R_2 Ta_2 O_7$
	$Ta = Nb$	
Fergusonit	$\left\{ \begin{array}{l} (mR_3 Nb_2 O_8 + x aq) \\ (nR_3 Nb_2 O_8 + x aq) \end{array} \right\}$	$R_3 Nb_2 O_8 + x aq$
	$m : n \quad x \quad (m = n = 1 \text{ gesetzt})$	
	$1 : 5 \quad \frac{1}{2} \text{ Grünland,}$	
	$3 : 4 \quad 4 \text{ gelbes Ytt.}$	
	$1 : 2 \quad 4 \text{ braunsch. Ytt.}$	
	$1 : 4 \quad 7 \text{ Kärsfret,}$	
	$3 : 5 \quad 4 \text{ Tyril,}$	
	$2 : 3 \quad 3 \text{ Ceracit,}$	

$Nb = Nb$ und Ta in vielen Fällen

Polykrat	$\left\{ \begin{array}{l} (RNb_2 O_8) \\ (nRNb_2 O_8) \\ (RTiO_3) \\ (nRTi_2 O_3) \end{array} \right\} + x aq$	$\left\{ \begin{array}{l} RNb_2 O_8 \\ 4RTiO_3 \end{array} \right\} + x aq$
Krystallisirter	$\begin{array}{cc} n & x \\ 2 & 18 \end{array}$	
Derber	$\begin{array}{cc} 4 & 24 \end{array}$	
Euxenit	$\left\{ \begin{array}{l} (mRNb_2 O_8) \\ (nRNb_2 O_8) \\ (mRTiO_3) \\ (nRTi_2 O_3) \end{array} \right\} + x aq$	$\left\{ \begin{array}{l} RNb_2 O_8 \\ 2RTiO_3 \end{array} \right\} + x aq$

früher

m : n x
 1 : 4 12 Alyö
 4 : 5 30 Mörespär
 5 : 4 18 Eydland

Pyrochlor	60NaFl	
(1) Minsk	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \{ 12\text{RNb}_2\text{O}_6 \} \\ \{ \text{CeNb}_2\text{O}_8 \} \\ 4 \{ 12\text{RTiO}_3 \} \\ \{ \text{CeTi}_3\text{O}_9 \} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4\text{NaFl} \\ 5\text{RNb}_2\text{O}_6 \\ 4\text{RTiO}_3 \end{array} \right\}$
	Ti = Ti und Tb.	
(2) Cravig	90NaFl	
	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \{ 12\text{RNb}_2\text{O}_6 \} \\ \{ \text{CeNb}_2\text{O}_8 \} \\ 4 \{ 12\text{RTiO}_3 \} \\ \{ \text{CeTi}_3\text{O}_9 \} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4\text{NaFl} \\ 5\text{RNb}_2\text{O}_6 \\ 2\text{RTiO}_3 \end{array} \right\}$
	Ti = Ti und Tb.	
(3) Fredrika- värn	12NaFl	
	$\left\{ \begin{array}{l} 20\text{RNb}_2\text{O}_6 \\ \{ \text{CeNb}_2\text{O}_8 \} \\ 20\text{RTiO}_3 \\ \{ \text{CeTi}_3\text{O}_9 \} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaFl} \\ \text{R}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \\ \text{RTiO}_3 \end{array} \right\}$
(4) Kaiser- stuhl	21NaFl	
	$\left\{ \begin{array}{l} 10\text{R}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \\ \{ \text{Ce}_2\text{Nb}_2\text{O}_8 \} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5\text{NaFl} \\ 3\text{R}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \end{array} \right\}$
Gadolinit	$\left\{ \begin{array}{l} m\text{R}_2\text{SiO}_5 \\ n\text{RSiO}_5 \end{array} \right\}$	R_2SiO_5

m : n
 1 : 1 Hitteröe
 3 : 2 Ytterlen (3 n. 9^e)
 1 : 3 desgl. (?) (5)
 5 : 6 desgl. (6^e)

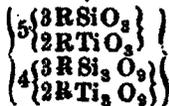
Die Zahlen bezeichnen die Analysen in meinem Handbuch der Mineralchemie S. 586.)

Orthit	$\left\{ \begin{array}{l} m\text{R}_2\text{SiO}_4 \\ n\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_{13} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} m\text{R}_2\text{SiO}_4 \\ n\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_{13} \end{array} \right\}$
	m : n oft = 3 : 2	3 : 1

Ytrotitanit (An. v. Rg.)



Tschewkinit (An. v. Rose)

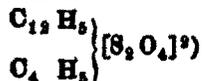


420. R. Schiller und R. Otto: Eine neue Darstellungsweise der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

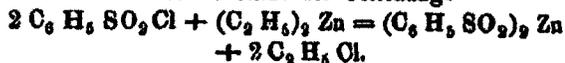
(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von der Benzosulfonsäure sich durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidende Benzolsulfinsäure (benzolschweflige Säure) wurde bekanntlich zuerst im Jahre 1860 von Kalle dargestellt und beschrieben.¹⁾ In der Absicht einen acetonartigen Körper von der Formel:

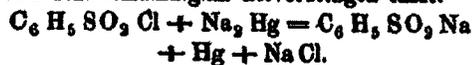


zu gewinnen, liess Kalle auf eine ätherische Lösung des Chloranhydrids der Benzolsulfonsäure Zinkäthyl einwirken und erhielt dabei wider Erwarten das Zinksalz der Benzosulfinsäure neben Chloräthyl.

Die Reaction verlief im Sinne der Gleichung:



Später, im Jahre 1866, zeigte dann der Eine von uns im Vereine mit Ostrop,²⁾ dass sich die Umwandlung des Chloranhydrids der Benzolsulfonsäure in benzolsulfinsaures Salz weit leichter durch Einwirkung von Natriumamalgam hervorbringen lässt:



Er empfahl zur Darstellung der Säure trocknes und von Salzsäure freies Sulfobenzolchlorür in reinem Aether zu lösen, unter Abkühlung der Lösung so lange teigiges Natriumamalgam hinzuzufügen, bis dieselbe kein Chloranhydrid mehr enthält, dem nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Gemenge von Quecksilber, Kochsalz und benzolsulfinsaurem Natrium dieses durch möglichst wenig Wasser zu entziehen und aus der wässrigen Salzlösung die Sulfinsäure durch Salzsäure abzuscheiden. Nach diesem Verfahren wurde etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Ausbeute erhalten. In entsprechender Weise, durch Behandlung des Chloranhydrids der Toluolsulfonsäure in einer Lösung von unter 100° siedendem Steinkohlentheeröl mit Natriumamalgam wurde dann noch in demselben Jahre von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit v. Gruber die Toluolsulfinsäure (toluolschweflige Säure) dargestellt.⁴⁾ Da das Gemenge der Natriumsalze

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 115, 354 u. bes. 119, 158.

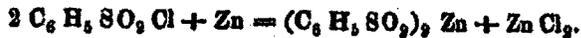
²⁾ C = 6, S = 16, O = 8.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 365.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 98 u. 145, 10.

der beim Auflösen von Toluol in concentrirter Schwefelsäure sich bildenden beiden Sulfonsäuren, der Paratoluolsulfonsäure und Metatoluolsulfonsäure durch Phosphorpentachlorid in Chloranhydride übergeführt, zu den Versuchen aber nur das feste bei 69° schmelzende Paratoluolsulfonchlorid verwandt wurde, so beziehen sich die Angaben auf die diesem entsprechende Paratoluolsulfonsäure.

Unsere neue Methode gründet sich darauf, dass unter gewissen Bedingungen in den Chloranhydriden der Sulfonsäuren das Chlor direct durch Zink ausgetauscht werden kann, wobei neben Chlorzink die Zinksalze der Sulfonsäuren entstehen. Z. B.:



Zur Darstellung der benzolschwefligen Säure verfährt man auf folgende Weise. Man löst das gut gewaschene Chlorür der Benzolsulfonsäure in dem mehrfachen Volumen Weingeist, trägt in die kühlgelohaltene Lösung allmählig in kleinen Portionen so viel Zinkstaub ein, bis eine herausgenommene Probe der alkoholischen Flüssigkeit den charakteristischen Geruch nach Sulfobenzolchlorür nicht mehr zeigt, bringt die breiige Masse, ein Gemenge von in kaltem Wasser und auch in Weingeist fast unlöslichen benzolsulfonsauren Zink mit überschüssigem Zinkstaub (eventuell Zinkoxychlorid) auf ein Filter und wäscht sie bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung mit kaltem Wasser aus, worauf man das benzolsulfonsaure Zink in Wasser suspendirt, durch Behandlung mit einer Lösung von Soda in leicht källiches Natriumsalz überführt und aus der etwas eingeengten Lösung dieses Salzes durch Zusatz von Salzsäure in der Kälte die Benzolsulfonsäure in fast reinem Zustande abscheidet. Nach einmaligem Umkrytallisiren aus Wasser ist die Säure chemisch rein. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. 50.0 G. nicht völlig reinen Sulfobenzolchlorürs lieferten bei der ersten Fällung 35.0 G. rohes Benzolsulfonsäure. Die theoretische Ausbeute hätte 40.2 G. betragen müssen. Auch zur Darstellung der paratoluolschwefligen Säure eignet sich diese Methode. Nur muss man hier bei dem Zusatz von Zinkstaub jede Erwärmung sorgfältig vermeiden, da sonst das Paratoluolsulfonchlorür sehr leicht ätherificirt wird.¹⁾ Auch empfiehlt es sich, als Lösungsmittel nicht gewöhnlichen, sondern absoluten Weingeist anzuwenden, weil in letzterem das Chloranhydrid viel leichter löslich ist. 50.0 G. Paratoluolsulfonchlorür gaben bei der ersten Fällung 36.0 G. Paratoluolsulfonsäure. Die theoretische Ausbeute würde 40.9 G. betragen haben.

Noch einfacher lassen sich die Chloranhydride der Benzol- und

¹⁾ Paratoluolsulfonsäurechlorür geht beim Behandeln mit Weingeist in der Wärme zunehmend leicht in Paratoluolsulfonsäureäthyläther über. Das Chlorür der Benzolsulfonsäure wird unter diesen Umständen bekanntlich nicht ätherificirt.

Paratoluolsulfonsäure bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln unter Wasser durch Zinkstaub in die Zinksalze der Sulfinsäuren überführen.

Zur Darstellung der Benzolsulfinsäure übergiesst man einige Tropfen Sulfobenzolchlorürs mit Wasser, fügt etwas Zinkstaub hinzu und überlässt, nachdem man das Zink in dem Chlorür möglichst vertheilt hat, die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit findet in der Regel Reaction statt, wobei unter Wärmeentwicklung und Zischen der Geruch des Chlorürs verschwindet und ein voluminöser Brei aus benzolsulfinsaurem Zink entsteht. Sollte die Reaction zu lange auf sich warten lassen, so leite man sie durch gelindes Erwärmen ein. Hierauf fügt man eine neue Menge von Zinkstaub hinzu, und tröpfelt in die Masse unter kräftigem Umrühren von neuem Chlorür ein, welches nun fast augenblicklich unter zischendem Geräusch in Salz umgewandelt wird. So fährt man abwechselnd mit dem Eintragen von Zink und Chlorür fort, bis alles Chlorür verbraucht ist. Wird die Masse zu heiss und der Brei zu steif (eine gewisse Steifigkeit empfiehlt sich, weil sich dann das Chlorür leichter vertheilen lässt), so kühle und verdünne man durch Zusatz von kaltem Wasser. Hauptsächlich Sorge man dafür, dass stets Zinkstaub im Ueberschuss vorhanden ist, dass die Masse grau erscheint, andern Falls wird das überschüssig vorhandene Chlorür in Benzolsulfonsäure umgewandelt werden und sich der Ueberführung in Benzolsulfinsäure entziehen. Nach Beendigung der Reaction bringt man den Brei aus benzolsulfinsaurem Zink u. s. w. auf ein Filter, lässt die Chlorsinklösung abtropfen und isolirt die Sulfinsäure in oben angegebener Weise.

Auf analogem Wege lässt sich auch die Paratoluolsulfinsäure darstellen, nur muss man, da das Paratoluolsulfonchlorür fest ist, zur Einleitung der Reaction vorsichtig so weit erwärmen, dass das Chlorür schmilzt und die Masse während der Operation stets auf dieser Temperatur erhalten.

Das aus dem rohen Zinksalze nach Entfernung des Chlorzinks durch siedend heisses Wasser ausgezogene, reine benzolsulfinsaure Zink besass die von Kalle bereits angegebenen Eigenschaften, es war in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löste sich in vielem heissem Wasser auf und krystallisirte beim Eindunsten der Lösung, die saure Reaction besass, in kleinen, fettglänzenden Blättchen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



es verliert sein Krystallwasser bei 130—140°. ¹⁾

¹⁾ Kalle (l. c.) hat den Gehalt des Salzes an Krystallwasser nicht bestimmt. Seine Analysen stimmen zu wasserfreiem Salz. Er hat jedoch nicht angegeben, dass er das Salz vor der Analyse durch Trocknen vom Krystallwasser befreite.

Das auf dieselbe Weise dargestellte paratoluolsulfinsaure Salz erhält ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser, war in Wasser noch weniger löslich, als das entsprechende Salz der Benzolsulfonsäure und gleich im Uebrigen diesem vollständig. Wir wollen schliesslich noch erwähnen, dass bei völligem Ausschluss von Wasser und Salzsäure sich Natriumamalgam gegen eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in leichtem Steinkohlentheeröl ganz indifferent verhält, wird aber der Mischung eine geringe Menge Wasser oder Salzsäure hinzugefügt, so findet augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwicklung Bildung von benzolsulfinsaurem Salz statt. Es scheint hiernach der unter diesen Umständen sich entwickelnde Wasserstoff bei der Reaction eine einleitende Rolle zu spielen.

491. R. Schiller und R. Otto: Zur Darstellung des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. O. Scheibler.)

Schon früher¹⁾ hat Einer von uns darauf aufmerksam gemacht, dass die Vogt'sche Methode²⁾ der Darstellung des Benzolsulfhydrats aus dem Benzolsulfonsäurechlorid mittelst Zink und Schwefelsäure nur eine geringe Ausbeute ergibt. Abgesehen davon, dass das ölförmige Chlorür die Zinkstückchen umlagert und den Contact zwischen Säure und Metall beeinträchtigt, wird alles Chlorid, was noch unzersetzt sich in der Flüssigkeit befindet, wenn ihre Temperatur auf 100° steigt, in Benzolsulfonsäure übergeführt und der Reduction entzogen, da die Sulfonsäure durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in Sulfhydrat übergeführt wird. Er machte deshalb den Vorschlag, statt des Chlorids eine wässrige Lösung des sulfinsauren Salzes (erhalten durch Behandlung des Chlorids mit Natriumamalgam u. s. w.) zu verwenden und gab an, auf diese Weise eine weit bessere Ausbeute erhalten zu haben.

Wir haben nun von neuem diese Methode geprüft und deren Vorzüge gegenüber der älteren Methode namentlich, nachdem man mit der grössten Leichtigkeit mittelst Zink von den Chloranhydriden der Sulfonsäuren zu Salzen der Sulfinsäuren gelangen kann (s. o.), sowohl bei Darstellung des Benzolsulfhydrats, als auch bei der des Paratoluolsulfhydrats erkannt.

Man bedient sich zur Darstellung der Sulfhydrate entweder der rohen Zinksalze, welche sich bei der Eirwirkung von Zinkstaub auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 142.

die Chloride der Sulfonsäuren bilden, oder noch zweckmäßiger der aus den Zinksalzen dargestellten Lösung der Natriumsalze und fügt diese nach und nach in kleinen Antheilen zu einem Gemische von Zink und Salzsäure, welches kräftig Gas entwickelt.

Während der Operation Sorge man für gute Abkühlung. Wenn der Wasserstoff nicht mehr absorbirt wird, die Sulfonsäuren vollständig zu Sulphydraten reducirt sind, so destillirt man diese aus der sauren Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen ab. Reagirt die Flüssigkeit nicht sauer, so wird, namentlich bei Gegenwart von fein vertheiltem Zink, ein Theil der Sulphydrate in nicht flüchtige Zinkverbindungen übergeführt. Zur Isolirung des Paratoluolsulphydrats kann man auch noch einfacher das rohe, starre Reductionsprodukt mit dem etwa ungelösten Zink auf einem Filter sammeln, abwaschen und in etwas Salzsäure enthaltendem erwärmten Weingeist aufnehmen. Beim Erkalten krytallisirt reines Sulphydrat. Die Ausbeute ist fast eine quantitative.

422. R. Schiller und R. Otto: Erklärung der Entstehung von Benzol- und Paratoluoldisulfid bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäuren des Benzols resp. Toluols mittelst Zink und Schwefelsäure. — Einwirkung der Sulfonsäuren des Benzols und Toluols auf die Sulphydrate derselben. (Neue Bildungsweise des Benzol- und Paratoluoldisulfids.)

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

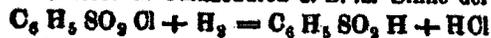
Sowohl Vogt, der zuerst das Benzolsulphydrat aus dem Chlorid der Benzolsulfonsäure mittelst Wasserstoff in statu nascendi reducirt,¹⁾ als auch andere Experimentatoren, welche das Sulphydrat auf dieselbe Weise darstellten, beobachteten, dass dabei stets Benzoldisulfid (C_6H_5), S_2 in mehr oder weniger grosser Menge auftritt, welches nach dem Abdestilliren des Sulphydrats wegen seiner geringen Flüchtigkeit in der Zinklösung zurückbleibt. Ebenso giebt Märker, dem wir die erste Kenntniss von Paratoluolsulphydrat verdanken,²⁾ an, dass bei der Darstellung desselben aus dem Chloranhydride der Sulfonsäure im Rückstande von der Destillation eine nicht unbedeutende Menge des sehr schwer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Paratoluoldisulfids bleibe.

Eine exacte Erklärung für die Bildung der Disulfide bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäure hat unseres Wissens noch

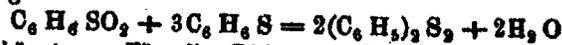
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1. c.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 75.

Niemand zu geben versucht. Vogt stellt die Vermuthung auf, dass das Benzolsulfonchlorid in Berührung mit Zink und Schwefelsäure zunächst in Benzoldisulfid übergehe und dass aus diesem erst das Sulfhydrat entstehe. Nach dieser Erklärung, welche das Disulfid für ein Zwischenprodukt hält, müssten sich, was unter den obwaltenden Verhältnissen (bei Gegenwart von Wasserstoff in statu nascendi) nur einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit haben dürfte, zwei C_6H_5S -Reste mit einander vereinigen. Es liegt auf der Hand, dass sich die Disulfide unmöglich in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft während der Destillation aus den Sulfhydraten bilden können, so gross auch ihr Vereinigungsstreben zum Sauerstoff sein mag, denn die Gefässe sind von Anfang bis zu Ende der Reaction mit Wasserstoff und zuletzt mit Wasserdampf gefüllt, sie müssen sich deshalb bei der Reaction selbst gebildet haben. Folgende Erwägungen und Thatsachen führten uns zu der Auffindung der Reaction, welcher die Disulfide ihre Entstehung verdanken. Wir nahmen an, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi die Chloranhydride der Sulfonsäuren zunächst in Sulfinensäuren z. B. im Sinne der Gleichung:



übergeführt und dann erst zu Sulfhydraten reducirt werden, wonach in einem gewissen Stadium der Reaction Sulfhydrate und Sulfinensäuren neben einander vorkommen müssen. Da nun die Sulfhydrate erwiesener Maassen eine ungemein grosse Neigung haben bei Gegenwart von Sauerstoff oder leicht Sauerstoff abgebenden Verbindungen in Disulfide überzugehen, die Sulfinensäuren aber unter den gegebenen Bedingungen die einzigen Körper sind, auf deren Kosten sie diese Neigung leicht befriedigen können, so lag die Vermuthung nahe, dass sich die Disulfide in Folge der gegenseitigen Einwirkung der Sulfhydrate auf die Sulfinensäuren — die unvollständigen Reductionsprodukte der Chloranhydride der Sulfonsäuren — etwa z. B. im Sinne der Gleichung:



bilden könnten. Für die Richtigkeit dieser Vermuthung sprach namentlich auch der Umstand, dass wir bei der Darstellung der Sulfhydrate nach der oben angegebenen Methode (aus den Natrium- oder Zinksalzen der Sulfinensäuren) unter gewissen Bedingungen die Bildung von viel grösseren Mengen von Disulfiden beobachteten, als bei der Darstellung der Sulfhydrate aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren nach der Vogt'schen Methode, ja dass unter Umständen in jenem Falle im wesentlichen nur Disulfide sich bildeten. Der Versuch hat die Richtigkeit unserer Voraussetzung bewiesen.

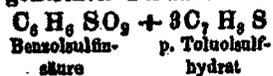
Erwärmt man ein Mol. Benzolsulfinensäure mit 3 Mol. Benzolsulfhydrat einige Zeit auf 100° , so vereinigen sich beide ganz glatt im Sinne der obigen Gleichung unter Abspaltung von Wasser zu

Benzoldisulfid. Noch leichter geht die Bildung dieser Verbindung aus Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure im geschlossenen Rohr bei 110° vor sich. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich sowohl die Benzolsulfinsäure als auch das Benzolsulfhydrat nach unserer Methode darstellen lassen, dürfte diese Darstellungsweise des Benzoldisulfids allen bislang bekannten entschieden vorzuziehen sein. Ebenso lässt sich ganz glatt das Paratoluoldisulfid aus Paratoluoldisulfinsäure, sowohl durch Erhitzen derselben im geschlossenen Rohr als auch unter gewöhnlichem Druck darstellen, nur bedarf es dazu einer etwas höheren Temperatur und etwas mehr Zeit.

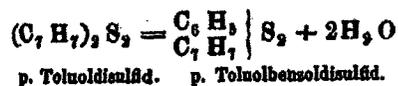
Das Auftreten von Disulfiden bei der Reduction der Sulfonsäurechloranhydride nach der Vogt'schen Methode liefert den indirecten Beweis dafür, dass dabei die Chloranhydride durch den Wasserstoff zunächst in Sulfinsäuren übergeführt werden.

Es liegt auf der Hand, dass die unter Umständen zwischen den Sulfhydraten und Sulfinsäuren stattfindende Reaction auch eine Methode involvirt, direct von den Sulfinsäuren zu den Disulfinsäuren zu gelangen. Lässt man auf die Zinksalze oder Natriumsalze der Sulfinsäuren Wasserstoff in statu nascendi bei erhöhter Temperatur einwirken, so erhält man wesentlich nur Disulfide, während bei gewöhnlicher Temperatur nur Sulfhydrate resultiren. Deshalb ist bei der oben empfohlenen Darstellung der Sulfhydrate aus den Zink- und Natriumsalzen der Sulfinsäuren Temperaturerhöhung zu vermeiden und erst dann die Destillation zu beginnen, wenn die Sulfinsäuren vollständig in Sulfhydrate umgewandelt sind.

Endlich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, dass begreiflicher Weise die Reaction zwischen Sulfhydraten und Sulfinsäuren auch die Darstellung gemischter Disulfide ermöglicht, z. B.



könnten geben



423. H. Backunz und E. Otto: Direkte Ueberführung der Nitrile in zusammengesetzte Aether.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. O. Scheibler.

Lässt man auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken, so werden sie leicht und glatt in zusammengesetzte Aether übergeführt. Noch leichter gelingt diese Ueber-

führung mittelst Schwefelsäure. Wir haben auf diese Weise aus Acetonitril, Essigsäureäthyläther, aus Propionitril, Propionsäureäthyläther und aus Benzonitril Benzoesäureäthyläther dargestellt¹⁾. Die näheren Bedingungen der Reaction werden wir an einem anderen Orte angeben.

424. H. Backunz und E. Otto: Ueber die Einwirkung von Basen auf die gechlorten Acetonitrile.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.

Die Einwirkung von Basen auf die Chlorsubstitute des Acetonitrils ist bis lang noch nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Beim Kochen von Monochloracetonitril mit Kalkmilch entsteht Glycolsäure, Dichloracetonitril wird unter denselben Bedingungen in Dichloressigsäure, Trichloracetonitril in Chloroform und Kohlensäure übergeführt²⁾. Beim Kochen mit Kalilauge resultiren aus Monochloracetonitril und Trichloracetonitril dieselben Zersetzungsprodukte wie beim Kochen mit Calciumhydroxyd, wogegen auf Trichloracetonitril Kaliumhydroxyd tiefer eingreifend reagirt. Wir werden demnächst über die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte, sowie über das Verhalten gechlorten Acetonitrile gegen Wasser, Silberoxyd und Ammoniak berichten.

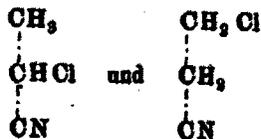
¹⁾ Die Nitrile waren aus der bekannten Fabrik von C. A. Kahlbaum in Berlin bezogen.

²⁾ Die gechlorten Nitrile wurden nach der Methode von Bischofinck (diese Berichte VI, 781) aus den entsprechenden Amidn mittelst Phosphorsäureanhydrid, die gechlorten Acetamide durch Zerlegung der Aethyläther der correspondirenden gechlorten Essigsäuren bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. P. Meyer (diese Ber. VIII, 1152) erhielt nach diesen Methoden aus Monochloressigsäure kein Amid. Aus der Lösung des Aethers in concentrirtem, wässrigen Ammoniak resultirten beim Eindampfen neben Chlorammonium nur Zersetzungsprodukte der Monochloressigsäure. Auch wir beobachteten die Bildung solcher dickflüssigen unkrySTALLISIRBAREN Zersetzungsprodukte, wenn wir die ammoniakalische Lösung des Aethers im Wasserbade eindampften, liessen wir dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Gefässen verdunsten, so krystallisirten sie bis auf den letzten Tropfen zu Amid.

425. H. Backunts und R. Otto: Ueber α -Monochlorpropionitril.
Mithellungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium
Carollum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von Propionitril sich ableitenden zwei isomeren Monochlorpropionitrile



α -Chlorpropionitril β -Chlorpropionitril

sind bis jetzt nicht bekannt. Durch Einwirkung von Chlor auf Propionitril bilden sie sich nicht, es entstehen dabei vielmehr nur 2 isomere Dichlorpropionitrile und (in Folge einer sekundären Zersetzung) das Amid einer Dichlorpropionsäure, wie der Eine von uns früher nachgewiesen hat¹⁾. Behufs der Darstellung der Monochlorpropionitrile muss man von den entsprechenden Chlorpropionsäuren ausgehen

α -Monochlorpropionamid.

Aus dem durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf 2 Mol. milchsaures Calcium sich bildenden Lactylchlorid (α -Chlorpropionylchlorür) wurde in bekannter Weise bei 146° siedender α -Monochlorpropionsäureäthyläther dargestellt²⁾ und dieser durch Behandeln mit Ammoniak in α -Monochlorpropionamid übergeführt. Der Aether löst sich leicht beim Schütteln im concentrirtem, wässrigen Ammoniak auf, beim freiwilligen Verdunsten der entstandenen Lösung hinterbleibt das Amid in Form gelblich weisser Krystallblättchen³⁾. In reinem Zustande bildet dasselbe glänzende, weisse Schüppchen, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nur schwer in Benzol und Petroleumäther auflösen und bei 80° schmelzen.

α -Monochlorpropionitril.

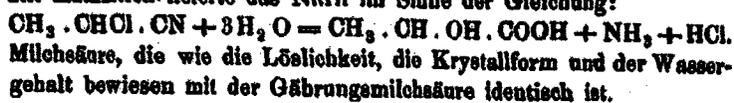
Dasselbe entsteht leicht und glatt beim Erhitzen gleicher Mol. α -Chlorpropionamid und Phosphorsäureanhydrid. Nach der Rectification über Kaliumcarbonat bildet es eine farblose, die Augen zu Thränen reizende und bei 121 – 122° unter geringer Abspaltung von Salzsäure siedende Flüssigkeit. Beim Schütteln mit concentrirtem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 195.

²⁾ Vergl. Buchanan Ann. Chem. Pharm. 148, 169.

³⁾ Beschleunigt man die Verdunstung durch Erwärmen, so werden braune, nicht krystallisirbare, zähe Produkte erhalten, aus denen sich nur Spuren von Amid ausziehen lassen.

Ammoniak in der Kälte, schneller beim Erwärmen wird es rückwärts in Amid, beim Erhitzen mit Salzsäure enthaltendem Weingeist oder mit einem Gemenge von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Chlorammonium resp. schwefelsaurem Ammon leicht in α -Chlorpropionsäureäther übergeführt. Beim Kochen mit Kalkmilch liefert das Nitril im Sinne der Gleichung:



Ueber α -Chlorpropionitril, mit dessen Untersuchung wir bereits beschäftigt sind, hoffen wir demnächst Mittheilungen machen zu können.

426. H. Backunts und R. Otto: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitrils.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Das von dem Einen von uns aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor erhaltene und beschriebene¹⁾ flüssige, bei 103—107° siedende Dichlorpropionitril entspricht nach den von uns bis jetzt angestellten Versuchen der Dichlorpropionsäure: $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$, deren Athyläther Klimenko²⁾ aus dem durch Einwirkung von OCl_2 auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt und beschrieben hat. Bei Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure, bei Gegenwart von Weingeist gibt es einen Aether $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{Cl}$, ($\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O}$), der die Eigenschaften des von Klimenko erhaltenen Aethers besitzt, angenehm ätherisch riecht, im Wasser sich nicht löst, bei 158° siedet und durch wässriges Ammoniak in bei 115—116° schmelzendes Amid³⁾ übergeführt wird. Dieses Amid liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid das reine bei 105° siedende Dichlorpropionitril $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$. Nach Klimenko siedet der Aether bei 160° und liegt der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Amids bei 116°. Concentrirte Salzsäure, sowie mit wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure, führen das Nitril in kurzer Zeit beim Erwärmen in Dichlorpropionsäure über. Die Säure ist eine farblose, bei 190—195° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruche, in

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte III, 465; IV, 477.

³⁾ Dieses ist identisch mit dem bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril (als Nebenprodukte) sich bildenden Amide.

Wasser und Weingeist leicht löslich, in concentrirter Salzsäure unlöslich. Die Analyse derselben ergab: C = 25,04 pCt., H = 3,1 pCt., Cl = 49,27 pCt. Die Formel $C_3H_4Cl_2O_2$ verlangt 25,3 pCt. C., 2,8 pCt. H und 49,3 pCt. Cl.

Weitere Mittheilungen über die Säure behalten wir uns vor. Wir beabsichtigen auch das feste, bei der Chlorirung des Propionitrils entstehende, mit dem flüssigen isomere oder wahrscheinlicher polymere Dichlorpropionitril in den Kreis der Untersuchung heranzuziehen, und sind damit beschäftigt aus dem von Werigo und Werner¹⁾ bei Zersetzung des Chloranhydrids der Glycerinsäure durch Alkohol erhaltenen Dichlorpropionsäureäther, der bekanntlich dem von Henry durch Oxydation von Allylalkoholchlorid ($CH_2ClCHClCH_2OH$, dem Produkte der Vereinigung des Allylalkohols mit unterchloriger Säure) und dem hiermit identischen Dichlorhydrin²⁾ dargestellten Dichlorpropionsäure $CH_2ClCHClCOOH$ entspricht, das correspondirende Nitril $CH_2ClCHClCN$ darzustellen und näher zu untersuchen.

Wir erwähnen noch, dass es uns selbst bei Gegenwart von Jod und Molybdänchlorid³⁾ nicht gelungen ist, in dem Propionitril mehr als 2 Atome H durch Chlor zu substituieren.

427. G. Backunts: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acetonitril.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die Einwirkung von Chlor auf Acetonitril ist bis jetzt noch nicht studirt worden. Engler⁴⁾ hat auf das Nitril Brom einwirken lassen und dabei gefunden, dass dieses ein Additionsprodukt $C_2H_3NBr_2$ erzeugt, welches er als bromwasserstoffsäures Monobromacetonitril auffasst. Die analoge Verbindung stellte er aus Brom und Propionitril dar. Bei der Verschiedenheit des Verhaltens des Propionitrils gegen Chlor schien es mir interessant genug, auch die Einwirkung des Chlors auf Acetonitril kennen zu lernen. Chlor wirkt weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf das Nitril ein, wohl aber bei Gegenwart von Jod, doch ist auch dann die Reaction eine sehr träge. Nach 5tägigem Einleiten von Chlor wurde fractionirt, wobei der grösste Theil zwischen 80 und 90° überging. Dieses Destillat enthielt neben viel unveränder-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 163.

²⁾ Diese Ber. VII, 409.

³⁾ vgl. Aronheim, Ueber die Chlorirung von Kohlenwasserstoffen mit Molybdänpentachlorid, diese Ber. VIII, 1400.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 138. 137, 142. 65.

tem Acetonitril Trichloracetonitril, was aus der Bildung von Chloroform bei der Zersetzung mit Kalilauge geschlossen werden konnte. Da die Siedepunkte des Acetonitrils und Trichloracetonitrils nahe bei einander liegen (ersteres siedet bei 82° ¹⁾, letzteres bei $83-84^{\circ}$ ²⁾), so wurde von einer Trennung durch fractionirte Destillation abstrahirt.

Ich setze diese Versuche fort und beabsichtige auch, auf Benzonitril Chlor einwirken zu lassen.

428. C. Pauly: Ueber Benzoldisulfinsäure.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; vorlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Den Disulfonsäuren entsprechende Disulfinsäuren sind noch nicht bekannt. Zur Ausfüllung dieser Lücke habe ich die Disulfinsäure des Benzols darzustellen versucht. Das bei 68° schmelzende, der Metadisulfobenzolsäure entsprechende ³⁾ Chlorür $C_6H_4 \begin{cases} SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{cases}$ wurde unter

Wasser mit Zinkstaub behandelt ⁴⁾, das Reactionsprodukt mit Kaliumcarbonat zerlegt, die Lösung des Kaliumsalses concentrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, wobei sich zwischen diesem und der Salzlösung eine leicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether lösliche, ölförmige Säure abschied, deren Bariumsalz dem benzoldisulfinsäurem Barium $C_6H_4(SO_2)_2Ba$ entsprach. (Berechnet 40.2 pCt., gefunden 40.0 pCt. Ba.)

Die wässrige Lösung derselben verhält sich gegen Lakmuspapier wie eine Lösung der Benzolsulfinsäure, anfangs röthet sie es, dann bleicht sie es. An der Luft scheint die Disulfinsäure schnell verändert zu werden und dabei Körper zu geben, welche in Wasser und auch in wässerigen Alkalien unlöslich sind. Ich behalte mir ein eingehendes Studium der Säuren vor.

4.9. E. Salkowski: Phenolbildende Substanz im Menschenharn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. October.)

Vor drei Monaten hatte ich Gelegenheit, einen Harn von einem Fall von Bauchfellentzündung zu untersuchen, der während des Lebens die Erscheinungen des Darmverschlusses darbot. Bei Anstellung der

¹⁾ Nach A. Gautier, Bulletin de la société chimique de Paris T. IX, 2.

²⁾ Nach Bisschopinck l. c.

³⁾ Vergl. u. a. Barth u. Senhofer, diese Ber. VIII, S. 1477 und Drebbs ebendas. IX, S. 550.

⁴⁾ Vergl. diese Mittheilungen S. 1584.

Indicanreaction an diesem Harn mit Salzsäure und Chlorkalk fiel mir ein eigenthümlicher Geruch auf, der an Chlorphenol erinnerte. Daraufhin destillirte ich eine Quantität Harn nach Zusatz von Salzsäure und erhielt im Destillat durch Bromwasser eine reichliche Fällung. 200 Cc. Harn gaben 0.0395 Bromfällung. Seitdem habe ich noch in drei weiteren Fällen — und zwar an 8 Tagen — die Gegenwart erheblicher Quantitäten Phenol im Harn, bei reichem Indicangehalt, constatiren können. Das Destillat des mit Salzsäure angesäuerten Harnes gab häufig direct mit Eisenchlorid schwache Blaufärbung. Die quantitativen Bestimmungen führten zu folgenden Mengen Bromfällung für 200 Cc. Harn: 0.2785 — 0.0485 — 0.1985 — 0.226 — 0.3115. Im Maximum also pro Liter 1.5575 Gr., während nach J. Mank¹⁾ bei gemischter Nahrung der Gehalt im Normalzustand nur etwa 0.004 Gr. beträgt.

Unter pathologischen Verhältnissen findet sich also phenolbildende Substanz im Harn des Menschen in erheblicher Menge und der hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indicangehalt. Ganz besonders schlagend zeigen dieses Verhältniss die Fälle, in denen im Verlauf der Krankheit der Indicangehalt auf ein Minimum sinkt. Es sind dann auch nur Spuren von Phenol zu erhalten.

Der Harn giebt, direct destillirt oder mit Essigsäure, kein Phenol, sondern nur nach dem Ansäuern mit Salzsäure.

E. Baumann hat als die phenolbildende Substanz des Pferdeharns Phenylschwefelsäure entdeckt; ob es sich auch in diesem Fall darum handelt, ist noch nicht sicher zu sagen. Allerdings zeigt sich die durch Behandlung des Harns mit Salzsäure erhaltene Schwefelsäure erheblich vermehrt: Das Verhältniss derselben zur präformirten Schwefelsäure betrug in einem Fall 1 : 5.3, in einem zweiten 1 : 3.5, während für die Norm sich aus den Zahlen von Baumann²⁾ 1 : 22.8 berechnet, doch kommt hierbei wahrscheinlich der hohe Indicangehalt mit in Betracht.

Was den Zusammenhang der beiden Substanzen betrifft, so sind mehrere Möglichkeiten vorhanden, die noch experimentell geprüft werden sollen. Erwähnen will ich jetzt nur, dass auch nach Einspritzung von Indol der Phenolgehalt parallel dem Indicangehalt ansteigen scheint. Der vorher fast indican- und phenolfreie Harn eines Kaninchens (Kartoffelfütterung) lieferte nach Indoleinspritzung 0.163 Bromfällung pro Tag; Indican und Phenol verschwanden wiederum bis auf Spuren als die Indoleinspritzungen unterlassen wurden.

Ich bemerke noch ausdrücklich, dass ich nicht behaupten will,

¹⁾ Pflüg. Arch. Bd. XII. p. 144.

²⁾ Pflüg. Arch. Bd. XII. p. 285, u. ff.

dass die Bromfällung ausschliesslich Phenol enthält — eine vollständige Analyse des Niederschlages habe ich noch nicht gemacht. Die Brombestimmung ergab in 0.3110 Niederschlag 0.5235 Ag Br = 71.6 pCt. Br (erfordert 72.5).

Nach den Arbeiten von Baumann wäre jetzt noch an die Gegenwart von Bronzocatechin in indicanreichem Harn zu denken: Hierüber kann ich zur Zeit noch nichts aussagen.

Berlin, den 25. October 1876.

Laboratorium d. pathol. Instit.

430. Jul. Philipp: Bemerkung.

(Eingegangen am 30. October.)

In der die Resultate meiner Versuche über Ultramarin enthaltenen, vorläufigen Mittheilung (Heft 13) habe ich neben einer grösseren Anzahl von Reactionen, welche der Ansicht zur Stütze dienen, dass das grüne Ultramarin sich vom blauen nur durch einen geringen Gehalt an Schwefelnatrium unterscheidet, auch erwähnt, dass sich, dem entsprechend, durch Schmelzen von blauem Ultramarin mit Natriumsulfat und Kohle grünes Ultramarin bildet. Hr. Arth. Lehmann bemerkt in Heft 15, dass diese letztere Reaction von ihm gefunden sei. Ich benutze diese Gelegenheit, um nachträglich zu constatiren, dass in der That von Hrn. Lehmann, welcher im Beginn meiner Versuche dieselben mit Interesse verfolgt und mich bei den qualitativen Vorarbeiten eine Zeit lang unterstützt hat, diese Reaction zuerst ausgeführt worden ist. Es mag demselben daher sein Anrecht auf die Auffindung und weitere Untersuchung derselben gewahrt bleiben. Mündlichen Mittheilungen des Hrn. Reinh. Hoffmann zufolge wird übrigens schon seit längerer Zeit im Grossen Grün aus Abfällen des „Blau auf ähnliche Weise dargestellt.

Die im weiteren Verfolg der Bemerkung des Hrn. Lehmann erwähnte Methode der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues durch successive Behandlung mit Lösungen von Zinksulfat, Jod und Kalilauge verdankt ihre Entstehung meiner früheren Vermuthung, dass die Blaufärbung des grünen Ultramarins durch Zinkvitriol lediglich durch die Umwandlung des dem grünen Ultramarin anhaftenden Schwefelnatriums in Schwefelsink veranlasst werde und dass letzteres, dem entstandenen blauen Ultramarin beigement, sich durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodlösung und Kalilauge (zur Lösung des durch Jod ausgeschiedenen Schwefels) entfernen lasse. In dieser Form ist jedoch die Methode nicht von mir publicirt worden, da ich später erkannte, dass die Zinksulfatlösung neben der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues noch eine tiefer gehende Einwir-

kung auf letzteres ausübt. Ich habe hierüber bereits einige vorläufige Andeutungen in der oben erwähnten Mittheilung, sowie in der ausführlichen Abhandlung gemacht und bin augenblicklich noch mit der genaueren Untersuchung des Verhaltens des Ultramarins gegen die Lösung des Zinkvitriols und anderer Metallsalze beschäftigt. Ich werde nicht verfehlen, nach Beendigung der bei der eigenartigen Natur des Ultramarins immerhin etwas langwierigen Versuche, über die erhaltenen Resultate Bericht zu erstatten.

Correspondenzen.

431. F. Wreden: Die V. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau ^{31. Aug.} — ^{9.} Sept. 1876.
_{12. Sept. 21.}

Die diesjährige Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte hatte ihren Sitz in Warschau. Sie zeichnete sich durch eine grosse Anzahl sowohl von Mitgliedern als auch von interessanten in den zehn Sectionen gehaltenen wissenschaftlichen Vorträgen aus. Ich erlaube mir über die Mittheilungen in der chemischen Section zu berichten.

Hr. Czechowicz sprach über den Einfluss, welchen die Natur der elektrischen Stromquelle auf das Aussehen von Gasspectren ausübt. Aus beigebrachten Zeichnungen war zu ersehen, dass in den Spectren Cl, CO, SiF₄ nicht nur die Anzahl, sondern auch die relative Stellung und das Aussehen der Spectrallinien variiren, je nachdem ein Inductionsapparat nach Runkörff oder eine Holz'sche Electricirmaschine in Anwendung kommt.

Hr. Bogdanoff (mitgetheilt von Hrn. P. Alexejeff) hat bei Einwirkung von SbCl₃ auf Azobenzol eine fast schwarze, amorphe Substanz von muschligem Bruch und Metallglanz erhalten, welche sich in heissem Wasser, leichter in Weingeist mit dunkelkirschrother Farbe löst, aber bis zur Zeit in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden konnte. Es dürfte in derselben ein aus mehreren Molekülen gebildetes Analogon von Ros- oder Violanilin vorliegen. Das erwartete Azophenylen wurde bei der Reaction nicht erhalten.

Hr. P. Alexejeff zeigt der Section schön krystallisirtes Atoluol von Barsiloffski vor. (S. d. B. VIII, 695.)

Hr. N. Bunge hat bei der Electrolyse von Ameisensäure in wässriger Lösung am — Pol Wasserstoff, am + Pol CO₂ mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff, jedenfalls aber ohne Wasserstoff er-

halten. Die Volume der Gase verhalten sich wie 2 : 2 : 1. Hr. Bunge nimmt daher an, dass die am + Pol frei werdende Gruppe CHO, sofort mit H₂O sich zu CH₂O, und freien Sauerstoff umsetzt, welcher den Electrolyten zu CO₂ und H₂O oxydirt, dass ein directer Zerfall der Gruppe CHO₂ in CO₂ und H₂ nicht stattfindet. Eine weitere Bestätigung eraterer Ansicht sieht Hr. Bunge in dem Umstande, dass CO₂ um so reichlicher auftritt, je mehr die Versuchsbedingungen Oxydationserscheinungen begünstigen; so bei Verminderung der Stromstärke, bei Vergrößerung der Electrodenfläche, bei wachsender Dichte des Electrolyten. Die angeführten Experimente bestätigen Hr. Bunge's Ansichten, welche er gelegentlich der Electrolyse von Oxalsäure schon entwickelt hat. (S. d. B. IX, 76.)

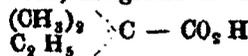
Hr. Boguski sprach über die beim Verlauf chemischer Reactionen wechselnde Zeitdauer. Dreiundfünfzig mit Marmor von Carrara und Salzsäure ausgeführte Experimente führen zu dem Schlusse, dass die in der Zeiteinheit entwickelten Kohlensäuremengen in directem Verhältnisse zur Concentration¹⁾ der Salzsäure stehen. Die beobachtete Regelmässigkeit findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

$$d(\text{CO}_2) = kydt$$

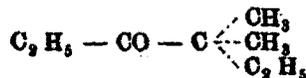
$$(\text{CO}_2) = \frac{44}{73} y_0 \left(1 - e^{-\frac{73}{44} kt} \right)$$

CO₂ bezeichnet die in der Zeit *t* entwickelte Kohlensäuremenge bei einer anfänglichen Concentration = *y*₀. *k* ist der Coefficient der Proportionalität (0,024—0,005 nach Bunge's Experimenten)

Hr. Lavrinovitch (mitgetheilt von Hr. Buttleroff) hat bei der Oxydation des aus Methylaethylketon dargestellten Pinacolin C₈ H₁₆ O (s. d. B. IX, 1312) Essigsäure und Dimethylaethyllessigsäure



erhalten. Folglich ist das erwähnte Pinacolin als Aethylamylketon



zu betrachten und unterliegt bei der Darstellung desselben aus Methylaethylketon eine von den Methylgruppen einer Umlagerung.

Hr. A. Wischnegradski hat gefunden, dass das Amyljodid aus käuflichem Amylen (Sdp. 25°) nur zum Theil durch Bleioxyd in der Kälte in einen tertiären Alkohol übergeführt wird; der unangegriffene Theil reagirt erst bei Siedhitze, wobei auch ein tertiärer Alkohol ge-

¹⁾ Die Concentration (*y*) oder die in der Volumeinheit der Lösung gelöste Gewichtsmenge wird berechnet nach der Formel:

$$y = D \frac{p}{100},$$

wo *D* die Dichte, *p* den Procentgehalt bezeichnen.

bildet wird. Auf Grund dieser Beobachtungen hält Hr. Wischnegradski das bei 25° siedende käufliche Amylen für ein Gemenge zweier isomerer Körper.

Zu demselben Schlusse ist Hr. F. Flavitsky auf Grund folgender Thatsachen gelangt. Bei Darstellung von Amylglycol aus käuflichem Amylen durch Verseifung des aus Amylenbromid und $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ erhaltenen Essigsäureäthers ist Hr. Flavitsky zu zwei Produkten, welche bei $175\text{--}180^{\circ}$ und $185\text{--}190^{\circ}$ sieden, gelangt; dagegen erhält man aus reinem Trimethyläthylen nur das bei 177° siedende Glycol von Wurtz. Hr. Flavitsky hält die zweite im käuflichen Amylen vorkommende Modification für symmetrisches Methyläthylen.

Derselbe Forscher hat nach Buttleroﬀ's Verfahren (s. d. B. VIII, 1688) durch Mischen von Amylen (Sdp. 25°) mit HNO_3 (2 Th. käuflicher Säure und 3 Th. Wasser) bei Zimmertemperatur Amylenhydrat erhalten.

Hr. Flavitsky hat sich überzeugt, dass wenn Amylen vom Siedepunkt 25° (nach Hrn. Flavitsky Isopropyläthylen) unter beständigem Abkühlen mit HJ gesättigt und das Produkt undestillirt (um jeglicher Veränderung, welche möglicher Weise bei erhöhter Temperatur stattfinden könnte, vorzubeugen) mit alkoholischem Aetzkali digerirt wird, man stets die bei 36° siedende Modification (Trimethyläthylen nach Hrn. Flavitsky) erhält. Der Uebergang der ersteren Modification in das bei 36° siedende Amylen findet folglich bei der Abspaltung von HJ statt.

Hr. A. Saytzeff berichtet über eine Reihe von Arbeiten, welche im Universitätslaboratorium zu Kasan ausgeführt worden sind.

1. Hr. M. Saytzeff hat das Diallylcarbinol weiter untersucht (s. d. B. VIII, 1682). Der Alkohol bildet sich, wie schon angeführt, beim Uebergiessen (unter starker Kühlung) von Zink mit einem Gemisch von 2 Mol. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ und 2 Mol. CHOOC_2H_5 und darauf folgendem Zusatz von Wasser. Bei der Destillation liefert das abgeschiedene Oel Diallyl, Diallylcarbinol und geringe Mengen eines hochsiedenden Productes. Diallylcarbinol (Sdp. corr. 151°) von charakteristischem aromatischem Geruche, verbindet sich mit Brom zu einem syrupösen Tetrabromür; mit Essigsäureanhydrid wird der Essigsäureaether (Sdp. corr. $169,5^{\circ}$) erhalten, welcher mit Brom zusammengebracht ein dickflüssiges Tetrabromür liefert, welches mit $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ sich zu dem consistenten Essigsäureaether eines fünfatomigen Alkohols umsetzt; beim Verseifen des Letzteren wird eine schwerflüchtige Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung dem Alkohol ohne ein H_2O entspricht. Das Chlorid des Diallylcarbinols, von terpeninartigem Geruch, siedet bei 144° unter geringer Zersetzung, wobei freie HCl auftritt; mit alkoholischem Aetzkali liefert es einen bei 115° unter theilweiser Polymerisation siedenden Kohlenwasserstoff C_7H_{10} , welcher

mit Brom ein unkrystallinisches Hexabromür liefert. Durch Chromsäuremischung wird Diallylcarbinol in erster Reihe zu Ameisensäure und CO_2 oxydirt.

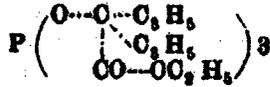
2. In Gemeinschaft mit Herrn J. Kanonnikoff hat Herr A. Saytzeff Diallylcarbinol bei Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von C_2H_2 , J , C , H_2 , J und $\text{CHO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhalten (s. d. B. VIII, 1682).

3. Die HH. A. und M. Saytzeff machen weitere Angaben über Allyldimethylcarbinol (s. d. B. IX, 77). Der Alkohol (Sdp. corr. $119,5^\circ$) liefert mit $1\text{H}_2\text{O}$ ein Hydrat, mit Brom ein bräunliches, flüssiges Dibromid, mit Essigsäureanhydrid den Essigsäureäther (Sdp. corr. $137,5^\circ$), welcher nach getrockneten Himbeeren und Allyldimethylcarbinol riecht und mit Brom ein Dibromid giebt. Bei Einwirkung von PCl_5 wird aus dem Alkohol das Chlorid erhalten, das durch alkoholische Kalilösung in einen bei circa 80° siedenden mit Diallyl isomeren Kohlenwasserstoff C_8H_{10} übergeführt wird; das Tetrabromid des Letzteren krystallisirt nicht. Je nach den Versuchsbedingungen treten als Oxydationsprodukte von Allyldimethylcarbinol Essigsäure, CO_2 und Aceton auf, oder Ameisensäure und Oxyvaleriansäure. Letztere ist mit keiner von den bisher bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung identisch. Sie liefert ein schwerlösliches, am Licht und in der Wärme beständiges monoclinoëdrisch krystallisirendes Silbersalz; das Kupfersalz stellt dünne, hexagonale Tafeln dar; das Bariumsals bildet radial büschelförmig gruppirte, prismatische Nadeln; das Calciumsals erhärtet im Exsiccator zu einer gummiartigen Masse, in welcher zuweilen Büschel aus radialgruppirten Prismen vorkommen; bei weiterem Aufbewahren im Exsiccator zerfallen die undurchsichtig gewordenen Krystalle in feine Prismen; die erste Form entspricht einem Salz mit $12\text{H}_2\text{O}$, die zweite einem wasserfreien Salz. Das Zinksals von wechselnder Zusammensetzung bildet leichtlösliche Prismen; das leichtlösliche Bleisals krystallisirt nicht; das syrupöse Natriumsals ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich, krystallisirt erst nach längerem Aufbewahren im Exsiccator.

4. Die HH. A. Saytzeff und W. Sorokin machen weitere Angaben über Diallylmethylcarbinol (s. d. B. IX, 277). Der Alkohol siedet bei $158,4^\circ$ (corr.), der Essigsäureäther bei $177,3^\circ$ (corr.), beide liefern unbeständige Tetrabromide, der erstere wird zu Essigsäure und CO_2 oxydirt.

5. Die HH. A. und M. Saytzeff haben Diallyloxalsäure weiter untersucht (s. d. B. IX, 77). Das Bleisals mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt monoclinoëdrisch, scheidet sich aus erwärmten Lösungen in Öeltropfen aus, schmilzt unter 100° und giebt nur schwer das Wasser ab. Das zerfließliche Natriumsals bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, das Ammoniakals feinfaserige Krystalle, die Ca-, Ba-, Zn-Salze

Häutchen aus feinen Nadeln. Als Hauptoxydationsprodukt der Säure tritt ein Harz nebst wenig CO_2 auf; mit Brom liefert sie ein Tetra-
bromid in Nadeln; das Diallylketon konnte nicht erhalten werden.
Bei Einwirkung von PCl_5 auf Diallyloxalsäureaether entweicht HCl ,
doch regenerirt das Produkt mit Wasser zusammengebracht Diallyl-
oxalsäure. Hr. M. Saytzeff ist der Ansicht, dass sich anfänglich
ein Phosphorigsäureaether bilde:



6) Allyljodid bereiten die HH. J. Kanonnikoff und M. Saytzeff
aus Glycerin, indem sowohl bei der Bereitung als auch beim Destilliren
der Produkte ein Strom CO_2 durch die Apparate geleitet wird, um
öfters vorkommenden Explosionen vorzubeugen. Essigsäureanhydrid
erhalten dieselben Forscher durch Einwirkung von Acetylchlorid auf
krystallisirte Essigsäure.

7) Zum Schluss weist Hr. A. Saytzeff darauf hin, dass die
Reaction zwischen Allyljodid und Zink einerseits, sowie Ameisensäure-
aether, oder Aceton, oder endlich Essigsäureaether andererseits, anders
verlaufe, als beim Zusammenbringen von Zink mit Ameisensäure-
aether und den Jodüren der Grenzalkohole. Weiter macht Herr
A. Saytzeff aufmerksam auf einige Regelmässigkeiten zwischen den
Siedepunkten der oben beschriebenen Alkohole und Essigsäureaether
sowohl unter einander, als auch im Vergleich zum Di- und Trimethyl-
carbinol und deren Essigsäureaethern. Von den chemischen Eigen-
schaften hebt er besonders hervor, dass das zur Charakteristik der
primären, secundären und tertiären fetten und aromatischen Alkohole
dienende Verhalten derselben bei der Oxydation an den ungesättigten
Alkoholen keine Bestätigung findet.

Hr. H. Fudakowski macht weitere Mittheilungen über die bei
Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Lactose erhaltenen
zwei Zuckerarten, welche er Lactoglucose und Galactose benenn-
(s. d. B. IX, 42 u. 278). Ausser den verschiedenen Schmelzpunkten
(70° und 115° — krystallisirt aus Weingeist) unterscheiden sie sich
in Folgendem: 1 Mol. Lactoglucose reducirt 5 Mol. Kupfervitriol, 1 Mol.
Galactose blos 4 Mol. Kupfervitriol. Galactose krystallisirt aus Alko-
hol (98 pCt.) ohne Krystallwassergehalt. Aus Lactoglucose erhält
man Glucon- und Zuckersäure, aus Gluconsäure Weinsäure; Galactose
liefert Schleimsäure.

Bei Verdauung von Leinsamenschleim mit künstlichem Magensaft
erhielt Hr. Fudakowski einen Zucker, welcher keine Schleimsäure
lieferte. In Uebereinstimmung mit Lixinger erhielt er eine Zuckerart
bei Verdauung von Arabinsäure aus rechtsdrehendem Gummi mit
künstlichem Magensaft; in diesen Experimenten findet der Einfluss

von Pepsin bei der Zuckerbildung im Organismus eine Bestätigung. Doch konnte Hr. Fudakowski im Widerspruch mit Lixinger keinen unmittelbaren Einfluss des Pancreasfermentes auf Gummi beobachten. Der Grund dieses Widerspruches ist in der ungenauen Untersuchungsweise ersteren Forschers zu suchen, da Hr. Fudakowski gefunden hat, dass beim Sieden das Seignettesalz der Fehling'schen Lösung ohne Zusatz Gummi in Zucker überführt.

Bei Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf eine neutrale Dulcitolösung hat Hr. Fudakowski einen Zucker erhalten, welcher optisch indifferent, in seinen reducirenden Eigenschaften sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ anschliesst.

Hr. W. Markownikoff berichtet über folgende im Universitätslaboratorium zu Moskau angeführte Untersuchungen.

1) Bezüglich der vier der Theorie nach möglichen Pyroweinsäuren (s. d. B. IX, 787) giebt Hr. Markownikoff an, dass die gewöhnliche Pyroweinsäure (Methylbernsteins.) bei der Destillation in ihr Anhydrid übergehe, die normale fast unzersetzt destillire, während Aethylmalonsäure und Dimethylmalonsäure unter CO_2 -Abspaltung in Buttersäure und Isobuttersäure übergehen. Bezüglich der Schmelzpunkte von Isomeren bemerkt Hr. Markownikoff, dass im Allgemeinen dieselben mit wachsender Zahl Seitanketten im Molekül steigen.

2) Hr. Markownikoff ist der Ansicht, dass die Mesaconsäure als polymere Citraconsäure anzusprechen sei.

3) Fri. J. Lermontoff hat bei Darstellung von Trimethylenbromid gefunden, dass bei 170° und Abwesenheit von Wasser Bromwasserstoffsäure von Allylbromid gebunden wird, wobei hauptsächlich das normale Bromid entsteht, welches sich unter den von Köser angegebenen Bedingungen nicht bildet.

4) Hr. Th. Müller hat bei Reduction von Dibromanthracin ein isomeres Dibromanthracen erhalten.

5) Hr. A. Sabanejeff erhält das Dibromacetylen von Berthelot vollkommen rein, indem er Zink auf eine weingelartige Lösung von Tetrabromacetylen einwirken lässt. Das beobachtete Verfahren des Ersteren weicht von Berthelot's Angaben ab; nach Sabanejeff dürfte Berthelot ein Gemenge von Di- und Tetrabromid unter Händen gehabt haben.

6) Hr. Sabanejeff hat eine Verbindung von Acenitsäure mit HBr dargestellt, aus welcher bei Einwirkung von Silberoxyd eine dem Anschein nach isomere Citronensäure entsteht.

7) Hr. F. Linderos hat die Gegenwart von Acouits. in den Blättern von *Adonis vernalis* nachgewiesen.

8) Hr. Markownikoff hat in dem Harn eines zweiten Diabetikers (S. d. B. VIII., 1683) Aceton und Alkohol in verhältnissmässig

grösseren Mengen nachgewiesen. Nach ihm bildet sich Aceton im kranken Organismus in Folge eines besonderen Gährungsprocesses.

Hr. Hemilian berichtet über einen neuen Kohlenwasserstoff aus den höchst siedenden Fractionen von amerikanischem Petroleum. Derselbe („Petrocen“) krystallisiert aus siedendem Benzol in glänzenden gelben Blättchen, ist fast unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen. Die gefundene Zusammensetzung entspricht am Besten der Formel $C_{22}H_{22}$. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure oxydiren ihn zu einem in den bekannten Lösungsmitteln unlöslichen braunen Pulver, welches unter Zersetzung sublimirt; concentrirte HNO_3 liefert Nitroderivate, Brom wirkt unter HBr -Entwickelung ein; in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Das Ba- so wie das Pb-Salz der gebildeten Sulfosäure sind in Wasser vollkommen unlöslich. Keine von den bisher untersuchten Reactionen hat zu krystallinischen Produkten geführt, so dass der Kohlenwasserstoff nicht vollkommen sicher als homogenes chemisches Individuum angesprochen werden kann.

Hr. Klimenko hat in Uebereinstimmung mit Erlenmeyer's Angaben aus Fleischäthylmilchsaurem Zink durch Zersetzen mit Alkohol nicht das schwierig krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz der Fleischmilchsäure von Wislicenus erhalten; doch hat er das erwähnte Salz aus gewöhnlichem milchsauren Zink vermittelt Alkohol dargestellt. Die Bildung dieses Salzes ist nach Klimenko durch eine Beimengung von Milchsäureanhydrid (welches unkrystallinische Salze liefert) bedingt, oder durch Mangel an der entsprechenden Wassermenge, welche zur Bildung eines krystallinischen Salzes von bestimmtem Krystallwassergehalt nöthig ist.

Hr. Klimenko hat Propylalkohol mit HNO_3 (nach Debus) oxydirt und dabei als Hauptprodukte Essigsäurepropyläther, CO_2 und Oxalsäure erhalten.

Hr. A. Orłowski berichtet über eine neue Säure $C_3H_3(CO_2H)_3$ („Aethenyltricarbonsäure“). Monobrombernsteinsäureäthyläther, eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch, liefert mit KCN einen öligen nach Zwiebeln riechenden Aether $C_3H_3(CN)(CO_2C_2H_5)_2$. Mit HCl wurde aus demselben die freie Säure abgeschieden und letztere durch alkoholische Kalilösung in der Wärme in die erwähnte Tricarbonsäure übergeführt.

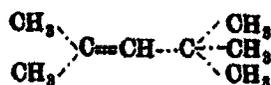
Hr. Orłowski stellt Mono- und Dibrombernsteinsäure dar, indem er Brom auf Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Wasser einwirken lässt.

Das bei Einwirkung von Brom auf wässrige Bernsteinsäure als Nebenprodukt auftretende Oel ($C_2H_3Br_2$ — nach Carius) hat Hr. Orłowski als ein Gemenge von $C_2HBr_3 + C_2H_2Br_2 + CHBr_3 + C_2H_2Br_4$ erkannt.

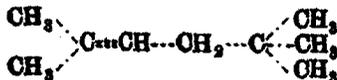
Aus $C_2H_5Br_2$ (Sdp. 185—186; aus $C_2H_4Br_2$ nach Tawildaroff dargestellt) hat Hr. Orłowski bei Einwirkung von $AgCN$ in zugeschmolzenen Röhren die Doppelverbindung $C_2H_5(ON)_2(AgCN)_2$ in in Alkohol löslichen, gelblichen Blättern erhalten; die ätherische Lösung setzt unter Zersetzung $AgON$ ab, die abgehobene Lösung hinterlässt nach Vertreiben des Aethers eine dickliche Masse, welche über H_2SO_4 krystallinisch erstarrt.

Hr. A. Buttleroff hat durch mehretündiges Erwärmen von Trimethylcarbinol und H_2SO_4 (mit 1 Th. H_2O verdünnt) auf 100° Diisobutylen als farblose, leicht bewegliche, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit (Sdp. 102.5°) erhalten. (S. d. B. VIII., 1683.)

Die H J-Verbindung liefert mit Ag_2O einen bei 146.5 — 147.5° siedenden Octylalkohol, von campherähnlichem, an Pentamethyläthol erinnerndem Geruch, welcher hartnäckig Wasser zurückhält (wahrscheinlich bildet sich ein schwerzersetzliches Hydrat); bei 20° erstarrt der Alkohol zu einer weissen, krystallinischen Masse. Mit CrO_3 und Metaphosphorsäure oxydirt liefern der Kohlenwasserstoff und der Alkohol identische Produkte: CO_2 , Aceton, Trimethylacessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{14}O_2$ und einen ketonartigen Körper $C_7H_{14}O$. Darauf gestützt giebt Hr. Buttleroff dem Diisobutylen folgende Strukturformel:



Dem Diämylen könnte nach Hrn. B. folgende analoge Formel zukommen:



Die Säure $C_8H_{14}O_2$ entsteht aus Diisobutylen entsprechend der Isobuttersäure beim Oxydiren von Trimethylcarbinol.

Die HH. A. Popoff und A. Fuchs haben bei Oxydation von Benzylisopropylketon Benzol- und Isobuttersäure erhalten.

Die HH. A. Popoff und Vassilieff haben die Identität von Helm's Oxyheptylsäure (S. d. B. VIII., 1166) mit der Säure von N. Ley (beide aus Bromheptylsäure siehe N. Ley¹⁾, „Ueber die Oxydation der secundären Alphaoxyssäuren.“ Warschau 1876.) nachgewiesen. Da nach Ley in letzterer Säure die Hydroxylgruppe zunächst der Carboxylgruppe steht, so nehmen Popoff und Vassilieff an, dass beim Bromiren von Heptylsäure bei 100° (Ley) sowohl, als auch bei 140 — 160° (Helms, Popoff und Vassilieff) das Bromatom zunächst der Carboxylgruppe in das Molekül eintritt.

¹⁾ In russischer Sprache.

Die HH. A. Popoff und Pavlevski haben Schröder's Monochlorvaleral in Isopropoxyessigsäure übergeführt. Sie nehmen daher an, dass in ersterem das Chloratom zunächst der COH-gruppe steht.

Hr. D. Payloff beschreibt gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von sinkorganischen Verbindungen auf Säurechloride (s. d. B. IX, 1311) die Oxyde: $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 189—191°) bei Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Zinkmethyl — und $C_{12}H_{22}O$ (Sdp. 217—219°) bei Einwirkung von Isovalerylchlorid auf Zinkmethyl erhalten. Sowohl letzere, als auch die früher (l. c.) beschriebenen Oxyde verbinden sich leicht mit Haloidwasserstoffsäuren.

Für Hrn. Garnitsch-Garnitzky macht Hr. D. Alexejeff die Mittheilung, dass bei Einwirkung von in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöstem Kohlenoxyd auf Anilin, Toluidin, Acetylen u. dgl. m. ziemlich beständige, krystallinische, wahrscheinlich zum Ammoniaktypus gehörige Körper entstehen, in welchen aller Wahrscheinlichkeit nach das Kupfer in demselben Zustande wie das Eisen in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen enthalten ist. Kohlenoxydfreie ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür geben zwar auch krystallinische Körper unter bedeutender Wärmeerzeugung, doch sind letztere unbeständig, oxydiren sich rasch an der Luft, was auf ihre Zugehörigkeit zum Oxydultypus hindeutet.

Hr. P. Alexejeff beschreibt einen Apparat, in welchem sich die Bildung von Acetylen aus Methan in Vorlesungen leicht demonstrieren lässt.

Die HH. J. Wreden und B. Znatovicz haben Naphtalin erhalten bei Ueberleiten von Isobutylbenzoldämpfen über erhitztes Bleioxyd bei Temperaturen, bei welchen Isobutylbenzol allein keiner Veränderung unterliegt. Dieses Experiment spricht zu Gunsten von Wreden's Naphtalinformel (s. d. B. IX, 590). Bezüglich der Darstellung von Isobutylbenzol haben Wreden und Znatovicz die verhältnissmäßig ergiebigste Ausbeute (circa $\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge) erzielt bei Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Brombenzol (150 Gr. in einer Operation) und Isobutyljodid in 1 Vol. Benzol. Erträglich ist die Ausbeute, jedoch geringer bei Ausschluss jeglicher Verdünnung; wenig ergiebig nach den Methoden von Riess (s. d. B. III, 779), Aronheim und Köhler (ibid. VIII, 509), sowie bei Einwirkung von Natrium auf ein unverdünntes Gemenge von Chlorbenzyl mit Isopropyljodid, oder von Brombenzyl und Isopropyljodid im gleichen Volum Aether gelöst. Reines Isobutylbenzol siedet, wie schon Radziszewski gefunden, bei 167° (s. d. B. IX, 260).

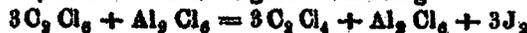
Dieselben Forscher berichten über Hexa- und Octohydronaphtalin, bei Einwirkung von HJ mit amorphem Phosphor (analog dem Decahydronaphtalin) auf Naphtalin erhalten. Dieselben stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, von petroleumartigem

Geruch, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiren. Letztere Eigenschaft ist wahrscheinlich durch die unsymmetrischen Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen des Benzolringes, in welchem noch unaufgelöste doppelte Bindung vorhanden ist, bedingt. So absorbirt Tetrahydroisoxylol wie die angeführten Kohlenwasserstoffe Sauerstoff, während Hexahydroisoxylol gleich dem Decahydronaphtalin sich an der Luft oder in Sauerstoff unverändert aufbewahren lässt. Mit Hinsnahme von Berthelot's Dihydronaphtalin gelangt man zur folgenden, vollständigen isologen Reihe von Hydronaphtalin-kohlenwasserstoffen:

$C_{10}H_{10}$	spec. Gew.	—	Sdp. 205°
$C_{10}H_{12}$	" "	0,995(0°)	" 201° (201°)
$C_{10}H_{14}$	" "	0,952(0°)	" 197° (195°)
$C_{10}H_{16}$	" "	0,910(0°)	" 187° (187°)
$C_{10}H_{18}$	" "	0,857(0°)	" 177° (177°)
$C_{10}H_{20}$	" "	0,802(0°)	" 155°

Berechnet man für die vier mittleren Glieder der Reihe die progressiv wachsenden Siedepunktdifferenzen nach $d = 4 + 2 \times n$, so erhält man mit den beobachteten fast zusammenfallende Werthe (in der Tabelle in Klammern). Aus den angeführten specifischen Gewichten ist zu ersehen, dass nach Hinzutritt von H_2 das spec. Gew. um circa 0,04—0,05 fällt.

Hr. G. Gustavson hat gefunden, dass Al_2J_6 selbst beim Erwärmen auf C_6Cl_6 und C_7Cl_8 nicht einwirkt. Mit C_7Cl_8 reagirt Al_2J_6 leicht, theilweise nach folgender Gleichung:



Ausserdem bildet sich eine amorphe, jodhaltige Kohlenstoffverbindung, welche wahrscheinlich einen von den höchst ungesättigten Jodkohlenstoffen oder ein Gemenge mehrerer derselben vorstellt.

Auf Trichlorhydrin ist die Einwirkung von Al_2J_6 eine energische; als beständige Produkte unter jeglichen Reactionsbedingungen werden Jod, Allyljodid und Al_2Cl_6 erhalten.

Bei Benzolkohlenwasserstoffen wird das Chlor nur in den Seitenketten leicht vermittelt Al_2J_6 durch Jod ersetzt.

Hr. N. Flavitzky deducirt aus der Formel der mechanischen Wärmetheorie die empirisch von Bourdin aufgestellte Formel $T = C\sqrt{\delta^3}$, in welcher die directe Proportionalität zwischen den absoluten Siedetemperaturen homologer Kohlenwasserstoffe sowie Aether und den Quadratwurzeln aus deren Dampfdichten, einen Ausdruck findet.

¹⁾ T — die absoluten Siedetemperaturen, δ — die Dichten ($H = 1$).

433. A. Henninger, aus Paris, 24. October 1876.

Akademie, Sitzung vom 18. September.

Hr. A. Guillemare schlägt vor, das zur Beleuchtung angewandte Harzöl durch mehrmalige Destillation mit verdünnter SodaLösung zu reinigen und beschreibt ferner einen Brenner für Harzöle.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat reines Gallium in etwas grösserer Menge bereitet und einige physiohe Constanten des Metalls genauer, als es früher geschehen konnte bestimmt. Das Gallium krystallisirt in Octaedern, deren Messungen noch nicht vollendet; im festen Zustande besitzt es eine bläulich weisse Farbe, während es in flüssiger Form vollkommen silberweiss und stark glänzend ist. Es schmilzt bei $30^{\circ}.15$, (Mittel von 6 Bestimmungen) und sein Schmelzpunkt wird durch Einwirkung etwas verdünnter Schwefelsäure bei $60-70^{\circ}$ nicht geändert.

Die Dichte bei 23° (bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur) beträgt im Mittel 5.935, welche Zahl mit der von Mendelejeff theoretisch berechneten (5.9) übereinstimmt.

In der Sitzung der Akademie vom 25. September beschreibt Hr. Lecoq de Boisbaudran ein neues und viel kürzeres Verfahren als das frühere, zur Gewinnung des Galliums; ich muss mich begnügen auf die Notiz zu verweisen.

Akademie, Sitzung vom 2. October.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bespricht einige Reactionen der reinen Galliumsalze.

Die mit Ammoniumacetat und freier Essigsäure versetzten Galliumsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt; enthält die Flüssigkeit Zinksalz, so reiss das niederfallende Schwefelzink Gallium mit nieder; bei hinreichender Zinkmenge bleiben nur Spuren von Gallium in Lösung. Auch das aus neutralen Zinksalzen mit starker Säure durch Schwefelwasserstoff präcipitirte Schwefelzink enthält bei Gegenwart von Galliumsalz beträchtliche Mengen desselben.

Schwefelammonium trübt die ammoniakalische Lösung der reinen Galliumsalze nicht; bei gleichzeitiger Gegenwart von Zinkverbindungen enthält das Schwefelzink Gallium, welches ihm durch überschüssiges Schwefelammonium nicht entzogen werden kann.

Bei fractionirter Präcipitation einer alkoholischen Zink-Galliumlösung durch Schwefelammonium, häuft sich das Gallium in den letzten Niederschlägen an, während umgekehrt bei fractionirter Fällung der neutralen oder schwachsauren Zink-Galliumlösung durch dasselbe Reagens, die ersten Niederschläge am reichsten an Gallium sind.

Akademie, Sitzung vom 9. October.

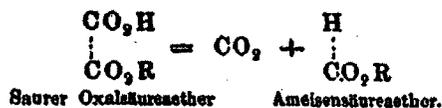
Hr. Berthelot hat vor einiger Zeit dargethan (diese Ber. IX, 1081), dass organische Stoffe, wie z. B. Dextrin, Filtrirpapier, unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladungen direct Stickstoff absorbiren; er hatte damals die Vermuthung ausgesprochen, dass die Pflanzen in ähnlicher Weise unter der Mitwirkung der atmosphärischen Electricität Stickstoff aus der Luft aufzunehmen vermögen.

Herr Berthelot hat nun durch neue Versuche diese Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, indem er zeigt, dass die schwachen Spannungen der atmosphärischen Electricität aller Tage in der That genügen, um die Stickstoffabsorption durch Dextrin oder Filtrirpapier zu bewirken. Was die Beschreibung des Apparates anbelangt, so verweise ich auf die Abhandlung; ich kann nur anführen, dass jeder Versuch etwas mehr als zwei Monate angedauert hat und dass die elektrische Spannung im Mittel $3\frac{1}{2}$ Daniel'sche Elemente (Maximum + 60 Elemente Daniel, Minimum - 180) betragen hat. Die Menge des fixirten Stickstoffs betrug bei den einzelnen Versuchen 1 oder mehrere Milligramme.

In zwei Versuchen hatten sich auf dem Papiere Schimmelflecken gebildet und gleichzeitig war die fixirte Stickstoffmenge bedeutend grösser, als in den übrigen Röhren, in denen sich keine Pflanzen entwickelt hatten.

Herr E. Peligot zeigt durch Versuche, dass die Borsäure und die Borate die Vegetation sehr beeinträchtigen, und dass bei verhältnissmässig geringer Dosis die Pflanzen bald absterben.

Die Herren A. Cahours und E. Demarcay haben die Einwirkung der Oxalsäure auf die verschiedenen Alkohole untersucht und gefunden, dass alle ein Gemenge von neutralem und saurem Oxalsäureaether liefern. Wird das Produkt der Destillation unterworfen, so geht der neutrale Aether unzersetzt über, während der saure Aether in Kohlensäure und den entsprechenden Ameisensäureaether zerfällt.



Die Menge des bei der Destillation gebildeten Ameisensäureaethers hängt von dem Verhältniss zwischen Alkohol und Oxalsäure ab; je grösser die Oxalsäuremenge, um so grösser die Menge des sauren Oxalsäureaethers, und folglich auch seines Zersetzungsproduktes, des Ameisensäureaethers.

Umgekehrt entsteht bei überschüssigem Alkohol der neutrale Oxalsäureaether in grösserer Proportion.

Aethylalkohol, normaler Propylalkohol, Gährungsbutylalkohol, Gährungsamylalkohol und Allylalkohol ergaben dieselben Resultate. Benzylalkohol lieferte ausschliesslich den neutralen Oxalsäurebenzyläther. Isopropylalkohol verhält sich im Allgemeinen wie die primären Alkohole nur geht die Aetherification bedeutend weniger leicht von statten. Dieser Umstand erlaubt den normalen Propylalkohol in einfacher Weise von dem secundären Propylalkohole zu trennen. Unterwirft man in der That ein Gemenge der beiden Alkohole mit trockener Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschliesslich der normale Propylalkohol aetherisirt und aus dem zwischen 209 und 211° übergehenden Propyloxalat kann durch Verseifen reiner normaler Alkohol abgeschieden werden. Die unter 200° destillirende Portion des Rohprodukts enthält nur sehr geringe Mengen Isopropyloxalat.

Die Herren Cahours und Demarcay setzen ihre Untersuchungen fort und sind damit beschäftigt, das Verhalten der tertiären Alkohole gegen Oxalsäure zu untersuchen.

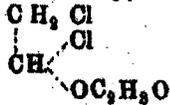
Die Herren P. Champion und H. Pellet schlagen vor, den Stickstoff der organischen Salpetersäureverbindungen (Nitroglycerin, Schiess-Baumwolle etc.) in der Art zu bestimmen, dass man sie bei Gegenwart von Ammoniumeisensulfat durch ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt und entweder das entwickelte Stickoxyd dem Volumen nach bestimmt, aber durch Titration mit Kaliumpermanganat die durch die Zerstörung der Salpetersäure gebildete Menge Eisenoxydsalz bestimmt und hieraus den Gehalt an Stickstoff berechnet.

Herr J. Coquillion hat die Explosionsfähigkeit der Gemenge von Sumpfgas und Luft von Neuem untersucht und gefunden, dass die Explosion zwischen viel weiteren Grenzen, als man gewöhnlich annimmt, stattfindet; auf 1 Vol. Sumpfgas kann die Luftmenge zwischen 6 und 16 Vol. schwanken.

Akademie, Sitzung vom 16. October.

Die Herren Tréve und Durassier zeigen, dass die Figuren, welche beim Anätzen der Metalle erscheinen, nicht immer mit der inneren Structur in Verbindung stehen, sondern in gewissen Fällen durch die Gasblasen, welche sich während der Reaction entwickeln, erzeugt werden. So zeigen Stäbe von Stahl, weichem Eisen, Zink und Kupfer, wenn man sie mit einem Gemenge verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure angreift, Längs- oder Querstreifen, je nach der Stellung, welche die Stäbe während der Einwirkung der Säure eingenommen hatten. Enthält das Bad keine Salpetersäure, so erscheinen immer die Längstreifen, welches auch die Stellung der Stäbe sein mag.

Die Herren J. Curie und A. Milliet haben die schon von V. Meyer und H. Hübner beschriebene Verbindung von Chloral und Chloracetyl mit Wasserstoff (Zink und Essigsäure) reducirt und ein Chloracetin des Monochloräthylidenglycols

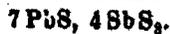


erhalten. Dasselbe bildet eine im Wasser unlösliche bei 146—148° siedende Flüssigkeit, welche bei weiterer Einwirkung von Zink Aldehyd liefert. Kali spaltet sie in Chlorwasserstoff, Essigsäure und eine Silbernitrat reducirende Substanz. Ueber Natriumacetat destillirt giebt sie einen in Wasser unlöslichen Körper, der ammoniakalische Silberlösung energisch reducirt. Wird das Chloracetin mit Wasser auf 100° erhitzt, so zerfällt es in Salzsäure, Essigsäure und einen braunen flockigen Körper.

Herr F. Pisani hat ein bei Arnsberg in einer Schwefelantimongrube aufgefundenen Mineral analysirt und als Schwefelantimonblei erkannt. Das Mineral enthält im Mittel:

Schwefel . . .	19,90
Antimon . . .	31,20
Blei	47,86
Zink	0,60
	<u>99,56</u>

Diese Zahlen entsprechen der Formel



Das Mineral von Arnsberg nähert sich daher dem Federerz (Heteromorphit).

In der Nummer des Bulletin de la Société chimique vom 5. September finde ich eine Notiz des Herrn Berthelot über die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte Kohlenwasserstoffe. In Folge der Arbeit des Herrn Wreden über die Hydrogenation des Toluols und Isoxylols, präcisirt Herr Berthelot von Neuem die Bedingungen, welche man erfüllen muss, um eine vollständige Hydrogenation zu erzielen:

- 1) Anwendung in der Kälte gesättigter Jodwasserstoffsäure (Dichte 2,0 oder höher).
- 2) 80—100 Theile Jodwasserstoff auf 1 Theil des aromatischen Kohlenwasserstoffs.
- 3) Eine Temperatur von 275—280° während 24 Stunden andauernd; man muss im Oelbade erhitzen, denn die Luftbäder erlauben nicht eine regelmässige Temperatur zu erlangen.
- 4) Die Anwendung amorphen Phosphors muss gänzlich verworfen werden, denn bei dem zur vollständigen Hydrogenation erforderlichen

Hitzegrad löst er sich schnell in Jodwasserstoff auf und erzeugt solche Mengen Gas, dass alle Röhren explodiren. Uebrigens ist die Bestimmung des freigemachten Jods, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der freigewordenen Wasserstoffmenge ein wichtiges Moment für die Beurtheilung der Reaction, denn sie erlaubt die Wasserstoffmenge, welche sich auf dem Kohlenwasserstoff fixirt hat, zu berechnen.

In der Nummer desselben Journals vom 5. October giebt Herr H. P e l l e t eine Reihe analytischer Notizen, auf die ich verweisen muss.

Preis-Ausschreiben der Liebig-Stiftung.

Umgestaltungen der Verkehrsverhältnisse und Veränderungen auf socialen Gebiete drängen die deutsche Landwirthschaft immer mehr dahin, den Schwerpunkt in die Verwerthung der Feldprodukte durch thierische Erzeugnisse zu legen, den Futterbau auszudehnen und den Ausfall an Fläche beim Körnerbau durch Steigerung der Erträge auszugleichen.

Für den Futterbau kommen vorzugsweise Wurzel- und Knollengewächse, Klee und kleeartige Pflanzen in Betracht.

Erstere sind ausserdem von hervorragender Bedeutung, weil sie den wichtigsten landwirthschaftlichen Nebengewerben: Zucker-, Alkohol- und Stärke-Fabrication die Rohstoffe liefern.

Die genannten Gewächse entziehen sämtlich dem Boden erhebliche Mengen von Kali. Ihr Gedeihen setzt einen gewissen Reichthum des Bodens an Kali voraus, und die deutsche Landwirthschaft muss sich demnach die Erhaltung und Herstellung eines solchen ernstlich angelegen sein lassen.

Während man früher, ausser durch Ankauf von kalireicher Holzasche nur auf indirectem Wege durch Vermittlung der Wiesen und durch Ankauf von Futter einen Ersatz, der namentlich in den Zuckerrübenwirthschaften bedeutenden Kaliausfuhr oder darüber hinaus eine Kalibereicherung des Bodens beschaffen konnte, stehen seit der bergmännischen Gewinnung von Kalisalzen in Stassfurt und anderwärts die Mittel dazu ausreichend zur Verfügung.

Die Anwendung der Stassfurter u. s. w. Salze sowohl im natürlichen Zustande als in den mannigfaltigen Formen, in denen sie von den betreffenden Fabriken in Handel gebracht werden, hat zu sehr abweichenden Resultaten geführt.

Bei der Moorcultur nach Rimpau'schem Verfahren und auf sauren Wiesen von unbestreitbarem Erfolge, hat sie sich unter gewöhnlichen Bodenverhältnissen vorwiegend als unwirksam, zuweilen sogar als schädlich erwiesen.

Die Ansichten über die Ursachen dieser Erscheinung gehen auseinander.

Von der einen Seite wird darauf hingewiesen, dass die frühere Bewirthschaftung nach den Principien der „rationellen“ Landwirthschaft den Boden in einem verhältnissmässig kalireichen aber phosphorsäurearmen Zustande zurückgelassen habe.

Man erklärt hieraus, dass die Düngung mit Phosphaten, namentlich Superphosphaten, im Gegensatz zu der Düngung mit Kalisalzen zur Zeit noch durchschlagend günstig wirkt, selbst noch in Wirthschaften mit bereits längerem Anbau von Zuckerrüben für Fabrikzwecke.

Von anderer Seite wird das allgemein Zutreffende dieser Erklärung auf Grund der sich mehrenden Klagen über Rüben- und Kleemüdigkeit des Ackers, über quantitativ und qualitativ ungenügende Kartoffelernten u. s. w. bestritten.

Es wird die Nothwendigkeit der Zufuhr von Kali neben der Zufuhr von Phosphorsäure betont und für die ungenügende Wirkung der Stassfurter u. s. w. Salze die für Düngungszwecke ungeeignete Form, in welcher das Kali darin vorkommt, geltend gemacht. Man verweist theils auf das Ergebniss von Vegetationsversuchen in künstlichen Medien, wonach die Art der Verbindung, in welcher das Kali den Pflanzen dargeboten wird, von wesentlichem Einflusse auf die Vegetation ist, theils auf die günstigen Erfolge der Düngung mit kalireicher Holzsaache gegenüber der Düngung mit Stassfurter u. s. w. Kalisalzen.

In Anbetracht der grossen Wichtigkeit einer exacten Beantwortung der die Kalidüngung betreffenden Frage hat das Curatorium der Liebig-Stiftung beschlossen, dieselbe zu dem Gegenstande einer Preisaufgabe zu machen.

Von den Preisbewerbern wird insbesondere verlangt:

- 1) Eine kritische Beleuchtung der bisherigen Untersuchungen und Versuche, mit Einschluss der Feldversuche, über die physiologische Leistung des Kali in der Pflanze und die Wirkung des Kalidüngers auf die Quantität und Qualität der Ernten.
- 2) Eine weitere Verfolgung der hieraus zu ziehenden Schlüsse auf dem Wege des Experimentes durch Versuche in typisch verschiedenen, ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit nach genau untersuchten und charakterisirten künstlichen wie natürlichen Bodenarten, — um zur Beantwortung namentlich der folgenden Fragen zu gelangen:

- a) In welchen Verbindungen und Gemischen und bei welcher Art der Anwendung wirkt das Kali je nach der Beschaffenheit und dem Feuchtigkeitszustande des Bodens günstig oder nachtheilig in quantitativer und qualitativer Hinsicht auf die Vegetation?
 - b) Bei welchen Gewichtsverhältnissen pro Hektar werden die günstigsten Wirkungen erzielt?
 - c) Wie gestaltet sich je nach den Bodenverhältnissen die Wirkung der verschiedenen natürlichen und künstlichen Staessfurter u. s. w. Kalisalze unter dem Einflusse einer vorhergehenden Mischung oder Behandlung mit anderen Stoffen oder einer gleichzeitigen Anwendung derselben (z. B. Kalk, Superphosphat, Chilisalpater, Mooreerde, Stallmist, Compost)?
 - d) Bedarf die fabrikmässige Verarbeitung der bergmännisch gewonnenen Kalisalze einer Reform und in welcher Richtung, um der Landwirthschaft geeigneten Kalidünger zur Verfügung zu stellen?
 - e) Durch welche Mittel lässt sich, ausser auf mechanischem Wege durch tiefes Unterpflügen eine Düngung des Untergrundes mit Kali erreichen?
In dem experimentellen Theile der Arbeit sind vorzugsweise Zuckerrüben, Kartoffeln und Klee zu berücksichtigen.
- 3) Eine klare und übersichtliche Zusammenstellung der Resultate und der für die landwirthschaftliche Praxis gewonnenen Anhaltspunkte.

Nach § 7 der Statuten der Liebig-Stiftung sind nur in deutscher Sprache abgefasste Preisarbeiten zulässig; die Verleihung des Preises dagegen ist an keine Nationalität gebunden.

Die Preisrichter werden seiner Zeit vom Curatorium der Liebig-Stiftung ernannt werden.

Die zur Preisvertheilung bestimmte Summe beträgt 3000 R.-M. Geht eine durchaus preiswürdige Arbeit ein, so wird die ganze Summe dem Verfasser zuerkannt und ausserdem noch die silberne Liebigs-Medaille verliehen. Anderenfalls sind Theilpreise, indess nicht unter 1000 R.-M., zulässig.

Der Einsendungstermin für die Arbeiten ist der 1. Juli 1880. Die Arbeiten müssen mit einem Motto versehen sein, welches gleichlautend auf dem versiegelten Umschlag des Schreibens stehen muss, in welchem der Name des Verfassers angegeben ist. Die Arbeiten sind an „das Curatorium der Liebig-Stiftung bei der kgl. bayerischen Akademie der Wissenschaften in München“ zu adressiren.

Das Eigenthumsrecht an den gekrönten Arbeiten verbleibt ihren Verfassern. Diese haben jedoch die Verpflichtung, binnen Jahresfrist, vom Tage der Rücksendung durch das Curatorium an, ihre Arbeit im Druck erscheinen zu lassen.

München, den 11. August 1876.

Das Curatorium der Liebig-Stiftung.

Berichtigungen.

Heft 15, Seite 1410, Zeile t v. u.	lies: „Smp. 119.5 — 120°“	statt „Smp. 90°“.
- - - 1848	11 v. o. lies: „das“	statt „dass“.
- - - -	12 v. u. hinter „Alkohol“	ist einzufügen „und etwas Buttersäure“.
- - - 1851	6 v. o. lies: „1862“	statt „1865“.
- - - 1852	19 v. u. lies: „Mengen von“	statt „mengen“.
- - - -	8 v. u. lies: „Alkohol“	statt „Zucker“.
- - - 1854	22 v. o. ist hinter „versetzte“	einzufügen: „und wo die Menge des vergohrenen Zuckers mit der Wassermenge stieg“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. November.

Sitzung vom 13. November 1876.

Vorsitzender: Hr. Liebermann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Professor Dr. H. Schiff, Laboratorio di Chimica, Turin,

Carl von Gazzarolli-Thurnlack, Assistent am Universitätslaboratorium zu Graz,

Adolf Hansen, Bonn (Poppelsdorf 64),

Georg Kalb, Chemiker der Zuckerfabrik Böblingen bei Stuttgart,

Carl Krafft, Cand. phil., Christiania.

Zu Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

C. Zörnig in Bensberg bei Cöln (durch J. Philipp und E. Sell),

Oscar Hartmann, Assistent am Schlosslaboratorium in Tübingen (durch G. Hüfner und E. Salkowsky),

Dr. Georg Fraude und Paul Friedländer, beide im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München (durch A. Baeyer und C. Liebermann),

Dr. Frederick Guthrie, Professor der Physik an der School of Mines London (durch A. W. Hofmann und R. Biedermann),

Ernst Hänsel (Firma Heinrich Hänsel), Fabrikant, Firma a. d. Elbe (durch E. Schering und C. Scheibler),

J. F. Eykman, Director des Chem. Laborat. in Yokohama (Japan) (durch dieselben),

Eugen Dietrich, Fabrikbesitzer in Helfenberg bei Dresden (durch dieselben),

Alexander Pagenstecher, Hubert J. Schmitz, G. C. Thomson, Adolf Isenbeck und Ernst Hintz, sämtlich im chemischen Institut von Strassburg (durch R. Fittig und H. Wichelhaus),

Oscar Ländgrebe, Oranienburgerstr. 64,

R. L. Barnes, Universitätslaboratorium,

W. L. Simpson, daselbst,

Paul G. W. Typke, daselbst,

Alonso L. Thomsen, Friedrichstr. 171,

Emil Helkenberg, Universitätslaborat.,

Hermann Hunnius, Ziegelstr. 19, III,

Wilh. Stackmann, Dorotheenstr. 94, III,

Dr. Boleslaw Dehmel, Linienstr. 123, I,

Berlin

(durch F. Tie-
mann und A.
Oppenheim),

- Max Hein, Fabrikbesitzer, Catharinenstr. 7, Breslau (durch M. Salsmann und G. Zierold),
- Dr. G. Krause in Cöthen und Dr. O. Förster in Berlin, Kalkscheunenstr. 3 (durch H. Wichelhaus und M. Salzmann),
- Dr. E. Rimbach, Apotheker in Jülich (durch B. Emde und F. Gaess),
- N. A. Bibano, Chemiker der Alizarinfabrik von Solowjew, in Kirschatsch, Gouvernement Wladimir, Russland (durch V. Meyer und R. Michler),
- J. Edmund Clark, B. Sc., 20 Boolhan, York
- L. P. Kinnicutt, Adr. Herrn Jonas Cahn, Bonn
- F. P. Treadwell, Universitätslaborator., Heidelberg
- Alfred Adair, Universitätslabor., Berlin
- Laureano Calderon y Arana, Professor an der Universität Santiago de Galicia in Spanien, z. Z. im Laboratorium des Collège de France, Paris (durch A. Arzruni und P. Groth),
- Dr. Heinrich Beckurts, Collegium Carolinum; Braunschweig (durch R. Otto und C. Pauly),
- Dr. Carl Portius, Lehrer an der landwirthschaftl. Anstalt in Hohenwestedt in Holstein (durch A. Geuther und F. Tiemann),
- G. Schacherl, Assistent am Universitätslaboratorium in Graz (durch L. von Pebal und A. Oppenheim),
- Dr. Max Gruber, Assistent am Chemischen Institut der Universität und Dr. Michael Kretschy, IX. Waisenhausgasse 8 in Wien (beide durch G. Goldschmidt und A. Oppenheim),
- H. J. H. Schreurs, Nieuwe Ryn, Holland (durch A. Franchimont und J. M. van Bemmelen),
- Dr. E. Schunck in Kersall near Manchester (durch A. W. Hofmann und H. Römer),
- Léonce Rommelaere, Prof. am Musée de l'Industrie, 44 Rue de Namur, Brüssel
- Albert Schlumberger, Fabrikbesitzer, 44 Rue du Billiard, (durch A. Oppenheim und F. Tiemann),
- Dr. Huldreich Hagenbeck, daselbst,
- Léon Erréra, 6 Rue Royale,
- Michael Pannes, Poppelsdorfer Allée, Bonn (durch O. Wallach und H. Klinger),

A. Max, 31 Rue des Petites Ecuries, Paris (durch F. Tiemann und A. Oppenheim),

G. de Laire, 9 Rue St. Sulpice, Paris (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann).

Hr. Biedermann zeigt an, dass eine mehrmonatliche Abwesenheit von Berlin ihn verhindert habe, die Anzeigen der eingelaufenen Bücher und die Titelübersichten vollständig und regelmässig zu veröffentlichen, dass er aber nach nunmehr erfolgter Rückkehr eine regelmässige Veröffentlichung dieser Anzeigen wieder aufnehmen werde.

Hr. Tiemann verliest das

Protocoll der am 5. November 1876 stattgehabten vierten Vorstandssitzung.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim, B. Salkowski, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Vogel und H. Wichelhaus.

- 1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung legt Hr. Tiemann die inzwischen an das Secretariat gelangten Gesuche u. s. w. vor; es wird darauf beschlossen:
 - a) Das durch Hrn. Martius übermittelte Anerbieten der in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika neu gegründeten chemischen Gesellschaft, die Publicationen der letzten gegen die Berichte einzutauschen, anzunehmen.
 - b) Das Gesuch des „akademischen Chemiker-Vereins zu Berlin“ um Gewährung eines Freixemplars der Berichte für das Jahr 1877 zu bewilligen.
 - c) Das Ansuchen der G. Schwetschke'schen Verlagsbuchhandlung zu Halle a. d. Saale um Austausch der Berichte gegen die Zeitschrift „Die Natur“ abzulehnen.
- 2) Eine Anfrage der Verlagsbuchhandlung, ob im Besitz der Gesellschaft befindliche Holzstöcke von in den Berichten abgedruckten Holzschnitten fremden Autoren leihweise oder käuflich zu überlassen sein, wird dahin entschieden, dass auf Kosten der betreffenden Autoren angefertigte Olichés der erwähnten Holzstöcke abgegeben werden können.
- 3) Hr. Tiemann theilt mit, dass von den HHrn. A. Bannow, C. Graebe, W. Haarmann, H. Herzfeld, A. W. Hofmann, G. Kraemer, W. Kubel, A. Oppenheim, K. Reimer, E. Schering und F. Tiemann rechtzeitig der Vorschlag eingebracht worden sei, für das Jahr 1877 Hrn. F. Wöhler in Göttingen zum Präsidenten und Hrn. A. Kekulé in Bonn zum Vice-Präsidenten der Gesellschaft zu erwählen.

Hr. Martius beanstandet die Wahl eines Ehrenmitglieds der Gesellschaft zum Präsidenten; die Majorität des Vorstandes spricht sich jedoch gegen die Ansicht des Hrn. Martius aus.

4) Hr. Martius beantragt:

a) Es möchte aus der Mitte des derzeitigen Vorstandes ein Comité erwählt werden, welches die nöthigen Vorschläge für eine passende Feier des sechsjährigen Stiftungstages der Gesellschaft zu machen hätte.

b) Es möchte der Vorstand in Erwägung ziehen, ob nicht die Herausgabe eines Festbandes der Berichte, welcher eine Reihe von Abhandlungen hervorragender Mitglieder enthalten sollte, zur Feier dieses Tages geeignet erschiene.

Die Schriftführer werden beauftragt, zunächst die Ansicht der auswärtigen Vorstandsmitglieder über diese Vorschläge einzuholen.

5) Hr. Liebermann lenkt die Aufmerksamkeit auf verschiedene Mängel, welche das Register des Jahrgangs 1875 zeigt. Zur Beseitigung derselben schlägt er vor, dem Redacteur eine grössere Summe als bisher für die Herstellung des Registers zu bewilligen. Dieser Vorschlag wird angenommen.

6) Der Vorsitzende bringt schliesslich die demnächst vorzunehmende Wahl eines Executiv-Comités für die Ausführung der Denkmale Liebig's in München und Giessen zur Sprache. Man einigt sich dahin, bei dem General-Comité die Ernennung eines aus 7 Personen bestehenden Executiv-Comités zu befürworten, von dessen Mitgliedern 2 von dem Münchener Local-Comité, 2 von dem Vorstande der Gesellschaft, 1 von dem Local-Comité in Giessen zu wählen sein würden. Die beiden noch übrigen Plätze würden durch Mitglieder des General-Comités zu besetzen sein, welche, sowohl keinem der Local-Comités angehörend, sich gleichwohl um die Förderung der erwähnten Angelegenheit in hervorragender Weise verdient gemacht hätten. Von Seiten des Vorstandes werden zu dem Ende die HHrn. H. v. Fehling in Stuttgart und A. Kekulé in Bonn in Vorschlag gebracht.

Der Präsident:

A. W. Hofmann.

Die Schriftführer:

A. Oppenheim. Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

433. C. Böttiger: Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Brenstraubensäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung (Seite 804 dieser Berichte) habe ich einiger Versuche Erwähnung gethan, welche von mir in der Absicht ausgeführt wurden, die ziemlich zweifelhafte, von mir entsprechend der Formel $\text{CH}_2 \text{--- CO --- COOH}$ aufgefasste Constitution der Brenstraubensäure sicherer zu begründen. Unter Anderm griff ich zum Studium der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, resp. Ameisensäure auch jene Säure. Im Falle die Addition von Blausäure bewerkstelligt werden konnte, war die Gewinnung einer isomeren Apfelsäure, Oxyäthylidenbernsteinsäure, zu erwarten oder aber, was ich damals gleichfalls erwähnte, ein durch Abspaltung von Kohlensäure entstandenes Zersetzungsprodukt dieser Säure, gewöhnliche Milchsäure. Die durch das eigenthümliche Verhalten der Brenstraubensäure ziemlich erschwerte Untersuchung liess mich bis jetzt nur Milchsäure gewinnen, was insofern bedauerlich ist, als die gewünschte Oxybernsteinsäure möglicher Weise ein Schlüssel geworden wäre, die Isomerieverhältnisse zwischen Malein- und Fumarsäure zu entscheiden.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft die gewonnenen Resultate vorzulegen.

Brenstraubensäure wurde mit überschüssiger, höchst concentrirter Blausäure und wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure gemischt und längere Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde unter Zufügen der nöthigen Menge concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade verseift. Die Umwandlung geht ausserordentlich langsam vor sich, so dass nach zweitägigem Erwärmen noch unzersetztes Cyanid vorhanden ist. Während dieses Vorganges entweicht Kohlensäure.

Ich habe es zweckmässig gefunden, das Cyanadditionsprodukt mittelst Aether der Flüssigkeit zu entziehen und für sich mit Salzsäure zu verseifen.

Für die Anwesenheit eines derartigen Produktes spricht Folgendes. Der ätherische Rückstand krystallisirt unter keinen Umständen, die wässrige Lösung desselben giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, entwickelt aber beim Kochen mit Alkalien unter tiefer gehender Zersetzung Ammoniak. In Folge des letzteren Verhaltens ist es mir wenigstens nicht gelungen einen ansprechenden Körper zu isoliren.

Nach beendigter Verseifung wurde die Flüssigkeit von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Die in Lösung gegangene Säure krystalli-

sirte nicht. Ich verwandelte einen Theil derselben in das Kalksalz. Dieses krystallirt aus der eingeeengten Lösung in zu Drusen aufgehäuften Nadelchen. Es löst sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwieriger. Die Analyse desselben ergab:

Gefunden.

Wasser 28.89 pCt. Ca 18.18 pCt.

Da sich aus diesen Zahlen sofort die Anwesenheit von milchsaurem Kalk ergab, derselbe verlangt:

$C_3H_5CaO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$; Wasser 29.22, Ca 18.35 pCt.

führte ich den Rest der Säure in das Zinksalz über. Dasselbe besass alle Eigenschaften des Zinklactates. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Gefunden: 18.19 pCt. H_2O , 26.92 pCt. Zn.

Die Theorie: $C_3H_5ZnO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$,

verlangt: 15.18 pCt. H_2O und 26.81 pCt. Zn.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Milchsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen worden war, diente zur Darstellung einer weiteren, überwiegenden Menge von milchsaurem Kalk.

Andere Produkte, auf welche irgend Gewicht zu legen wäre, sind nicht entstanden.

Doch will ich nicht verfehlen auf einige Substanzen aufmerksam zu machen, welche ich bei verschiedenen Operationen erhalten habe. Unter Andern ein in schönen Nadeln krystallisirendes Chlorcalciumdoppelsalz, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Beim Ausschütteln der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des Salzes mit Aether lässt sich Ameisensäure gewinnen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden: $H_2O = 38.64$ pCt., Ca = 28.87 pCt., Cl = 25.60 pCt.

Diese Werthe und die Eigenschaften des Salzes harmoniren am besten mit der Formel:



welche verlangt: $H_2O = 38.71$ pCt., Ca = 28.08 pCt., Cl = 24.91 pCt.

Die Formel $C_4H_4CaO_5 + CaCl_2 + 10H_2O$ fordert zwar ähnliche Werthe: 38.80 pCt. H_2O , 28.55 Ca und 25.09 pCt. Cl, doch widersprechen die Eigenschaften des Salzes dieser Zusammensetzung.

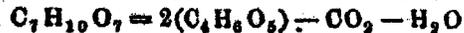
Bei einem andern Versuche wurde die Verseifung ebenfalls mit Salzsäure bewerkstelligt, das Reactionsprodukt indessen zur Zerstörung des Salmiaks lange Zeit auf dem Wasserbade mit Kalkmilch behandelt. Hierauf wurde filtrirt, das Filtrat zunächst mit Kohlensäure behandelt, von Neuem filtrirt, eingeeengt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag enthielt neben ameisensaurem Kalk ein anderes Salz, dessen Säure in Wasser, Alkohol und Aether nur ungemein wenig löslich ist. Die Säure entwickelt mit Alkalicarbonat stürmisch Kohlensäure und wird aus dieser Lösung von Salzsäure in grauen, kleinen Nadelchen

gefällt. Die Abscheidung der Säure erfolgt immer erst nach einiger Zeit. Die Säure enthält keinen Stickstoff, schmilzt noch nicht bei 250°, sublimirt mit Hinterlassung von Kohle, offenbar unter Zersetzung, da sich das Sublimat in Wasser sehr viel leichter löst als die Mutter-substanz. Ich habe diese Substanz nur in sehr kleinen Mengen erhalten und ihre Bildungsbedingungen noch nicht feststellen können. Ihr Bariumsalz löst sich in kaltem Wasser nur sehr spärlich, aus der heissen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in Form von Häuten aus.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen: (auf deren Richtigkeit ich indessen kein sonderliches Gewicht legen möchte)

C = 25.55 pCt., H = 2.44 pCt., Ba = 40.51 pCt.; H₂O = 13.84 pCt.

Diese Zahlen lassen für die Säure die Wahl zwischen den Formeln:



Weitere Versuche werden darüber Aufschluss ertheilen.

Diese Bildung der Milchsäure aus Brenstraubensäure, insonderheit des intermediären Blausäure-Additionsproduktes dürfte wohl die beste Stütze für die Formel:



sein, da eine directe Reduction zufolge des Mitgetheilten ausgeschlossen ist.

Ueber die Entstehung der Milchsäure lassen die Versuche die Wahl zwischen folgenden Annahmen.

1) Die Brenstraubensäure zerfällt zunächst in Aldehyd und Kohlen-säure. Ersterer verbindet sich mit der Blausäure zu $CH_2 \dots \begin{matrix} OH \\ CH \\ CN \end{matrix}$

und durch Verseifung dieser Substanz entsteht Milchsäure.

2) Die Brenstraubensäure addirt zunächst Blausäure und erzeugt:



Dieser Körper verliert direct Kohlensäure und die Sache liegt analog Fall I oder aber, er wird verseift und es entsteht thatsächlich Oxybernsteinsäure, welche in Folge der obwaltenden Bedingungen, durch Verlust von Kohlensäure, in Milchsäure übergeht.

Zusatz.

Ich habe weiter oben der Schwierigkeiten gedacht, welche gerade bei vorgenannten Versuchen in Folge der leichten Zersetzlichkeit der Brenstraubensäure zu überwinden waren. Einige Beispiele werden dies klar machen.

Versucht man den Aether der Brenstraubensäure darzustellen in der Art, dass man die Säure in absolutem Alkohol löst, diese Lösung mit Salzsäuregas absättigt und am Rückflusskühler erwärmt, so be-

obachtet man stürmische Entwicklung von Kohlensäure, massenhafte Erzeugung von Essigäther und in geringerem Grade die Bildung von Aethern höherer Säuren.

Lässt man brenntraubensauren Kalk monatelang an der Luft liegen, so verwandelt er sich in spröde, leicht zerreibliche, firnissartige Stücke, welche beim Behandeln mit Salzsäure stürmisch Kohlensäure entwickeln. Die vorhandene organische Säure ist keine Brenntraubensäure mehr. Das verwendete Kalksalz enthielt:

18.76 pCt. Ca, die Formel $C_3H_3CaO_3$ verlangt 18.69 pCt.

In Folge dieses eigenthümlichen Verhaltens der Brenntraubensäure gelangte ich übrigens zu einer Thatsache, welche geeignet sein dürfte, der früher von mir aufgestellten Condensationstheorie einen bedeutenden Grad von Wahrscheinlichkeit zu geben.

Als ich nämlich ein Gemenge von grossen Quantitäten Brenntraubensäure, absoluter Blausäure und Salzsäure direct auf dem Wasserbade verseifte, erfolgte ungemein heftige Reaction und gelang es mir dem Reactionsprodukt durch Ausschütteln mit Aether feste Säuren zu entziehen, bei deren Bildung die Blausäure keine Rolle spielt. Dieselben liessen sich durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Wasser in zwei Antheile zerlegen. Die leicht lösliche Säure wurde leicht rein erhalten und erwies sich zufolge ihres Schmelzpunktes, einer Analyse und sonstiger Eigenschaften identisch mit gewöhnlicher Brenzweinsäure. Die schwerer lösliche Säure (in heissem Wasser leichter löslich) erhielt ich nur in sehr kleiner Menge und in nicht ganz reinem Zustande. Sie schmilzt bei $201-208^\circ$, liess sich aber wahrscheinlich in Folge von Verunreinigung nicht unzersetzt sublimiren. Die Analyse ergab: C = 45.60 pCt., H = 5.28 pCt. Diese Werthe entsprechen annähernd den Formeln:

$C_5H_6O_4$ verlangt C = 46.06 pCt., H = 4.61 pCt.,

$C_5H_8O_4$ verlangt C = 45.45 pCt., H = 6.06 pCt.

Mir hat nun die Annahme, dass diese Säure Mesaconsäure und keine neue isomere Brenzweinsäure ist, die grösste Wahrscheinlichkeit, zudem die Theorie keine Rechenschaft von derselben geben könnte. Die mangelnde absolute Sicherheit bleibt noch beizubringen.

Sollte sich übrigens meine Vermuthung bestätigen, so wäre die Entstehung der Mesaconsäure aus einer Oxybrenzweinsäure¹⁾ durch Wasserverlust nicht undenkbar. Selbst für die Bildung der Uridinsäure hätte dieser Fall neues Interesse, denn:



Vorläufig habe ich mich mit dem Studium der Brenntraubensäurebildung aus Glycerinsäure beschäftigen zu müssen geglaubt.

Bonn, 2. November 1876.

¹⁾ Diese Berichte IX, 689.

434. A. Horstmann: Ueber ein Dissociationsproblem.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Ist die Dissociationsspannung eines festen Körpers, dessen Bestandtheile sämmtlich gasförmig sind (Salmiak, carbaminsaures Ammoniak) bei Gegenwart eines dieser Bestandtheile dieselbe wie im leeren Raum oder nicht?

Meine Dissociationstheorie beantwortet diese Frage wie folgt:

1) Die Dissociationsspannung ist in dem fraglichen Falle bei Gegenwart eines der Zersetzungsprodukte stets kleiner als im leeren Raume.

2) Die Verminderung der Dissociationsspannung nimmt zu, wenn der Druck des im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheiles wächst, nach Gesetzen, die sich in mathematischer Form angeben lassen.

3) Bei gleichem Druck bewirken die verschiedenen Bestandtheile dieselbe Spannkraftverminderung wenn das Molekül der Verbindung von jedem Bestandtheil gleichviel Moleküle enthält (Salmiak).

4) Wenn dagegen mehr Moleküle von dem einen Bestandtheil als von dem andern in die Verbindung eingehen (carbaminsaures Ammoniak), so ist der Einfluss der verschiedenen Bestandtheile ein verschiedener, und zwar in der Art, dass die Dissociationsspannung durch denjenigen Bestandtheil stärker herabgedrückt wird, von welchem die Verbindung mehr Moleküle enthält.

5) Die Dissociationsspannung wird bei allen Temperaturen durch denselben Bestandtheil in demselben Verhältniss vermindert, sobald der Druck des vorhandenen Ueberschusses zu der Dissociationsspannung im leeren Raum, welche der Versuchstemperatur entspricht, in demselben Verhältniss steht.

Ich habe diese Folgerungen an dem carbaminsauren Ammoniak, welches mit Rücksicht auf Punkt 4 besonderes Interesse bot, experimentell geprüft und bestätigt gefunden.

Meine Versuche wurden ohne künstliche Erwärmung angestellt bei Temperaturen zwischen 17 und 22°, bei welchen nach Naumann die Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniak im leeren Raum zwischen 50 und 70 Mm. beträgt.

Wenn der Druck eines Ueberschusses an Kohlensäure ungefähr das doppelte der entsprechenden Dissociationsspannung im leeren Raume betrug, war diese Spannung auf etwa 40pCt. herabgedrückt, und bei dem 6fachen Druck der Kohlensäure (bei etwa 400 Mm.) auf etwa 20pCt. des ursprünglichen Werthes.

Bei Gegenwart von Ammoniak war die Spannkraftverminderung noch beträchtlicher wie es nach der Theorie zu erwarten war, da

ein Molekül carbaminsaures Ammoniak sich aus 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. NH_3 zusammensetzt.

Die Dissociationsspannung war schon auf ca. 40pCt. des ursprünglichen Werthes gesunken, als der Druck des Ammoniaküberschusses noch nicht $\frac{1}{4}$ der entsprechenden Spannung im leeren Raum betrug; bei dem doppelten Druck war die Spannung nur noch 10pCt. und bei dem 6fachen nur noch 2—3pCt. des ursprünglichen Werthes (kaum 2Mm). Die gefundenen Zahlen, denen diese Beispiele entnommen sind, befriedigen mit genügender Annäherung die von der Theorie verlangten numerischen Beziehungen.

In differente Gase, wie z. B. atmosphärische Luft, bewirken keine merkliche Aenderung der Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks.

Die Details dieser Untersuchung habe ich in den Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins dahier niedergelegt.

Heidelberg, Oktober 1876.

435. Friedrich C. G. Müller: Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase; Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Das Eigengewicht der atmosphärischen Luft lässt sich auf folgende Weise ermitteln. Ein Halb-Literkolben wird mit einem sehr gut schliessenden Kautschukstöpsel versehen, durch dessen Bohrung ein in eine lange Spitze ausgezogenes Glasröhrchen geht. In demselben wird etwas Wasser so lange zum Sieden erhitzt, bis alle Luft ausgetrieben ist, und darauf die Spitze zugeschmolzen. Nunmehr wird der Kolben auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt und auf einer Wage mit Reiterverschiebung, welche noch ein Ctr. genau angiebt, ins Gleichgewicht gebracht. Schliesslich bricht man die angefeilte Spitze ab, legt das abgebrochene Stück auf die niedersinkende Schale und stellt das Gleichgewicht wieder her. Um die Temperaturcorrection zu sparen, kann man auch mit Eis abkühlen. Die Tension des Wasserdampfes ist dann ebenfalls zu vernachlässigen.

Durch eine kleine Abänderung des Versuches kann man im Kolben ein vollständiges Vacuum erzeugen. Man füllt ihn statt mit Wasser zu $\frac{1}{4}$ mit verdünnter Schwefelsäure und kocht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der Stöpsel mit dem Röhrchen muss dabei wegfallen, statt dessen zieht man den Hals des Kolbens aus.

Da etwaige Wasserdämpfe von der Schwefelsäure aufgenommen werden, und nach den bisher angestellten Versuchen concentrirte Schwefelsäure im Vacuum nicht verdampft, muss das auf die angegebene Weise hergestellte Vacuum selbst das Torricellische noch über-

treffen. Daraus ergibt sich, dass nach der besprochenen Methode das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft sich so scharf wird bestimmen lassen, wie nach irgend einer anderen.

Nachdem das Gewicht der Luft bekannt, bestimmt man das der übrigen Gase wie folgt. Man versieht eine Literflasche mit zweimal durchbohrten Kork, durch welchen ein Glasrohr eben hindurchtritt, ein anderes bis auf den Boden geht. Nachdem die Flasche tarirt, leitet man aus einem Gasometer etwa 2 Liter trockenes Wasserstoffgas durch die kurze Röhre. Der Gewichtsverlust von dem Gewicht eines Liters Luft subtrahirt, giebt das Gewicht des Wasserstoffs. Diese nöthigenfalls nach den Angaben des Lehrbuchs zu berichtigende Zahl bildet die Grundlage der folgenden Bestimmungen. Indem man weiter durch das lange Rohr 2 Liter eines anderen Gases zuleitet, ergibt sich aus der Gewichtszunahme, vermehrt um das Gewicht eines Liters Wasserstoff, das Gewicht von einem Liter des betreffenden Gases. Zweckmässig wird eine Reihe von Gasen hinter einander dem Versuche unterworfen. Etwa H, O, CO₂, Cl; dann braucht nur einmal die Temperaturcorrection berechnet zu werden.

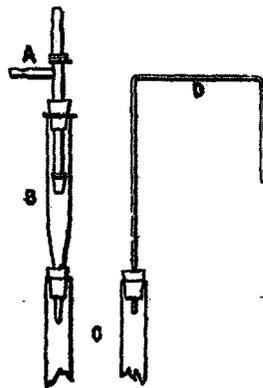
Vorstehende Versuche, die Erzeugung des Vacuums mittelst Schwefelsäure vielleicht ausgenommen, sind so einfach, dass gewiss viele Lehrer ebenfalls selbstständig darauf gekommen sind. Allgemein bekannt sind sie indessen nicht. Ein Versuch von so fundamentaler Wichtigkeit, wie die Ermittlung des Gewichtes der Luft, so einfach und verständlich, dass er in jeder Volksschule ausgeführt werden kann, sollte in Lehrbüchern der Physik und Chemie, zumal in jedem Schulbuche, aufgeführt sein; ich habe ihn aber bisher nicht gefunden.

436. Friedrich C. G. Müller: Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die gebräuchlichsten Vorlesungsapparate zur Wasserbildung, z. B. der Wöhler'sche, bezwecken eine Aufsammlung des bei der Verbrennung des Wasserstoffs an der Luft gebildeten Wassers. Auch diejenigen, bei denen man reines Sauerstoffgas in Anwendung bringt, sind zur Demonstration der quantitativen Verhältnisse nicht anwendbar. Der folgende, aus der Zeichnung fast ohne Erläuterung zu verstehende Apparat, wird dieser Anforderung gerecht. *A* ist ein Daniell'scher Knallgasbalm, welcher mittelst eines weichen Korks luftdicht in dem aus einem ausgezogenen Probirglas hergestellten Vorstosse *B* steckt. Letzterer steht mit dem einen Schenkel des U-förmigen Rohrs *C* in Verbindung, in dem zweiten Schenkel von *C* ist das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *D* mit Kork ebenfalls luftdicht eingesetzt.

Der Apparat kommt in einen ganz mit Kühlwasser gefüllten Cylinder zu stehen, auf dessen Rand der Hahnansatz und der horizontale Theil von *D* sich legen. Unter den freien Seitenkel von *D* stellt man einen Cylinder mit Wasser, in welches derselbe einige Ctm. eintaucht.



Denken wir uns den Versuch im Gange, so würde im Innern von *B* die Knallgasflamme brennen und das gebildete Wasser in *C* condensirt werden. Wenn das Zufließen beider Gase im richtigen Verhältniss stattfindet sieht man aus *D* kein Gas entweichen. Wegen der Veränderlichkeit des Druckes in den Gasometern ist aber eine beständige Regulirung des Gassufflusses erforderlich. Dies geschieht sehr leicht an dem mit einem laugen Hebel zu versehenen Hahn des Sauerstoffgasometers. Es erfordert nur wenig Uebung, um es dahin zu bringen, dass während der ganzen Versuchsdauer

fast keine Gasblase aus *D* entweicht. Es ist klar, dass dann alles gebildete Wasser im Apparat verdichtet wird, und dass eine Vergleichung der durch Messung oder Wägung bestimmten Wassermenge mit dem aus den Wasserstandszeigern der Gasometer ersichtlichen Gasverbrauch alle Gewichtsverhältnisse ins Licht setzt, und zwar mit wissenschaftlicher Genauigkeit. Um den Versuch in Gang zu setzen, nimmt man den Hahn vorher aus dem Vorstoss und bringt ihn erst nach der Entzündung der Flamme an seinen Ort. Will man das Auseinandernehmen vermeiden, so kann das Gas auch durch Inductionsfunken mittelst zweckmässig angebrachter Platinspitzen entzündet werden. Zum sicheren Gelingen des Versuchs ist erstens erforderlich, dass das Wasserstoffgas in das innere Rohr des Daniel'schen Hahns geleitet wird, zweitens, dass die Brennspitze des letzteren mit einer in der Zeichnung erkenntlichen Düse versehen ist. Diese Düse enthält eine Durchbohrung von 1 *Mm.* Weite, innerhalb deren die Verbrennung vor sich geht. Ich habe dieselbe aus Messing ziemlich stark anfertigen lassen, darf deshalb nur eine kleine Flamme benutzen — etwa 8 Gr. Wasser in 10 Minuten —, sonst würde eine Abschmelzung zu befürchten sein. Wäre sie aus Platin hergestellt, so würde sich gewiss die vierfache Wassermenge bilden lassen. Ohne die Düse und ohne die Einleitung des Wasserstoffs in das innere Rohr entgeht ein kleiner Theil desselben der Verbrennung. — Der Effect des Versuches lässt sich noch dadurch erhöhen, dass man mittelst Platindraht ein ausgeglühtes Kreidestückchen der Brennöffnung gegenüber anbringt.

Die Verbrennung anderer Gase lässt sich in dem beschriebenen

Apparate ebenso vornehmen und die dabei stattfindenden Volumverhältnisse anschaulich machen. Sehr geeignet sind Kohlenoxyd und Aethylengas. Um das Kohlensäureanhydrit aufzufangen, schaltet man hinter C noch ein Rohr mit Natronkalk nebst Chlorcalcium ein. Dann kann man es durch gute Regulirung des Sauerstoffzuflusses ebenfalls dahinbringen, dass kein überschüssiges Gas aus D entweicht. Das Volum des gebundenen Kohlensäureanhydrits kann nachträglich durch Uebersättigung des Natronkalks mit concentrirter Salzsäure in einer passenden Entbindungsflasche zur Anschauung gebracht werden.

Schliesslich ist zu bemerken, dass der Apparat auch ziemlich gute calorische Bestimmungen zulässt, indem man die Temperaturerhöhung des Kühlwassers ermittelt. Selbstverständlich muss das Wasser gut gemischt werden, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man den Apparat herausnimmt und den mit einer Glasplatte bedeckten Cylindere einige Male umkippt.

Osnabrück, den 15. October 1876.

437. Friedrich C. G. Müller: Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes.

(Eingegangen am 28. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Thatsache, dass Kochsalzlösung durch Einleiten von Wasserdämpfen gewöhnlichen Druckes mehrere Grade über 100° erwärmt wird, wurde von mir bereits im Jahre 1870 flüchtig constatirt und in der Beschreibung meines Vorlesungsapparates zur Condensation des Ammoniak¹⁾ erwähnt.

Erst kürzlich wurde ich auf das Paradoxe dieser Ercheinung aufmerksam und wiederholte das Experiment im Zweifel, ob sich die früher gemachte Angabe bestätigen würde. Ich konnte mir nicht vorstellen, wie Dampf von 100° eine wässerige Salzlösung, also einen Körper, mit dem er sich nicht chemisch verbindet, über seine Eigen-

¹⁾ Da dieser Apparat mehrfach im Gebrauche ist, bemerke ich in Bezug auf denselben, dass er durch die Hahnöffnung jederzeit von Neuem gefüllt werden kann. Man schiebt in die Höhlung einen kleinen Kork, welcher ähnlich den Luftpumpenbühnen, zwei von den Stirnflächen auf die Seiten mündende Durchbohrungen hat. Die genau gegenüberstehenden seitlichen Ausgänge der Durchbohrungen müssen auf die Oeffnungen in der Höhlung passen. Dann leitet man durch die nach dem Condensationsgefäss ausgehende Bohrung trockenes Ammoniak bis zur Sättigung. Diese Füllung lässt sich zweckmässig in der Vorlesung ausführen. Auch Alkohol kann auf demselben Wege in den Apparat gebracht werden. Ich benutze noch immer das erste Exemplar, welches also 6 Jahre im Gebrauche ist. Es möge noch erwähnt sein, dass das innere Rohr thunlichst eng sein muss, sonst findet durch dasselbe beim Gebrauche leicht ein Uebersteigen von Flüssigkeit statt.

temperatur sollte erwärmen können. Die Versuche bestätigten aber doch die frühere Beobachtung. Alle von mir untersuchten Salzlösungen wurden bis nahe zu ihrem Siedepunkt erhitzt. Ganz vorzüglich eignet sich Chlorcalciumlösung; ich hatte Lösungen verschiedener Concentration, welche durch Wasserdampf von 100° auf 103° , 121.5° , 125° , 147.5° gebracht wurden, ihre respectiven Siedepunkte waren 104° , 122.5° , 127° , 150.5° . Concentrirte Lösungen von SO_4Na_2 , NaCl , NO_3K mit den Siedepunkten 104.5° , 110° , 114.5° erwärmte Wasserdampf auf 104° , 109° , 112.5° . Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kalium mit dem Siedepunkte 87° wurde durch Alkoholdämpfe von 73.3° auf 84° erhitzt.

Eine andere, sehr einfache Methode, dieselbe Thatsache zu constatiren, besteht darin, dass man ein Thermometer mit der Salzlösung, z. B. CaCl_2 -Lösung, befeuchtet und in Wasserdampf bringt, nachdem man dasselbe zuvor über der Flamme auf 100° erwärmt hat, damit das sich an der kälteren Kugel niederschlagende Wasser das Salz nicht fortspült. Das so vorbereitete Thermometer zeigt nicht 100° , sondern den Siedepunkt der Lösung, mit der es befeuchtet wurde. Es fällt indessen nach und nach auf 100° , indem sich fortwährend auf demselben Wasser verdichtet, welches abtropft und somit das Salz fortspült. Folgender interessante Vorlesungsversuch macht einem ganzen Auditorium die in Rede stehende Thatsache anschaulich. Man füllt ein Probirgläschen zu einem Drittel mit Wasser, befeuchtet es mit concentrirter CaCl_2 -Lösung und erhitzt es über einer Flamme zum Sieden. Darauf steckt man das Rührchen in den Dampfraum eines Kolbens mit siedendem Wasser. Als bald beginnt ein heftiges Sieden im Röhren, welches etwa eine Minute anhält und durch Einstreuen von einigen Sandkörnchen befördert werden kann. Natürlich wird auch hier durch abtropfendes Wasser das Salz abgespült. Sehr gut eignet sich Kochsalzlösung bei diesem Versuch. Es umgiebt sich dann das Röhren beim Vorwärmen mit einer Salzkruste. Beim Eintauchen beginnt deshalb das Kochen nicht sofort, weil bei der Auflösung der Kruste Wärme gebunden wird, was übrigens ganz lehrreich ist.

Die Deutung der durch die mitgetheilten Versuche festgestellten, auf den ersten Blick paradoxen Thatsache wird jedem, der den Verlauf des Versuches genauer beobachtet, sofort an die Hand gegeben. Salzlösungen von 100° absorbiren Wassergas von 100° und dadurch wird die Temperatur erhöht, ähnlich wie beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser. Man sieht die Blasen des eingeleiteten Wasserdampfes sich verkleinern, ja ganz verschwinden, auch wenn die Temperatur der Salzlösung bereits einige Grad über 100° liegt. Diese Absorption ist begründet in einer anziehenden Wirkung, welche die Salzmoleküle auf die Wassermoleküle ausüben. Dass die durch Ein-

leiten von Wasserdampf hervorgebrachte Temperatur, wie die obigen Zahlen zeigen, ein wenig unter dem Siedepunkte der betreffenden Lösung liegt, ist auf die abkühlende Wirkung des im Ueberschusse durchstreichenden Dampfes zurückzuführen, weshalb auch bei starkem Dampfstrom die Temperatur bis 1° niedriger steht, als bei schwachen.

Die Versuche werfen auch Licht auf eine noch nicht endgültig entschiedene, wenn auch oft discutirte Frage: Hat der aus hochsiedenden Salzlösungen entweichende Dampf die Temperatur der Lösung, oder ist er nur 100° warm? Durch die Versuche und theoretische Entwicklung von Magnus und Wöllner ist die Ansicht allgemein geworden, dass die Dampftemperatur der Temperatur der Lösung nahe kommen muss. Unsere Versuche nöthigen uns, dem zu widersprechen. Wenn der von aussen durch die Flüssigkeit getriebene Wasserdampf von 100° die obige Chlorcalciumlösung auf 147.5° erwärmt, so liegt die Annahme nahe, dass sich der in der Flüssigkeit selbst bildende Dampf ebenso verhält; wir meinen, theoretische Erwägungen und Bedenken durchaus beiseit gelassen, es bildet das Lösungswasser Dampfblasen von 100° , welche zum Theil von der Salzlösung absorbiert werden und dadurch die Temperatur erhöhen. Die weitere experimentelle Prüfung bestätigte aufs schlagendste diese Auffassung. Erstens: Es beginnt das Sieden, d. h. das Aufwallen durch die bis zur Oberfläche aufsteigenden und dort zerplatzenden Dampfblasen, schon unter der Maximaltemperatur und steigt langsam auf dieselbe. Eine bei 126° siedende Chlorcalciumlösung z. B. kocht bei 110° bereits vollständig und die Temperatur steigt in etwa 80 Sekunden auf 126° . Zweitens: Bei schwachem Sieden zeigen hochsiedende Salzlösungen eine höhere Temperatur, als bei heftigem Sieden. Die oben erwähnte Chlorcalciumlösung zeigt bei starkem Sieden nur 126° , bei ganz schwachem Sieden aber 127.5° Siedetemperatur. Am allerdeutlichsten zeigt sich das Gesetz, wenn man unter der lebhaft siedenden Lösung die Flamme fortnimmt; zum höchsten Erstaunen sieht man das Thermometer um 1° bis 1.5° steigen. Der Versuch gelingt bei hoch siedenden CaCl_2 -Lösungen so oft man ihn anstellt; Fehlerquellen sind dabei nicht vorhanden. So unglaublich die Erscheinung an und für sich ist, so steht sie doch in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Experimenten und bestätigt unsere Ansicht auf das schlagendste. Der beim Sieden der Salzlösungen aufsteigende Wasserdampf hat nur eine Temperatur von 100° , wird zum Theil absorbiert und erhöht dadurch die Temperatur der Flüssigkeit; ein starker Dampfstrom wirkt etwas abkühlend. Es spielen also die beim Sieden in der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfblasen genau dieselbe Rolle, wie von aussen eingeleiteter Dampf.

Was nun die Versuche von Magnus betrifft, (Pogg. Ann. CXII) so ist zu bedenken, dass jener Forscher sie wegen ihrer geringen

Uebereinstimmung selber nicht für völlig beweisend hält. Es sind auch zwei Fehlerquellen bei der betreffenden Versuchsanordnung: Einmal mussten die aus Metall bestehenden Gefäßtheile durch Wärmeleitung eine über 100° liegende Temperatur erhalten, zweitens musste die das Thermometer schützende Röhre durch emporspritzende Salzlösung befeuchtet werden und dadurch, wie das mit Salzlösung befeuchtete Thermometer bei unseren obigen Versuchen, eine erhöhte Temperatur erhalten. Die von Wüllner entdeckte Verminderung der Dampfspannung durch aufgelöste Salze steht den mitgetheilten Thatsachen nicht entgegen, abgesehen davon, dass sicher festgestellte Thatsachen sich überhaupt nicht widersprechen können. Nur die theoretischen Entwicklungen Wüllners führen zu der Annahme, dass der Dampf der Lösung eine erhöhte Temperatur haben müsse. Ich unterlasse für diesmal jegliche theoretische Erörterungen, bemerke aber, dass die Theorie der mitgetheilten Thatsachen grosse Schwierigkeiten bereiten wird.

Ich verweile zum Schluss noch bei einer Thatsache, die bei allen Untersuchungen über die Temperatur der Dämpfe von Salzlösungen störend empfunden wurde, nämlich der Verdichtung von Wasser auf der Thermometerkugel. Diese Verdichtung ist so bedeutend, dass durchschnittlich in 90 Sekunden ein Tropfen von 0.02 Gr. sich ablässt. Selbst wenn das Thermometer vorher über den Siedepunkt des Wassers erhitzt wird, beschlägt es sich nach dem Abkühlen auf 100° mit Wasser, welches herabtropft. Diese Thatsache erklärt sich, wie ich meine, ungezwungen aus den besprochenen Versuchen. Die Glas-moleküle verdichten Wassergasmoleküle, ähnlich wie die Moleküle des gelösten Salzes es thun. Es ist ja auch die bekannte Thatsache, dass destillirtes Wasser in Glaskolben oft 103° während des Siedens zeigt, auf die anziehende Kraft der Glaswände zurückgeführt. Consequenter Weise muss das Glas der Thermometerkugel ebenso wirken, und thatsächlich beobachten wir das abtropfende condensirte Wasser. Damit gelangen wir aber zu dem gewiss höchst auffälligen Schlusse, dass uns die wahre Temperatur des Wasserdampfes unbekannt ist, vielleicht auch niemals bekannt werden wird. Sie muss nothwendig unter 100° liegen, ja aus Vergleichung mit den Temperaturen eines mit CaCl_2 -Lösung befeuchteten Thermometers, bei dem das Abtropfen nur wenig schneller erfolgt, wird man zur Uebersetzung geführt, dass die Temperatur des unter normalem Drucke gebildeten Wasserdampfes wohl unter 95° liegt. Die Thermometerkugel freilich wird durch die latente Wärme des sich auf derselben verdichtenden Wasserdampfes auf 100° erwärmt. Wir sind somit auf ein Problem von der grössten Wichtigkeit geführt, welches dem Anscheine nach dem Experimentator wie dem Theoretiker ein weites Feld bietet.

Osnabrück, den 22. Oct. 1876.

438. Julius Jobst; Ueber Coto-Rinden und deren krystallisirbare Bestandtheile.

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

Der von mir vor einigen Monaten aus der Coto-Rinde von Bolivien abgeschiedene und Cotoin genannte krystallisirbare Körper¹⁾ hat sich inzwischen wegen seiner ausgezeichneten anti-diarrhoeischen Wirkung einen grösseren Verbrauchskreis erschlossen, leider aber haben mit dem Begehre die Zufahren von Rohstoff nicht gleichen Schritt gehalten. Zwar kam nach langer Unterbrechung wiederum eine grössere Parthis Coto-Rinde in meinen Besitze, die neue Rinde zeigte aber schon im Aeusseren merkliche Unterschiede, welche sich auch im Geruch und Geschmack aussprachen. Bei der Extraction der Rinde nach dem für Cotoin angegebenen Verfahren wurde ein dem Cotoin ähnlicher, in gelben Blättchen krystallisirender Körper erhalten, welcher jedoch kein Cotoin ist und in wesentlichen Reactionen von demselben abweicht.

Zunächst fehlt dem neuen Körper der beissende Geschmack des Cotoins, ferner ist er in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und Kallilauge bedeutend schwieriger löslich.

Conc. Salpetersäure giebt damit nicht die für das Cotoin charakteristische rothe Färbung, sondern nur eine gelbe Lösung, Bleisessig erleidet keine Fällung.

Indem ich für den neuen Körper den Namen Paracotoin vorschlage, bemerke ich, dass ausser demselben in der letzt zugeführten Coto-Rinde noch mehrere krystallisirbare Körper in geringeren Mengen enthalten sind.

Auf meine wegen der abweichenden Qualität nach Bolivien gerichtete Beschwerde wurde mir der Bescheid, dass die fragliche Coto-Rinde von den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivien stamme und die beste Coto repräsentire, welche es gäbe. Weitere Mittheilungen konnte ich nicht erlangen.

Da nun mein Vorrath von aus der ursprünglichen Coto-Rinde dargestelltem Cotoin binnen Kurzem vergriffen sein wird und zwischen beiden Qualitäten von Coto-Rinde sowohl als auch ihren bezüglichen Produkten immerhin gewisse Aehnlichkeiten bestehen, so lag der Wunsch nahe, auch die therapeutische Wirkung des neuen Körpers kennen zu lernen. Hr. Burkart hier, welcher die schönen Experimente mit Cotoin²⁾ ausgeführt hatte, war so freundlich, sich auch der Ausführung der zweiten Versuchsreihe zu unterziehen. Die von ihm erhaltenen Resultate beweisen, dass das Paracotoin dieselbe antidiarrhoeische

¹⁾ Siehe Buchner's neues Repertorium für Pharmacie, Bd. XXV, Heft 1.

²⁾ Siehe Medic. Correspondenzblatt des württ. ärztl. Vereins vom 29. Aug. 1871

Wirkung wie das Cotoin ausübt und zwischen beiden Präparaten nur gradweise Unterschiede bestehen, so zwar, dass, entsprechend seiner geringeren Löslichkeit, das Paracotoin etwas schwächere Wirkung als das Cotoin zeigt. Mithin stellt sich die Dosirung des ersteren etwas anders, als die des Cotoins. Burkart gab bei seinen therapeutischen Versuchen das Paracotoin entweder in Pulverform à 0.1 mit 0.2 Saccharum album (3stündlich 1 Pulver zu nehmen) oder in Emulsion (0.5 Gramm). Wegen der Schwerlöslichkeit verdient die Anwendung der Pulverform in angegebener Dosis den Vorrang; die Kranken selbst nehmen das Pulver wegen seiner vollständigen Geschmacklosigkeit lieber.

Es scheint nun bei den zwei Coto-Rinden ein Verhältnis wie bei der Cinchona-Pflanze obzuwalten, wo innerhalb enger Grenzen Rinden gefunden werden, die entweder vorzugsweise Chinin oder aber Cinchonidin oder Cinchonin in überwiegenden Mengen enthalten.

Ob auch die chemische Zusammensetzung des Paracotoins derjenigen des Cotoins nahekommt, darüber wird die genaue chemische Untersuchung entscheiden, welche sowohl bezüglich des Paracotoins als der übrigen in der letzt angeführten Coto-Rinde vorkommenden krystallisirbaren Bestandtheile in vollem Gange ist, und behalte ich mir Veröffentlichung in nicht zu ferner Zeit vor.

Stuttgart, den 9. November 1876.

439. R. Schiller und E. Otto: Ueber Thiobenzoesäurephenyläther und Parathiobenzoesäuretoluyläther.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Brannschweig.)

(Eingegangen am 18. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

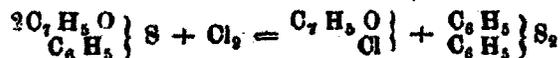
Den Thiobenzoesäurephenyläther hat Michler¹⁾, angeblich ohne Erfolg, darzustellen versucht. Er erhitzte gleiche Moleküle Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler, bis eine herausgenommene Probe sofort zu einem Krystallbrei erstarrte, presste denselben zur Entfernung von noch vorhandenem unveränderten Chlorbenzoyl zwischen Filtrirpapier gut ab und krystallisirte ihn aus Alkohol um. So erhielt er hübsche, lange Nadeln, die bei 55—56° schmolzen und sprach dieselben auf Grund einer Analyse für Benzoldisulfid: $(C_6H_5)_2S_2$, an. Ob neben dieser Verbindung noch andere Produkte bei der Einwirkung von Benzolsulfhydrat auf Chlorbenzoyl entstanden waren und welche, darüber sagt Michler nichts; er behauptet nur, dass dabei kein Benzoesäureäther, sondern

¹⁾ Vgl. dessen Abhandlung: Zur Kenntnis d. Mercaptanester Annal. d. Chemie 176, 177.

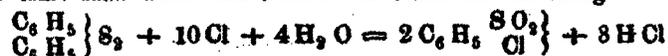
als Hauptprodukt Benzoldisulfid entsteht und glaubt die Bildung desselben, wie die des Disulfids aus Sulfhydrat bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak nur auf eine durch das jeweiligen zugesetzte Reagens begünstigte Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückführen zu können. Nach unseren Erfahrungen bildet sich der von Michler gesuchte Thioäther unter den angegebenen Versuchsbedingungen leicht und ohne alle Nebenprodukte. Erhitzt man gleiche Moleküle Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl in einem Kölbchen mit angefügtem Kühlrohr, so entweicht sogleich Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse beim Erkalten krystallinisch. Sie wird dann gerieben, zwischen Papier gepresst und aus heissem Alkohol oder Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Lösung liefert beim Erkalten farblose Nadeln, die bei 56° schmelzen und aus dem gesuchten Thiobenzoesäurephenyläther: $\left. \begin{array}{l} C_7 H_5 O \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} S$ bestehen.

Weder Disulfid noch andere Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion. Noch leichter bildet sich der Thioäther aus seinen Componenten beim Erhitzen derselben im geschlossenen Rohre auf 120° . Unerklärlich bleibt es uns, wie Michler, der dem Schmelzpunkte nach zu urtheilen, den Thioäther und nicht Benzoldisulfid, welches bei 60° schmilzt, unter Händen hatte, bei den Analysen Zahlen erhalten konnte, welche zu dieser Verbindung stimmten.

Der Thiobenzoesäurephenyläther krystallisirt aus seiner heiss bereiteten Lösung in Weingeist oder Benzol leicht in oft zolllangen, farblosen, glasglänzenden Nadeln. Auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Hinaichtlich seines Verhaltens gegen Kalilauge, welche ihn beim Erwärmen leicht verseift, schliesst er sich an die von Michler (a. a. O.) beschriebenen Thioäther an, welche bei der Einwirkung von Alkalien nicht in Thiosäuren und Alkohole, sondern in Oxysäuren und Mercaptane gespalten werden. Bei der Einwirkung von Chlor auf den Thioäther bei Gegenwart von Wasser entstehen Benzoesäure, Benzolsulfonchlorür, Benzolsulfonsäure und Salzsäure. Wahrscheinlich spaltet das Chlor den Aether zunächst in Chlorbenzoyl und Benzoldisulfid:



und führt dann weiter das Disulfid im Sinne der Gleichung:



in Benzolsulfonchlorür über¹⁾.

Die Versuche, welche wir unternahmen, um die Wirkung des Chlors auf den Thioäther bei Ausschluss von Wasser kennen zu ler-

¹⁾ Siehe unten diese Mittheilungen No. 441.

nen, sind noch nicht abgeschlossen. Als Endprodukte der Reaktion resultirten Chlorbenzoyl, Chlorschwefel und ein Gemisch verschiedener Chlorsubstitute des Benzols, unter welchen wir das farblose, monokline Krystalle bildende und bei 54° schmelzende Paradi-chlorbenzol mit Sicherheit nachgewiesen haben. Mit dem Studium der Einwirkung des Broms auf den Thioäther ist der Eine von uns zur Zeit ebenfalls noch beschäftigt.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Chlorbenzoyl und Paratoluolsulfhydrat im Kölbchen mit Steigerrohr entsteht leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure der Parathiobenzoesäuretoluyläther: $\begin{matrix} C_7H_7O \\ C_7H_7 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_7H_7O \\ C_7H_7 \end{matrix}} \right\} S$.

Dieser Aether ist durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim langsamen Erkalten seiner Lösung in Alkohol scheidet er sich in wasserhellen, glasglänzenden Säulen ab. Wir erhielten einzelne Krystalle von 2—2.5 Grm. Gewicht. Auch in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst sich der Aether reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75° . In seinem Verhalten gegen Kalilauge zeigt er völlige Analogie mit der entsprechenden Benzolverbindung.

440. E. Schiller und E. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure.

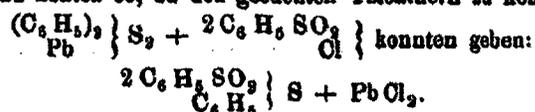
(Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 18. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Versuche durch Einwirkung von Benzolsulfhydrat und Paratoluolsulfhydrat auf die Chloranhydride resp. der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure zu Thioäthern dieser Säuren zu gelangen, haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Sulfobenzolchlorür und Benzolsulfhydrat im geschlossenen Rohre auf 120° resultirte unter Austritt von Salzsäure eine harte, braune, amorphe, in Wasser, Weingeist, Benzol, Eisessig unlösliche, in Schwefelkohlenstoff lösliche, aber daraus nicht in Krystallen zu erhaltende Masse. Zu demselben Resultate gelangten wir beim Erhitzen des Chloranhydride der Sulfonsäure mit dem Sulfhydrat unter gewöhnlichem Drucke mit und ohne Zusatz von Benzol, sowie im geschlossenen Rohre unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff und analog reagirten Paratoluolsulfonchlorür und Paratoluolsulfhydrat unter den angegebenen Verhältnissen auf einander.

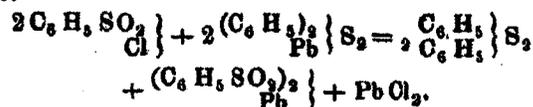
Da die Entstehung jener harzigen Produkte (wahrscheinlich Condensationsprodukte) ihren Grund in der Bildung der Salzsäure haben konnte, so vermieden wir diese dadurch, dass wir die Chloranhydride

der Sulfonsäuren auf die Bleiverbindungen der Sulfhydrate einwirken liessen und hofften so, zu den gesuchten Thioäthern zu kommen.



Die Versuche, bei welchen die Bleiverbindungen der Sulfhydrate mit den Chloranhydriden der Sulfonsäuren in geschlossenen Röhren in Benzol auf 120° erhitzt wurden, ergeben jedoch, dass die Reaktion in einem ganz anderen Sinne vor sich geht, nicht die gesuchten Thioäther, sondern Disulfide neben den Bleisalzen der Sulfonsäuren und Chlorblei entstehen.

Z. B.:



Ganz analog wirkte Sulfobenzolchlorür auf die Bleiverbindung des Aethylsulfhydrats ein.

441. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids.

Mittheilung aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Nov.; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

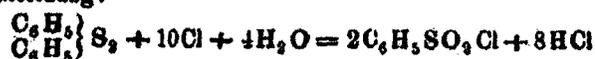
a) Verhalten der Disulfide gegen Kaliumhydroxyd. Beim Kochen von Benzoldisulfid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt sich das Disulfid im Sinne der Gleichung:



in die Kaliumverbindung des Benzolsulfhydrats und der Benzolsulfensäure und in analoger Weise wird das Paratoluolsulfhydrat bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali gespalten. Diese Reaction ist deshalb nicht ohne Interesse, weil sie die Lösung des Problems, die Sulfhydrate des Benzols und Toluols in die Sulfonsäuren, deren Salze sich bekanntlich bis jetzt nur aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren durch Einwirkung von Zinkäthyl, Zinkstaub oder Natriumamalgam darstellen liessen, überzuführen, involvirt.

b) Verhalten des Benzoldisulfids gegen Chlor. Bei Ausschluss von Wasser und in der Kälte scheint Chlor auf Benzoldisulfid zunächst substituierend einzuwirken, dasselbe im Mono- und Dichlorbenzoldisulfid überzuführen, welche dann bei weiterer Einwirkung des Chlors in der Wärme unter Abspaltung des Schwefels als

Chlorschwefel in Chlorsubstitute des Benzols umgewandelt werden. Aus diesen haben wir das Paradi-chlorbenzol (Schmelzp. 53-54°) und Hexachlorbenzol (Schmelz. 225°) isolirt. Bei Gegenwart von Wasser wird aus dem Benzoldisulfid unter der Einwirkung des Chlors nach Gleichung:



Benzolsulfonchlorür und schliesslich Benzolsulfonsäure erzeugt. Dabei wird eine geringe Menge des Chloranhydrids auch im zerstreuten Lichte unter Austritt von SO_2 als Sulfurylchlorür in Monochlorbenzol übergeführt. Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Ostrop¹⁾ früher nachgewiesen hat, wird Sulfobenzolchlorür in directem Sonnenlichte durch Chlor leicht und glatt in Sulfurylchlorür und Chlorbenzol zerlegt.

44. R. Schiller und R. Otto: Verhalten des Benzolsulhydrats und Paratoluolsulhydrats gegen Schwefelsäureanhydrid.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 13. Nov.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Schwefelsäureanhydrid führt die Sulhydrats des Benzols und Toluols unter Reduction zu Schwefligsäureanhydrid zunächst in Disulfide über: z. B.



welche dann bei fortgesetzter Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid vermuthlich in Sulfonsäuren übergeführt werden, mit deren Untersuchung Einer von uns noch beschäftigt ist. Die Reaction ist ein neuer Beweis für die grosse Neigung der Sulhydrats in Disulfide überzugehen.

443. R. Schiller und R. Otto: Ueber den Benzolsulfonsäure-äthyläther.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 13. Nov.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Während bekanntlich das Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure sich leicht durch Einwirkung von Weingeist ätherificiren lässt,²⁾ zeigt das Benzolsulfonchlorid eine bewundernswürdige Beständigkeit gegen

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. und Pharm. 141, S. 98. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzol.

²⁾ Vergl. Jaworsky, Zeitsch. f. Chem. 1865, 231; Otto, ibid. 1866, 657.

Weingeist und wird dadurch nicht in den Aether der Benzolsulfonsäure übergeführt. Gericke hat in seiner Abhandlung: „über Sulfobenzid¹⁾“ angegeben, dass sich der Aether der Benzolsulfonsäure beim Erhitzen des Bleisalzes der Säure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100° bilde und beschreibt denselben als eine in feinen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser leicht, weniger in Weingeist löslichen und schon durch langes Kochen mit Wasser zersetzt werdenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Uns hat es nicht gelingen wollen den Aether unter den von Gericke angegebenen Bedingungen aus Jodäthyl und benzolsulfonsaurem Blei darzustellen, auch beim Erhitzen bis auf 140—150° fand die Bildung des Aethers nicht statt und ebenso wenig vermochten wir denselben aus dem Bleisalz und Bromäthyl zu erhalten. Sehr leicht entstand der Aether hingegen, als wir auf eine Lösung von Natriumalkoholat Sulfobenzolchlorür einwirken ließen. Es bildet ein gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist, sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in Wasser auflöst und schon beim Kochen mit Wasser sich leicht in Weingeist und Benzolsulfonsäure zerlegt. Wir vermuthen, dass die nadelförmigen Krystalle, welche Gericke für den Aether angesehen hat, benzolsulfonsaures Blei gewesen sind, welches beim Erhitzen unter Druck sich reichlich in dem Jodäthyl auflöst und beim Erkalten aus demselben in kleinen Nadeln krystallisirte, welche in Wasser leicht löslich sind.

444. C. Pauly und R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Nov.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Das Toluoldisulfoxyd (Oxytoluyldisulfür): $C_{10}H_{14}S_2O_2$ wurde zunächst von Märcker²⁾ durch Oxydation von Paratoluolsulfhydrat³⁾ mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 erhalten. Es entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des anfangs sich bildenden Disulfids neben Nitrotoluolsulfonsäure. Später zeigt dann der Eine von uns in Gemeinschaft mit v. Gruber⁴⁾, dass sich die Toluolsulfonsäure beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120—130° nach Gleichung:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 207.

²⁾ Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, S. 75

³⁾ Dem Metabenzylsulfhydrat Märckers.

⁴⁾ Ueber toluolschweflige Säure. Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, S. 10:



in das Disulfoxyd und Toluolsulfonsäure spaltete und auf analoge Weise erhielt er kurze Zeit darauf¹⁾ aus der Benzolsulfinsäure das bis dahin noch unbekannte Benzoldisulfoxyd (Oxyphenyldisulfür):



Aus Benzolsulfhydrat ist bis jetzt durch Oxydation nur Benzolsulfonsäure erhalten worden. Wir haben nun gefunden, dass sich auch das Benzolsulfhydrat bei gemässiger Oxydation mittelst einer Salpetersäure von dem spec. Gew. 1.3 in Benzoldisulfoxyd überführen lässt. Die Ausbeute ist allerdings nur eine geringe, da stets eine grosse Menge des Sulfhydrats durch weiter gehende Oxydation in Nitrobenzolsulfonsäure umgewandelt wird. Unter Umständen entsteht aus dem Sulfhydrat ein ölförmiger, in Wasser unlöslicher, noch nicht näher untersuchter Körper. Die Disulfoxyde bilden sich auch leicht beim Kochen mit wenig Wasser unter gewöhnlichem Drucke aus der Sulfinsäure neben Sulfonsäure. Dampft man eine wässrige Lösung der Sulfinsäuren schnell über freiem Feuer ein, so werden dieselben theilweise unter Bildung von Disulfoxyden zerlegt und die aus concentrirten Lösungen ihrer Natriumsalze mittelst concentrirter Salzsäure abgetrennten Sulfinsäuren enthalten in Folge der unter diesen Umständen eintretenden Temperaturerhöhung stets nicht anbedeutliche Mengen von Disulfoxyden beigemischt. Dadurch erklärt sich das von dem Einem von uns bei der Darstellung der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure wiederholt beobachtete Auftreten der Disulfoxyde als Nebenprodukte. Ferner bilden sich diese Verbindungen bei der Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen (concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid) auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren, ja schon beim blossen Verweilen dieser Säuren im Exsiccator über Schwefelsäure haben wir die Entstehung der Disulfoxyde neben Sulfonsäuren beobachtet.²⁾ Endlich constatirten wir wiederholt, dass die reinen Sulfinsäuren beim Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen sich unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegten, während andere in völlig geschlossenen Behältern aufbewahrte Mengen von Sulfinsäuren nach vielen Monaten keine Spur von Disulfoxyden und Sulfonsäuren enthielten. Wir hoffen durch weitere Versuche, die wir uns vorbehalten, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen diese anscheinend spontane Zersetzung stattfindet.

¹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 145, 8. 317. Ueber einige Derivate des Benzols u. Toluols.

²⁾ An der Luft verwandeln sich die Sulfinsäuren bekanntlich leicht unter Aufnahme von Sauerstoff in Sulfonsäuren. Vergl. Otto und Ostrop: Ueber benzol-schweflige Säure. Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 365 und Otto u. v. Gruber: Ueber toluolschweflige Säure ibid. 142, 92.

Der Schmelzpunkt des einen Benzoldisulfoxyds, welches leicht aus Weingeist in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinischen Tafeln krystallisiert, liegt bei 45° und nicht wie früher angegeben wurde, bei 36° . Wie das Toluoldisulfoxyd beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure und Toluoldisulfid zerlegt wird,¹⁾ so zerfällt die entsprechende Benzolverbindung unter denselben Umständen nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_5SO_2 + C_6H_5SO_2 + (C_6H_5)_2S_2$$

in Benzolsulfonsäure, Benzolsulfinsäure und Benzoldisulfid. In beiden Fällen entstehen in Folge einer secundären Einwirkung des Alkalis auf die Disulfide kleine Mengen von Sulfhydraten.²⁾

445. Hermann W. Vogel: Ueber eine empfindliche spectral-analytische Reaction auf Thonerde und Magnesia.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. November vom Verfasser.)

Die Entdeckung der Thonerde in kleinen Mengen hat bekanntlich insofern Schwierigkeiten als nicht flüchtige organische Substanzen ihre Fällung unter Umständen verhindert und gewisse Reagentien, die zu ihrer Nachweisung gebraucht werden, namentlich Kali- oder Natronlauge, meist selbst thonerdehaltig sind. In meiner Arbeit über spectral-analytische Reaction der Metallsalze der Eisengruppe (siehe diese Berichte 1875, p. 1584) wies ich auf p. 1589 darauf hin, dass sich Thonerdesalze durch ihre Wirkung auf organische Farbstoffe leicht spectral-analytisch kennbar machen lassen und befehlt mir weitere Mittheilungen über den Gegenstand vor. In weiterem Verfolg desselben habe ich nun verschiedene Farbstoffe in ihrem Verhalten zu Thonerde untersucht und habe gefunden, dass sich die theilweis schon bekannte Purpurinreaction vor Allem empfiehlt, um Thonerde spectral-analytisch nachzuweisen; sie ist sehr charakteristisch und so empfindlich, dass 1 Milligramm Alaun mit Leichtigkeit erkannt werden kann und frei von den oben erwähnten störenden Einflüssen, denen die gewöhnlichen Reactionen auf Thonerde unterliegen, so dass sie in der Hand des Analytikers sich in hohem Grade nutzbar erweisen dürfte. Bei genauerer Untersuchung dieser Reactionsverhältnisse stellte sich heraus, dass Purpurin auch auf Magnesia in sehr empfindlicher Weise reagirt, so dass $\frac{1}{10}$ Milligramm krystallisirten wasserhaltigen Magnesiumchlorids ($MgCl_2 + 6aq$) dadurch noch mit Sicherheit angezeigt wird. Auch

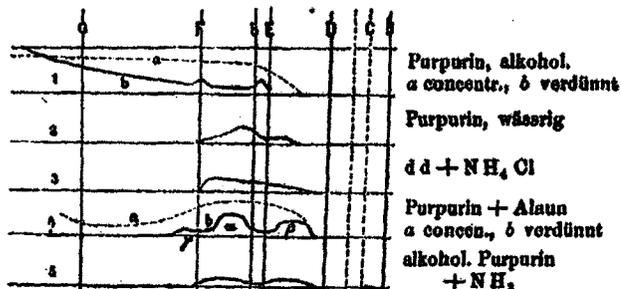
¹⁾ Vergl. Otto, Lowenthal und Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfid. Ann. d. Chem. u. Pharm. 150, 101.

²⁾ Benzoldisulfid wird beim Kochen mit Kalilauge in Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure umgewandelt. Analog verhält sich das Toluoldisulfid (vergl. oben diese Mittheilungen No. 441).

diese Reaction dürfte von Werth sein, obgleich wir sehr empfindliche Reagentien auf Magnesia bereits besitzen, denn letztere versagen öfter, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, ebenfalls bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von organischen Substanzen.

Reines Purpurin, wie ich es Hrn. Liebermann verdanke, in Alkohol gelöst, giebt in gesättigter Lösung ein Spectrum, in welchem der blaue Theil ganz ausgelöscht ist. Diese Auslöschung dehnt sich über Grün aus und endet in Gelb (siehe Curve 1a Fig. 1). Verdünnte strohgelbe alkoholische Lösung löscht blau nur theilweise aus und zeigt 2 deutliche Absorptionsstreifen auf *F* und *b* *E* (Curve 1b). In ver-

Fig. 1.



dünnterer wässriger Lösung zeigen sich diese Absorptionsstreifen nicht, statt dessen erscheint eine stärkere Absorption im Grün zwischen *F* und *b* eine schwächere in gelb rechts von *E* (Curve 2).

Diese Reaction scheint von Gegenwart einer Spur Alkali abhängig zu sein, denn durch NH₃ tritt sie höchst intensiv hervor, während der geringste Essigsäureüberschuss die Flüssigkeit gelb färbt und dann nur eine schwache Absorption in Blau übrig lässt. Bei Gegenwart von viel Salmiak (der der nachfolgenden Reaction nicht wesentlich Eintrag thut) erstreckt sich die Absorption von *F* bis *D* allmählig nach *D* hin abnehmend (Curve 3).

Die Purpurinsorten des Handels zeigen diese Reactionen, namentlich die in Curve 1b, öfter nicht oder nur undeutlich; solche sind dann für vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Durch Sublimiren derselben erhält man aber sofort ein geeignetes Präparat¹⁾.

Versetzt man aber die sehr verdünnte wässrige Lösung des Purpurins mit einer verdünnten Alaunlösung, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit schön roth und jetzt erschienen zwei kräftige Absorptionsstreifen α und β zwischen *E* und *D* und *F* und *b*, ausserdem bei gewisser

¹⁾ Purpurin ist jetzt zu ziemlich billigem Preise per Gramm 20 Pfennige im Handel. Ich bemerke noch, dass Curve 1 in dem Holzstock, dessen Correctur mir nicht zuzuging, etwas verzeichnet ist, sie muss näher an die Horizontale gerückt werden.

Concentration auch noch ein dritter schwächerer γ bei F' (Curve 4). Ist die Lösung zu stark gefärbt oder zu thonerdeereich, so fliessen alle drei Streifen zu einem zusammen (Curve 4a), verdünnt man aber nach und nach, so kommt man bald an einen Punkt, wo sie sich trennen. In sehr verdünnten Lösungen erscheinen sie schmaler als in Curve 4. Andere Thonerdesalze reagiren ganz ähnlich wie Alaun. Bei Gegenwart von viel Salmiak sind die Streifen mehr nach der blauen Seite des Spectrums hin verschoben.

Die Reaction zeigt sich am schönsten in ganz schwach alkalischen Lösungen. Um sie zu beobachten verfähre man folgendermassen: Man giebt in ein Reagensglas circa 2 Cubikcentimeter Wasser, dazu 3 Tropfen alkoholischer gesättigter Purpurinlösung und einen Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks; es erscheint dann die Reaction Curve 2, dann giebt man einen Tropfen der Alaunlösung hinzu. Bei verdünnteren Lösungen erscheinen dann allmählig, bei concentrirten rascher die Streifen α und β Curve 4. Bei sehr thonerdearmen oder salmiakreichen Flüssigkeiten lässt stärkerer Zusatz von Purpurintinktur (4—5 Tropfen) die Reaction noch besser hervortreten. Bei Gegenwart von nur $\frac{1}{4}$ Milligramm Alaun erscheinen die Streifen erst nach mehreren Minuten. Ein Tropfen reiner Essigsäure [die man so verdünnt hat, dass 1 Tropfen dann 2 Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks neutralisirten] zu der Probe gegeben erreichte die Thonerdestreifen α und β Curve 4 nicht (Unterschied von Magnesia s. u.) Grössere Mengen Essigsäure schwächen sie, ohne sie zu zerstören. Rätlich ist es, die Essigsäure behufs Unterscheidung zwischen Al_2O_3 und MgO nicht eher zuzusetzen, als bis seit Bildung der Streifen einige Minuten verflossen sind. Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure im Ueberschuss zerstört sie, Neutralisiren stellt sie wieder her. Bei nicht zu geringem Thonerdegehalt kommt die Reaction in schwach sauren Flüssigkeiten jedoch deutlich zum Vorschein. Das Neutralisiren einer solchen purpurinfarbigem Lösung mit verdünntem Ammon oder Essigsäure ist äusserst leicht, da mit alkalischer Reaction die Flüssigkeit kirschroth, mit saurer Reaction gelb wird.

Lösliche Magnesiassalze geben genau dieselbe Reaction nur ist bei ihnen der Streifen β Curve 4 stärker als der Streifen α und der Zwischenraum etwas verwaschener. Die Magnesiareaction ist aber noch empfindlicher und erscheint viel rascher als die Thonerdereaction (s. o.). Beide unterscheiden sich aber leicht, indem die Mg -Reaction durch einen ganz geringen Essigsäure-Ueberschuss sofort vernichtet wird, die Thonerdereaction aber nicht.

Mir gelang es, mit Hilfe dieser Reaction Magnesia in folgenden Substanzen nachzuweisen: Weinsäure, Citronensäure, Himbeersaft, Kirschsaft, Fliedersaft, Urin, Zucker, alles Körper, wo die grosse Menge

gegenwärtiger, nicht flüchtiger, organischer Substanz die Erkennung des geringen Magnesiumgehalts durch Ammon, Salmiak und Natriumphosphat verhindert.

Stört in solchen Fällen die Farbe die Säfte, so kann man dieselbe leicht durch einige Tropfen Eau de Javelle und HCl (die natürlich vorher auf ihre Reinheit zu prüfen sind) entfernen. Bei Untersuchung solcher thonerde- oder magnesiaarmen Flüssigkeiten thut man am besten 2 Cubikcentimeter davon vorsichtig mit NH_3 oder A zu neutralisiren, in letzteren Fall einen Tropfen vierfach verdünnten Ammons im Ueberschuss, dann hinreichend Purpurinctur (3 bis 4 Tropfen pro 2 Cubikcentimeter der Probe) zusetzen. Die Streifen kommen dann, falls Al_2O_3 oder Mg O zugegen, sofort zum Vorschein¹⁾. Säuert man dann vorsichtiger mit Essigsäure an (s. o.), so verschwinden die Streifen völlig, falls man nur mit Mg O zu thun hat, verbleiben aber bei Gegenwart von Al_2O_3 . Sind beide Körper gegenwärtig, so verrieth sich die Anwesenheit von Mg O durch die starke Schwächung der Reaction durch Zusatz von Essigsäure.

Eisensalze, Mangansalze, Thonsalze und Zinksalze, Alkali und alkalische Erdsalze geben diese Reaction nicht. Eisensalze und Zinksalze im Ueberschuss stören aber die Reaction auf gegenwärtige Thonerde und müssen diese daher zuerst entfernt werden.

Dieses geschieht am besten durch Versetzen der eisenhaltigen Lösung mit Weinsäure und Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, dann Fällung des Eisens mit Schwefelammonium und Abfiltriren, Ansäuern des Filtrats mit möglichst wenig HCl, Kochen und Filtriren zur Abscheidung des Schwefels. Zu 2 Cubikcentimetern der erhaltenen Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen der gesättigten, alkoholischen Purpurinlösung; wird sie dadurch gelblich gefärbt, so neutralisirt man vorsichtig mit verdünntem NH_3 , bis sie kirschroth oder weinroth erscheint und beobachtet mit dem Taschenspectroskop gegen den Himmel (a. a. O. p. 1534).

In einer Lösung, die fünfzig Mal so viel Eisenvitriol als Alaun enthielt, konnte ich so ein Milligramm Alaun auf das Sicherste nachweisen. Sehr schätzbar ist die Methode zur Untersuchung organischer Flüssigkeiten z. B. Wein u. dgl., die oft mit Alaun „geschönt“ werden.

Hier lässt sich wegen der Gegenwart organischer Körper die Thonerde auf gewöhnlichem Wege nur schwierig finden. Es dürfte sich

¹⁾ Zu bemerken ist, dass Purpurin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak auch ohne Thonerde zwei schwache verwaschene Streifen zeigt (siehe Curve 5). Mit alkoholischen Lösungen haben wir es aber bei diesen Untersuchungen nicht zu thun. Die wenigen Tropfen Alkohol aus der Purpurinlösung schaden nicht.

mit dieser Reaction Thonerde und Magnesia noch in anderen Produkten organischen Ursprung nachweisen lassen, worin man sie bisher noch nicht vermuthet hat.

Bei Gegenwart von Salzen von HCl oder NH_4Cl schlägt sich das Purpurin mit der Thonerde oder der Magnesia als Lack leicht nieder. Derselbe giebt in der Flüssigkeit fein vertheilt allerdings noch dieselbe Reaction wie Curve 4, besser thut man aber in solchem Falle den Lack mit Essigsäure zu lösen und dann wieder vorsichtig zu neutralisiren.

Als Spectroskop benutze ich nach wie vor das Taschenspectroskop in der Art, wie ich es in diesen Berichten p. 1584, Jahrgang 1875 beschrieben. Neuerdings habe ich daran ein kleines Vergleichungsprisma anbringen lassen, welches gestattet, zwei Spectren neben einander zu sehen, das des unveränderten Lichts und das Absorptionsspectrum. Die Vergleichung beider gestattet nicht nur die genaue Ortsbestimmung der Absorptionstreifen, sondern auch bessere Erkennung der durch Absorption hervorgerufenen Helligkeits-Unterschiede.

Fig. 2.

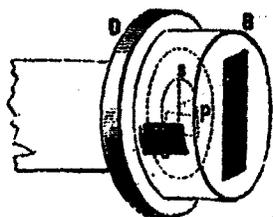


Fig. 3.

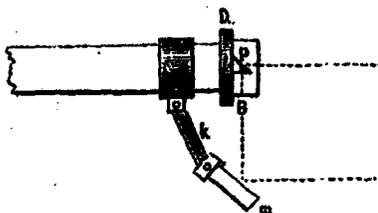
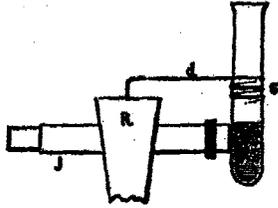


Fig. 2 stellt den Kopf des so veränderten Spectroskops in Naturgröße perspectivisch, Fig. 3 im Grundriss dar. D ist die Scheibe der Spaltplatte, durch deren Drehung man den Spalt enger und weiter machen kann; B eine Blechkapsel mit den Oeffnungen q und o . S (Fig. 2) ist der Spalt, an dem das rechtwinklige Prisma P sitzt. Dasselbe reflectirt die durch die seitliche Oeffnung o kommenden Strahlen in dem untern Theil des Spalts, während der obere freie Theil desselben die Strahlen aufnimmt, die durch die Oeffnung q kommen. Am Rohr des Spectroskops sitzt ein Spiegel m , der mittelst Kugelgelenk k in jede beliebige Lage gebracht werden kann. Man richtet das Instrument, in einem Retortenhalter gespannt, auf eine Lichtquelle (Lampen- oder blaues Himmelslicht) und stellt dann den Spiegel m (Fig. 3) so, dass er die Strahlen der Lichtquelle durch die seitliche Oeffnung o wirft und man im Gesichtsfelde zwei fast gleich helle Spectren über einander sieht¹⁾.

¹⁾ Die Firma Schmidt & Haensch in Berlin hält Taschenspectroskope dieser Einrichtung vorrätzig. Um den Spiegel m richtig einzustellen, hält man das Auge

Die zu beobachtenden Flüssigkeiten hält man im Reagensglase, welches an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen mittels 2 Fingern gefasst wird, dicht vor die Oeffnung q . Noch bequemer ist zum Halten der Gläser ein Drath d (Fig. 4), der in dem Kork des das Spectroskop J tragenden Retortenhalters R steckt und am andern Ende eine Spirale s trägt. Gewöhnliche Bunsen'sche Spectralapparate eignen sich, weil durch die Vergrößerung im Fernrohr eine sehr starke Lichtschwächung erfolgt, zu diesen Beobachtungen nicht so gut. Man kann sie aber sofort verwendbar machen, wenn man das Fernrohr herauschraubt und mit dem Auge direct in das Prisma sieht. Man erblickt dann ein sehr helles und zu Absorptions-Versuchen trefflich geeignetes Spectrum, wenn Lampen- oder Himmelslicht in das Spaltrohr fällt.



Berlin, im October 1876.

446. Joseph Georg Boguski: Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor sechs Jahren veröffentlichte F. Hurter ¹⁾ seine theoretischen Anschauungen über die Geschwindigkeit der chemischen Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure. Die Hurter'sche Publication enthält aber keine experimentellen Daten und drückt ganz *a priori* aus, dass die in einem Zeitmomente gelöste Zinkquantität dem in Lösung enthaltenen Schwefelsäurehydrat direct proportional ist.

Auf diesen Grundsatz gestützt stellt F. Hurter eine mathematische Formel auf, in welcher der Coefficient a enthalten ist, der nach seiner Meinung die Energie der chemischen Wirkung charakterisirt. Es lässt sich aber sehr leicht beweisen, dass der Werth von a keine constante Grösse für eine und dieselbe Reaction bei constanten Bedingungen ist, folglich diese Energie auch nicht charakterisiren kann.

Ich beschäftigte mich seit einiger Zeit mit demselben Gegenstande und habe jetzt bereits einige positive Resultate erhalten. Da aber in der chemischen Literatur und auch in der Hurter'schen Publication

in der Höhe der Oeffnung O (Fig. 2) in der Richtung des Strahles Rm (Fig. 3) und bewegt den Spiegel bis man, dicht daran vorbeisehend in der vorderen Fläche des Prismas P die Lichtquelle als Spiegelbild erblickt.

¹⁾ Chemical News, Vol. 22, No. 569, p. 193.

eine genaue und strenge Definition der Geschwindigkeit der Reaction fehlt, so bin ich gezwungen zuerst diese Definition zu geben.

Bezeichnen wir nämlich mit u die Menge des sich bei der Reaction in der Zeit t neu bildenden Körpers und mit $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ die Bedingungen, bei welchen diese Reaction vor sich geht, so können wir voraussetzen, dass:

$$u = f(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, t).$$

Der erste Differentialquotient:

$$\frac{du}{dt} = f'(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, t)$$

bezeichnet nach meinen Anschauungen die Geschwindigkeit der Reaction bei den Bedingungen $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$. Die Geschwindigkeit der Reaction untersuchen heisst für diese Reaction die Gestalt von den Functionen u und $\frac{du}{dt}$ finden.

Es ist selbstverständlich, dass eine solche Untersuchung nur dann möglich wäre, wenn man alle einzelnen Bedingungen a_1, a_2, \dots, a_n genau messen und durch Zahlen ausdrücken könnte. Die Grösse der Oberfläche, auf welcher reagirende Körper zusammentreffen, ist eine von den wichtigsten Bedingungen. Daraus folgt, dass es nur dann möglich ist, die Geschwindigkeit der Reaction zu bestimmen, wenn wir die Oberflächen der in die Reaction eintretenden Körper genau messen können. Solche genaue Messungen sind nur möglich bei Einwirkung von Flüssigkeiten auf Metalle und Salze.

Die Concentration der Säurelösungen bei einem und demselben Versuch ist eine in der Zeit veränderliche Grösse; je grösser die Menge vom gelösten Körper wird — je kleiner die Concentration der Säure, man muss also zuerst den Einfluss der Concentration untersuchen und dann zu anderen Bedingungen übergehen.

Um aber die Beziehungen zwischen Concentration der Lösungen und Geschwindigkeit der Reaction zu finden, ist es nothwendig, den Sinn des Wortes „Concentration“ streng zu definiren. Bis jetzt wurde durch „Concentration“ nur der procentische Gehalt der Lösungen ausgedrückt. Eine solche Auffassung eignet sich sehr gut zu praktischen Zwecken, besitzt aber keine wissenschaftliche Bedeutung. In dieser und in meinen folgenden Arbeiten wird das Wort „Concentration“ die Zahlen ausdrücken, welche für die Lösungen durch die Formel:

$$D \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{p}{100} \dots \dots \dots (1)$$

gegeben sind, wo D das spec. Gewicht der Lösung, p den procentischen Gehalt an gelöstem Körper und M das Molekulargewicht dieses Körpers bezeichnet.

Es ist selbstverständlich, dass die durch die Formel (1) gegebenen

Zahlen der Anzahl von Molekülen des gelösten Körpers, welche sich in einer Volumeneinheit der Lösung befinden, direct proportional sind. Nehmen wir bei unseren Versuchen für eine Volumeneinheit V Cubikcentimeter an, so wird der durch die Formel:

$$VD \frac{1}{M} \frac{P}{100} = y$$

ausgedrückte Werth die Concentration beim Versuch bezeichnen, welchen ich y nennen werde.

Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, dass bei einem und demselben Versuche der Werth von y eine veränderliche Grösse ist, welche dennoch in einem unendlich kleinen Zeitmomente constant bleibt.

Was den Einfluss der Concentration y auf die Geschwindigkeit der Reaction betrifft, so kann man in diesem Falle zweierlei voraussetzen, nämlich:

1) Die Menge des in einem unendlich kleinen Zeitmomente neu gebildeten Körpers ist der Concentration y in demselben Momente proportional, und

2) Diese Menge ist der Anzahl von Molekülen der Säure, welche mit der Oberflächeneinheit des festen Körpers zusammentreffen, proportional.

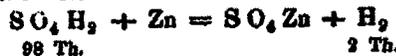
Untersuchen wir diese beiden Voraussetzungen an einem einzelnen Beispiele, nämlich an der Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure und nehmen wir an, dass eine Oberflächeneinheit von Zink in eine Volumeneinheit von Schwefelsäurelösung getaucht ist.

Die erste Voraussetzung für diese Reaction wird durch die Differentialgleichung:

$$d[H_2] = ky dt. \dots \dots (1)$$

ausgedrückt, in welcher $d[H_2]$ die Quantität des in einem unendlich kleinen Zeitmomente dt entwickelten Wasserstoffes bezeichnet; k ist hier der Proportionalcoefficient.

Die chemische Formel



drückt aus, dass einem Theile entwickelten Wasserstoffes 49 Theile verbrauchten Schwefelsäurehydrats entsprechen, was man analytisch:

$$[H_2] = -\frac{1}{49} [S O_4 H_2] = -\frac{1}{49} y \dots \dots (2)$$

schreiben kann.¹⁾

Differencirt man die Gleichung (2), so erhält man:

$$d[H_2] = -\frac{1}{49} dy \dots \dots (3)$$

¹⁾ Die chemischen Formeln in Klammern drücken hier die Gewichtsmengen der entsprechenden Verbindungen aus.

Combinirt man Gleichungen (1) und (3), so resultirt:

$$\frac{dy}{y} = -49 k dt.$$

Integrirt man an beiden Seiten zwischen entsprechenden Grenzen:

$$\int_{y_0}^{y_t} \frac{dy}{y} = -49 k \int_0^t dt \dots \dots \dots (4)$$

so kann man y_t bestimmen. Setzt man für y in die Gleichung (1) den Werth von y_0 aus der Gleichung (4), wechselt man die Zeichen und integrirt zwischen entsprechenden Grenzen:

$$\int_0^{[H_2]} d[H_2] = k y_0 \int_0^t e^{-49kt} dt$$

so erhält man:

$$[H_2] = \frac{1}{49} y_0 (1 - e^{-49kt}) = \frac{1}{49} (y_0 - y_t).$$

Aus diesen Gleichungen kann man den Werth von k bestimmen¹⁾:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{49} \cdot \frac{1}{M} \log \cdot \text{vul} \frac{y_0}{y_t}.$$

Die Richtigkeit der durch die Gleichung (1) ausgedrückten Hypothese kann man experimentell prüfen, indem man k aus den Experimenten bestimmt, wobei t , y_0 und y_t verschieden sind, der Hypothese nach aber k stets constant erhalten werden muss.

Um die zweite Hypothese in einer Gleichung auszudrücken, denken wir uns, dass in der Volumeneinheit der Säurelösung y Moleküle von Säure sich befinden, also man hat:

$$\sqrt[3]{y} = y^{\frac{1}{3}} \text{ auf eine Längeneinheit und}$$

$$(\sqrt[3]{y})^2 = y^{\frac{2}{3}} \text{ auf eine Oberflächeneinheit.}$$

Dieser Grösse, $y^{\frac{2}{3}}$, muss, der zweiten Hypothese nach, die Quantität des während des Zeitdifferentialen sich entwickelnden Wasserstoffes proportional sein, also

$$d[H_2] = k y^{\frac{2}{3}} dt.$$

Diese Gleichung, combinirt mit der Gleichung:

$$d[H_2] = -\frac{1}{49} dy,$$

gibt als endliches Resultat die hypothetischen Formeln:

$$[H_2] = \frac{1}{49} \{y_0 - (y_0^{\frac{2}{3}} - 49kt)^{\frac{3}{2}}\}$$

¹⁾ In diesen Gleichungen ist e die Basis der natürlichen Logarithmen und M das Modul.

und

$$k = \frac{3(y_0^{\frac{1}{2}} - y^{\frac{1}{2}})}{49t}$$

Diese zweite Hypothese schien mir anfangs viel zweckmässiger und richtiger als die erste, weil ich nicht voraussetzen konnte, dass die Schwefelsäuremoleküle, welche in einer grossen Entfernung von der Zinkoberfläche sich befinden, einem Einfluss auf die Quantität des während des Zeitdifferentialies sich entwickelten Wasserstoffes ausüben konnten. Die zweite Hypothese reducirt sich auf die erste, wenn man annimmt, dass die chemische Energie in einer gewissen Entfernung λ zur Wirkung kommt, dann befinden sich in der Wirkungssphäre

$$y^{\frac{1}{2}} \lambda y^{\frac{1}{2}} = \lambda y$$

Moleküle, welches, wie man sieht, mit der ersten Hypothese in Einklang steht.

Noch im vorgangenen Jahre versuchte ich eine dieser Voraussetzungen experimentell zu bestätigen. Eine grosse Reihe von Versuchen mit Zink, Cadmium, Aluminium einerseits und Schwefel- und Salzsäure andererseits, führten mich zu keinem Resultate, weil die Metalloberfläche im Laufe des Versuches ihre Grösse sehr bedeutend ändert. In Folge dessen gab ich die Versuche mit Metallen und Säuren auf.

Beispielsweise will ich hier den Werth von k aus einigen Versuchen mit Zink und Schwefelsäure anführen:

No. d. Vers.	Zeit t	Constante	
		nach 1. Hyp.	nach 2. Hyp.
2	5'	0.00879	0.019
3	5'	0.00965	0.026
4	5'	0.01956	0.046

Solche unconstanten Resultate bewogen mich, einen Körper zu suchen, welcher im Laufe des Versuches die Oberfläche nach Möglichkeit wenig ändert. Als solcher Körper erwies sich der carrarische Marmor, woher ich diesen Körper der Untersuchung über die Schnelligkeit der Reaction zu Grunde legte.

Da alle bei der Wechselwirkung zwischen carrarischem Marmor und Salzsäure erhaltenen Zahlenwerthe vollständig eine der obigen Voraussetzungen bestätigen, so scheint es mir nicht überflüssig, vor Mittheilung der Endresultate eine kurze Beschreibung der Untersuchungsmethode selbst zu geben.

Die parallelepipeden Marmorplatten wurde mittelst eines Mikrometers, welcher noch die hundertsten Theile eines Millimeters angab, gemessen, woraus die GröÙe der Oberfläche derselben berechnet wurde, und nun lies sich mit Leichtigkeit jenes Flüssigkeitsvolumen bestimmen, welches nöthig war damit eine gewisse Oberflächeneinheit in einer gewissen Einheit des Volumens eingetaucht sei, nämlich

$$l_y (\text{Einheit vol.}) = \frac{1}{3} l_y (\text{Einheit Oberfl.}) \dots (1)$$

Die Concentration der Salzsäure wurde volumetrisch vermittelst Aetznatrons bestimmt, auf diese Weise die GröÙe von y_0 festgestellt, und darauf die Säure in der nach Formel 1 angegebenen Quantität in ein Recherglas gegossen. Die vorher gewogene Marmorplatte wurde mittelst eines dünnen Glasstäbchenhalters in die Säure getaucht. Die Dauer der Einwirkung wurde nach dem jede halbe Secunde schlagenden Johansen'schen Chronometer (Nr. 1139) bestimmt. Am Ende des Versuches wurde das Marmorstückchen eiligst aus der Säure entfernt, in reines Wasser gebracht, ausgewaschen, getrocknet und neuerdings gewogen. Aus der Gewichtsabnahme wurde das Quantum der entwickelten Kohlensäure und verbrauchten Salzsäure bestimmt, wo sich dann die GröÙe y_0 finden lies. Der Controlle wegen wurde dieselbe in vielen Versuchen unmittelbar durch Titration bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen erlauben uns für jeden besonderen Versuch die GröÙe k zu bestimmen.

Aus unten beigelegter Tabelle ist ersichtlich, dass in den Grenzen der Beobachtungsfehler k eine constante GröÙe für die erste Voraussetzung ist, und in Folge dessen die erste Hypothese als Ausdruck für die in *facto* existirende Abhängigkeit der Schnelligkeit der Reaction von der Concentration der Säurelösungen angenommen werden muss.

Numer des Versuches	Anfangs-temperatur	Endtemperatur	Anfangs-concentration Yo	Endconcentration Yt	Dauer der Reaction	Quantum der entwickelten Kohlensäure	$\frac{1}{2} k M^1$) Constante nach 1. Hypothese
1	21°.05	21°.38	7.8282	6.2283	5'	0.9878	0.0190
2	20°.90	21°.18	7.8282	6.8945	5'	0.9008	0.0184
3	20°.48	20°.65	7.8282	6.4937	5'	0.8411	0.0170
4	20°.43	20°.55	6.4937	5.1558	5'	0.7696	0.0192
7	20°.45	20°.60	7.8282	5.1558	10'	1.6064	0.0181
8	21°.81	21°.50	17.2279	15.9117	2'	1.8081	0.0172
9	21°.62	21°.81	17.2279	15.8764	2'	1.8514	0.0177
10	21°.28	21°.48	15.9117	14.6466	2'	1.7788	0.0179
11	21°.40	21°.54	15.8764	14.6498	2'	1.6810	0.0174
12	21°.24	21°.46	17.2279	14.6466	4'	1.5558	0.0176
13	21°.52	21°.71	17.2279	14.6498	4'	1.5542	0.0176
14	21°.53	21°.70	14.6466	13.6463	2'	0.6039	0.0158
15	21°.47	21°.60	14.6498	13.4821	2'	0.6775	0.0180
16	21°.36	21°.58	17.2279	13.6463	6'	2.1587	0.0168
17	21°.32	21°.47	17.2279	13.4821	6'	2.2817	0.0177
20	22°.10	22°.20	21.5849	20.4845	1'	0.6331	0.0178
21	22°.75	23°.30	21.5849	19.7068	2'	1.1489	0.0165
22	21°.05	21°.37	20.4845	18.5444	2'	1.1693	0.0185
23	21°.40	21°.60	18.5444	17.4247	2'	0.6748	0.0186
25	22°.35	23°.20	24.9796	23.0056	2'	1.1904	0.0178
26	22°.75	23°.15	24.9796	22.9158	2'	1.2489	0.0188
27	21°.20	21°.45	23.0056	21.1682	2'	1.1086	0.0180
28	21°.20	21°.45	22.9158	21.1499	2'	1.0643	0.0174
5	20.48	20°.35	66.6878	64.5926	1'	1.2625	0.0188
6	21.63	22°.05	66.6878	64.4978	1'	1.3215	0.0145

und so weiter.

Im Mittel (aus 53 Versuchen) $\frac{1}{2} k M = 0.01765$ und folglich $k = 0.0444$.

Auf Grundlage dieser Zahlen und im Zusammenhang mit dem oben Gesagten können wir annehmen, dass die Quantität der aus dem Marmor in einem bestimmten Zeitmoment entwickelten Kohlensäure direct proportional ist der Concentration, welche die Säure im selben Zeitmomente hat.

Die namhaften Abweichungen von der mittleren Grösse $\frac{1}{2} k M$ in den einzelnen Versuchen sind hauptsächlich von der Schwierigkeit einer genauen Messung der Plattenoberfläche abhängig.

Zum Schluss will ich noch beifügen, dass das Volum der Säurelösung in jedem Versuche annähernd gleich $\frac{1}{2}$ Liter war, die Oberfläche der Marmorplatten hingegen circa 6500 Quadratmillimeter betrug.
St. Petersburg, im Juli.

¹⁾ M bezeichnet das Modul.

447. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.
Zur Constitution der Diazobenzoesäureverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. November.)

Der Theorie des Herrn Kekulé gemäss sind bekanntlich die Säureverbindungen des Diazobenzols und seiner Homologen den Halidverbindungen organischer Radikale vergleichbar, wogegen ich sie als Salze organischer Basen auffasse:

	Nach Kekulé:	Nach Griess:
Salpetersaures Diazobenzol	$C_6H_5N_2, NO_2$	$C_6H_4N_2, NHO_2$
Bromwasserstoff	$C_6H_5N_2, Br$	$C_6H_4N_2, HBr$
Schwefelsaures Diazotoluol	$C_7H_7N_2, SHO_4$	$C_7H_6N_2, SH_2O_4$

Mit diesen Körpern in dieselbe Klasse gehören ferner auch die Säureverbindungen der isomeren Diazobenzoesäuren, was sich unzweifelhaft daraus ergibt, dass sie damit in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl, als auch in all ihren Reaktionen und Verbindungsformen, aufs Vollkommenste übereinstimmen. Auch von Herrn Kekulé wird dieses zugegeben¹⁾, obwohl natürlich die nach ihm den Diazobenzoesäureverbindungen zukommenden rationalen Formeln, von den meinigen, ebenfalls in dem so eben erwähnten Sinne verschieden sein müssen.

	Nach Kekulé:	Nach Griess:
Salpetersaure Diazobenzoesäure	$C_7H_5N_2O_3, NO_2$	$C_7H_4N_2O_3, NHO_2$
Bromwasserstoff	$C_7H_5N_2O_3, Br$	$C_7H_4N_2O_3, HBr$

In einigen früheren Mittheilungen²⁾ habe ich mehrfach darauf hingewiesen, dass die Theorie des Herrn Kekulé über die Constitution der Diazoverbindungen, wenigstens insofern, als sie die Constitution der Diazobenzoesäureverbindungen betrifft, sich nicht wohl aufrecht erhalten lässt; in dem Nachfolgenden aber werde ich den Beweis liefern, dass sie ganz unrichtig ist, bezüglich der isomeren Diazobenzoesäureverbindungen.

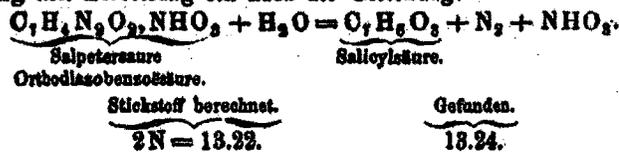
Salpetersaure Orthodiazobenzoesäure.

Zu ihrer Darstellung behandelt man ein breiartiges Gemisch von salpetersaurer Orthoamidobenzoesäure (Anthranilsäure) und Salpetersäure, die man vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, unter Eisabkühlung, so lange mit einem Strome salpetriger Säure, bis vollständige Lösung eingetreten und die salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, was sich leicht durch den Geruch erkennen lässt. Versetzt man nun diese Lösung mit starkem Alkohol, und fügt

¹⁾ Lehrbuch der Org. Chem. II, 738.

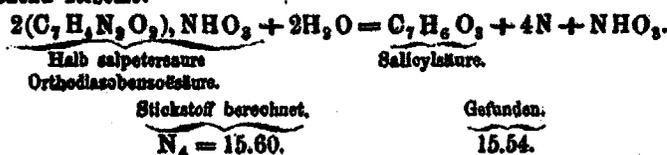
²⁾ Diese Ber. VII 1618, IV 189, IX 627.

man dann Aether zu, so wird die gesuchte Verbindung sofort abgeschieden. Sie bildet fast ganz weisse, rhombische oder sechseckige Tafeln oder Prismen, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen, von Alkohol aber etwas schwerer aufgenommen werden, und welche beim Erhitzen heftig explodiren. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein nach der Gleichung:



Halb salpetersaure Orthodiazobenzoësäure.

Diese Verbindung entsteht aus der vorigen, indem man diese in wenig kaltem Wasser auflöst, die Lösung darauf mit Alkohol und Aether versetzt, und dann mit den sich ausscheidenden Krystallen dieselben Operationen noch einigemal wiederholt. Man erhält sie so in langen, weissen Nadeln, die fast in jeder Beziehung mit der zuvor beschriebenen Verbindung übereinstimmen, so namentlich auch in ihrem Verhalten gegen kochendes Wasser, welches sie wie nachstehend zersetzt:



Es hat sich ergeben, dass diese Verbindung identisch ist mit derjenigen, welche ich unter dem Namen Diazosalpetersäure bereits vor 15 Jahren ausführlicher beschrieben habe¹⁾ und welche ich durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure erhielt. Ich habe sie noch einmal verbrannt, und dabei dieselben Resultate wie früher erhalten.

Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7 = 2(\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_9), \text{NO}_3.$	
C = 46.79	46.94
H = 2.51	2.99
N = 19.50	—
O = 31.20	—
<u>100.00.</u>	

Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dass die Existenz der ersteren der beschriebenen Verbindungen sowohl mit der Theorie des Herrn Kekulé als auch mit meiner Ansicht über die Constitution

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. 117.

der Diazobenzoesäureverbindungen im Einklang steht, dass dieses aber durchaus nicht betreffend der zweiten Verbindung der Fall ist, ergibt sich wie folgt:

	Nach Kekulé:	Nach Griese:
Salpetersaure Orthodiazobenzoesäure	$C_7H_5N_2O_3, NO_3$	$C_7H_4N_2O_3, NHO_3$
Halb salpetersaure Orthodiazobenzoesäure	Unmöglich.	$2(C_7H_4N_2O_2), NHO_3$

Wie die nachstehenden Versuche darthun, ist auch die Metadiazobenzoesäure fähig, sich mit Mineralsäuren in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden.

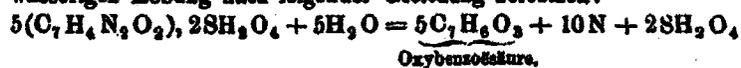
Schwefelsaure Metadiazobenzoesäure $C_7H_4N_2O_3, SH_2O_4$.

Man erhält dieselbe am besten, indem man in einen dünnen Brei von schwefelsaurer Amidobenzoesäure und verdünnter Schwefelsäure so lange einen Strom von salpetriger Säure leitet, bis diese im Ueberschuss vorhanden ist. Wird nun von der stets sich gleichzeitig bildenden, sehr schwer löslichen, salpetersauren Metadiazobenzoesäure abfiltrirt, und das Filtrat mit Alkohol und Aether vermischt, so wird sie alsbald krystallinisch abgeschieden. Sie bildet fast ganz weisse, lange, schmale Blättchen, welche sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen und sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen.

Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_4N_2O_3, 8H_2O_4$	
$SH_2O_4 = 39.84.$	40.03.

**$\frac{2}{3}$ schwefelsaure Metadiazobenzoesäure
 $5(C_7H_4N_2O_3), 2SH_2O_4$.**

Sie bildet sich aus dem im Vorhergehenden beschriebenen Salz, indem man dieses in möglichst wenig Wasser löst, darauf mit Alkohol und Aether versetzt, und dann die sich abscheidenden Krystalle beliebig noch fünfmal in derselben Weise behandelt. Sie krystallisirt in kleinen, nadelförmigen Krystallen, welche sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nach folgender Gleichung zersetzen:



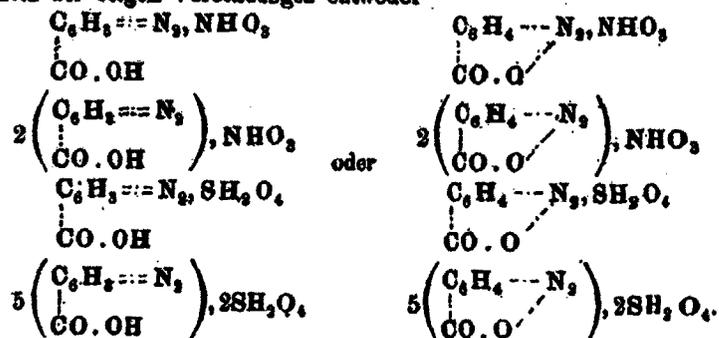
Berechnet.	Gefunden.
10N = 14.96.	14.44.
2SH ₂ O ₄ = 20.94.	21.30.

Die Verbrennung dieses Salzes ergab:

Berechnet.	Gefunden.
C = 44.13.	44.87.
H = 2.82.	2.56.

Es ist mir nicht möglich gewesen, seinen Gehalt an Schwefelsäure durch fortgesetztes Fällen aus seiner wässrigen Lösung vermittelst Alkohol und Aether noch weiter herabzudrücken.

Obwohl nun aus diesen Thatsachen mit Sicherheit hervorgeht, dass in den Diazobenzoesäureverbindungen die Gruppe $C_7H_4N_2O_3$, und nicht wie Herr Kekulé annimmt $C_7H_5N_2O_3$, als näherer Bestandteil vorhanden ist, so geben sie doch über die rationelle Constitution dieser Gruppe, und besonders auch über die Art der Stickstoffbindung in derselben, durchaus keinen Aufschluss. Zweierlei Voraussetzungen können in dieser Beziehung gemacht werden. Einmal liess sich denken, die Stickstoffsubstitution habe sich nur auf die Wasserstoffatome des Benzolkerns beschränkt, und andererseits könnte auch eine der durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatome der Seitenkette $CO \dots OH$ entnommen sein, und es wären dann die rationellen Formeln der obigen Verbindungen entweder



Es lässt sich leicht beweisen, dass die erste dieser Auffassungen die richtige ist. Schon vor längerer Zeit nämlich habe ich dargethan¹⁾, dass in gleicher Weise wie aus Metamidobenzoesäure salpetersaure Metadiazobenzoesäure entsteht, so auch aus dem Aethyläther dieser Amidosäure salpetersaures metadiazobenzoesaures Aethyl erhalten werden kann, und dass diese beiden Diazoverbindungen auch in allen anderen Beziehungen, einschliesslich ihrer Umsetzungsprodukte, auf's Vollkommenste übereinstimmen. Die Zusammensetzung des salpetersauren metadiazobenzoesauren Aethyls entspricht der Formel $C_8H_5N_2$, $CO.OC_2H_5$, NHO_2 . Es ist aber ersichtlich, dass nach der zweiten

der obigen Anschauungsweise die Existenz dieser Verbindung durchaus nicht möglich wäre, indem natürlich in der Gruppe $C_6H_5 \cdots N_2$, $CO.O$ kein durch Aethyl vertretbares Wasserstoffatom enthalten ist.

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. 120, 185.

Hydrodiazobenzoësäure $C_7H_5N_3O_3$.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine neue Amidosäure, welche zu der Metadiazobenzoësäure genau in derselben Beziehung steht wie das von Herrn E. Fischer beschriebene Phenylhydrasin (Hydrodiazobenzol) $C_6H_5N_3$ zum Diazobenzol. Ich habe diese Säure schon vor geraumer Zeit, gelegentlich der Darstellung der Diazobenzoësulfonsäure erhalten, allein es lag ursprünglich nicht in meiner Absicht, etwas darüber zu veröffentlichen, indem ich die sichere Ueberzeugung hatte, dass auch Herr Fischer deren Darstellung in Angriff nehmen würde. Wirklich ist dieses nun auch ganz neuerdings von ihm geschehen¹⁾, jedoch ohne Erfolg, und zwar glaubt er das Fehlschlagen seiner Versuche dadurch erklären zu können, dass er annimmt, die von ihm gesuchte Säure habe eine nur sehr geringe Beständigkeit und lasse sich nicht recht aus ihren Lösungen abscheiden. Herr Fischer hat sich hier geirrt, und da derselbe, wie ich aus den Schlussbemerkungen seines betreffenden Aufsatzes entnehme, vorläufig nicht wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen beabsichtigt, so finde ich es am Platze, seinen Irrthum zu berichtigen. Die Hydrodiazobenzoësäure ist nämlich im Gegentheil eine in Wasser nur wenig lösliche, und verhältnismässig sehr beständige Säure, die sich mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit darstellen lässt. Zu diesem Zwecke ist es zunächst nöthig, die Metadiazobenzoësäure in das Kaliumsalz der Diazobenzoësulfonsäure überzuführen, welches geschieht, indem man in eine kalte concentrirte Lösung von zwei Theilen neutralem schwefligsauren Kalium 1 Theil mit Wasser verriebene salpetersaure Metadiazobenzoësäure²⁾ nach und nach einträgt, die Lösung darauf einige Minuten lang gelinde erwärmt, und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Lässt man nun erkalten, so erhält man eine reichliche Krystallisation von diazobenzoësulfonsauren Kalium. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet es hellgelbe, lange, schmale Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_5N_3O_3, 5HKaO_3$	14.52.
Ka = 14.58.	

Um dieses Kaliumsalz in Hydrodiazobenzoësäure überzuführen, behandelt man dasselbe am besten mit Zinn und Salzsäure, wobei man genau in derselben Weise verfährt wie bei Darstellung der gewöhnlichen Amidosäuren aus den betreffenden Nitrosäuren. Wird

¹⁾ Diese Ber. IX, 891.

²⁾ Die Darstellung dieser Verbindung findet sich beschrieben Ann. Ch. u. Ph. 120. 185.

hernach die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, darauf mit Ammoniak abgesttigt und dann Essigsäure im Ueberschuss zugefügt, so scheidet sich die Hydrodiazobenzoësäure beim Erkalten in bräunlich gefärbten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle leicht vollständig rein erhalten werden können. Sie krystallisirt je nach Umständen, entweder in schwach gelblich gefärbten, dünnen, elliptischen oder auch in schlecht ausgebildeten, 3 — 6 seitigen Blättchen. Sie ist geschmack- und geruchlos, und schmilzt im Haarröhrchen bei 186° unter Aufschäumen und Zersetzung. Selbst vom heissen Wasser wird sie nur schwer aufgenommen und noch viel weniger leicht vom kalten. Gegen Alkohol verhält sie sich ebenso und Aether nimmt sie gar nicht auf. Sie zeigt eine stark saure Reaktion auf Pflanzenfarben.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₇	84	55.26	54.70
H ₃	8	5.26	5.37
N ₂	28	18.42	—
O ₂	32	21.06	—
	152	100.00.	

Salzsäure Hydrodiazobenzoësäure C₇H₃N₂O₂, HCl.

Sie ist in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslich. Versetzt man die wässrige Lösung mit Salzsäure, so scheidet sie sich in weissen Nadeln oder langen schmalen Blättchen ab.

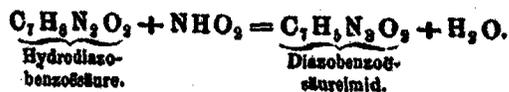
	Berechnet.	Gefunden.
C ₇ H ₃ N ₂ O ₂ , HCl		
HCl =	19.36.	19.26

Hydrodiazobenzoësaures Barium (C₇H₃N₂O₂)₂, Ba + 4H₂O.

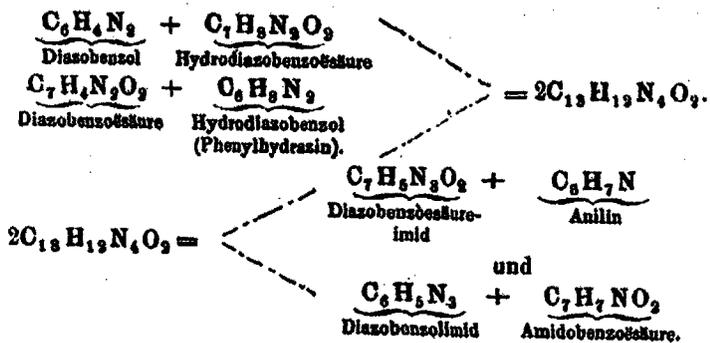
Wird durch Auflösen von kohlensaurem Barium in einer heissen wässrigen Lösung von Hydrodiazobenzoësäure erhalten, und krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Warzen.

Durch qualitative Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Hydrodiazobenzoësäure in fast all ihren Reaktionen auf's Genaueste mit dem von Herrn Fischer so schön beschriebenen Phenylhydrazin übereinstimmt, so besonders auch in ihrer leichten Reducirbarkeit durch gewisse Metallsalze und Fehling'sche Lösung. Nur in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt sie sich etwas verschieden vom Phenylhydrazin. Während dieses nämlich dadurch in die von Herrn Fischer Phenylnitrosohydrazin genannte Verbindung: C₆H₇N₂(NO) übergeht, welche letztere sich leicht unter Wasserabspaltung in das von mir beschriebene Diazobenzolimid C₆H₄N₂.NH umwandelt,

wird aus der Hydrodiazobenzoesäure ohne Weiteres Diazobenzoesäure-
 $C_6H_5N_2 \cdot NH$
 imid $CO \cdot OH$ gebildet:



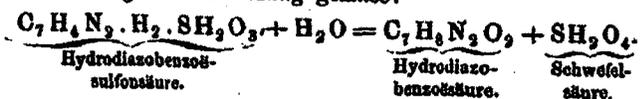
Interessant sind auch noch die folgenden Reaktionen. Lässt man salpetersaures Diazobenzol auf Hydrodiazobenzoesäure einwirken, so erhält man ebenfalls Diazobenzoesäureimid, nebst Diazobenzolimid, Anilin und Amidbenzoesäure, und ferner bilden sich dieselben Körper, auch wenn man umgekehrt salpetersaure Diazobenzoesäure mit Hydrodiazobenzol (Phenylhydrazin) zusammenbringt. Höchst wahrscheinlich entsteht hier in beiden Fällen zunächst eine Doppelverbindung $C_{12}H_{11}N_4O_2$, welche letztere aber sofort wieder in die eben erwähnten Produkte gespalten wird:



Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass man die Hydrodiazobenzoesäure auch nach demselben Verfahren gewinnen kann, dessen sich Herr Fischer bei Darstellung seines Phenylhydrazins bediente. Behandelt man nämlich das Diazobenzoesulfonsaure Kalium mit Zink und Essigsäure, so verwandelt es sich unter Aufnahme von 2H in hydrodiazobenzoesulfonsaures Kalium



welches in Lösung geht, und daraus, nach dem Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen, in kleinen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Warzen krystallisirt. Kocht man dieses neue Kaliumsalz mit Salzsäure, so spaltet sich die darin enthaltene Hydrodiazobenzoesulfonsäure, unter Aufnahme von 1 Atom Wasser, der folgenden Gleichung gemäss:



Ganz verschieden hiervon ist die Zersetzung, welche stattfindet, wenn man dieses Kaliumsalz mit starker Kalilauge kocht. Es wird nämlich dabei die Diazogruppe der Hydrodiazobenzoesulfonsäure unter Stickgasentwicklung geradeauf in Benzoesäure übergeführt, wahrscheinlich in nachstehender Weise:



448. H. Vohl: Untersuchung des Getreidemehls auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen.

(Eingegangen am 6. November.)

Das Vorkommen von Getreidemehl, welches mit Mineralsubstanzen zur Vermehrung des Gewichtes gemischt ist hat in jüngster Zeit und besonders in der Rheinprovinz und Westphalen bedeutend zugenommen. Hauptsächlich sind es Gyps, Schwerspath, Thon, (China-clay) kohlen-saurer Kalk, Silix (gepulverter Quarz), welche als Verfälschungsmittel in Anwendung kommen.

Das meiste derartig verfälschte Mehl, wird aus Holland nach jenen Provinzen importirt. Auch werden die Fälschungsmittel selbst unter einem anderen Namen von dort aus eingeführt und der Handel mit denselben hat eine erhebliche Ausdehnung erfahren.

Es ist deshalb von der grössten Wichtigkeit eine Methode zu haben, nach welcher in dem fraglichen Mehl, schnell und sicher das Vorhandensein dieser Fälschungsmittel nachgewiesen werden kann.

Die bisherige Methode durch Einäschern des Mehls die Quantität der Asche zu bestimmen und durch Analysiren der Letzteren die Qualität derselben zu ermitteln ist umständlich und zeitraubend, da man zu jeder Probe mindestens 10 bis 15 Gr. Mehl zu verbrennen hat und die Operation in Plattingefässen geschehen muss, welche in den meisten Fällen eine zu geringe Capacität haben um auf einmial das ganze zu verbrennende Quantum fassen zu können und demnach ein mehrmaliges Nachfüllen nothwendig wird.

Bei polizeilichen Recherchen ist es jedoch eine Nothwendigkeit das beschlagnahmte Mehl, wovon oft 20 bis 30 verschiedene Proben vorliegen, binnen kürzester Frist d. h. binnen wenigen Tagen, oft sogar binnen wenigen Stunden zu untersuchen. Vermittelst der bisherigen Methode war dieses aber nicht möglich.

Da ich häufig in der Lage war und noch bin an einem Tage eine grosse Anzahl verschiedener Mehlsorten untersuchen zu müssen, so habe ich durch vielfache Versuche eine Methode ermittelt, nach welcher es möglich ist bequem binnen 10 bis 15 Minuten eine derartige

Verfälschung des Mehls mit Sicherheit qualitativ nachzuweisen, welches vorab, bezüglich der zu ergreifenden polizeilichen Massregeln, vollständig genügt.

Das betreffende Verfahren beruht auf der Verbrennung des zu untersuchenden Mehls durch Verpuffung mit reinem (schwefelsäurefreiem) Kalisalpeter. Ein geringer Chlorgehalt schadet nicht, weil die Roggen- und Weizenasche stets einen mehr oder minder grossen Chlorgehalt zeigt und es auf die Bestimmung desselben nicht ankommt¹⁾.

Bei dieser Verpuffung bildet sich selbstverständlich kohlen-saures Kali, welches bei der bedeutend hohen Temperatur, die mit dieser energischen Verbrennung verbunden ist, die dem Mehle beigemischten schwefelsauren Erden und Thonsilicate vollständig aufschliesst.

Wird reines Roggen- oder Weizenmehl mit dem doppelten Gewicht gepulvertem Kalisalpeter innig gemischt und das Gemisch in einem geräumigen Platintiegel oder grossen Platinschale zur Verpuffung gebracht, so resultirt eine Schmelze, welche keine Spur Kohle enthält und nach dem Erkalten ein mehr oder minder schwach gelblich grüne Farbe besitzt. Letztere rührt von einem der Getreideasche nie fehlenden Mangangehalt her.

Diese Schmelze löst sich bei reinem Mehl fast vollständig in destillirtem Wasser; nur einige Flocken bleiben ungelöst zurück und trüben schwach die Lösung.

Das Filtrat dieser Lösung entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt neben Kohlensäure erhebliche Mengen von salpetriger Säure; eine Trübung, welche durch Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet, tritt bei reinem Weizen- und Roggenmehl niemals ein. Findet anfänglich der Neutralisation eine derartige Ausscheidung statt, welche im Ueberschuss der Säure wieder gelöst wird, so deutet dieses auf eine Verunreinigung mit einem Silicate oder mit Silix.

Setzt man zu dem angesäuerten Filtrat einige Tropfen Chlorbariumlösung, so bleibt die Flüssigkeit im Anfange klar, erst nach einiger Zeit wird sie schwach opalisirend getrübt, durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. Der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche

¹⁾ Die Angabe von R. Fresenius, (Dr. Pompejus Al. Böley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, II. Aufl., pag. 411), dass die Roggen- und Weizenasche niemals Chlorverbindungen enthalte, und dass das Vorkommen derselben in der Asche eine Verunreinigung des betreffenden Mehls mit Leguminosenmehl bekunden, ist unrichtig und giebt zu höchst nachtheiligen Täuschungen Veranlassung. Ich habe bei der Untersuchung von circa 800 verschiedenen Roggen- und Weizenmehlproben stets einen Chlorgehalt, in nicht gerade unerheblicher Menge, nachweisen können, obgleich der angewandte Kalisalpeter vollständig chlorfrei war.

von reinem Roggen- oder Weizenmehl ist demnach ein äusserst geringer.

Nach Th. May und G. Ogston (Jahresb. v. J. v. Liebig und Herm. Kopp, Band II, Tabelle D zu pag. 656) enthält der Roggen (ganzes Korn) durchschnittlich 1,6 pCt. Asche und in dieser sind 0,17 pCt. Schwefelsäure enthalten. Es kommen demnach auf 100 Roggen nur 0,0027 pCt. Schwefelsäure; der Weizen (das ganze Korn) enthält nach ihnen durchschnittlich 1,96 pCt. Asche in welcher 0,2 pCt. Schwefelsäure vorhanden sind. Demnach kommen auf 100 Weizen nur 0,0039 pCt. Schwefelsäure.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Getreidemehls beträgt durchschnittlich 12 pCt. und es berechnet sich der Schwefelsäuregehalt demnach für das Roggenmehl zu 0,0023 und für das Weizenmehl zu 0,0034 pCt. Wenn man also zu der Untersuchung nur 10 Gr. Mehl anwendet, so können diese im Maximum beim Roggen 0,00023 und beim Weizen 0,00034 Gr. Schwefelsäure enthalten.

Da May und Ogston zur Bestimmung der Asche, resp. der Schwefelsäure im Roggen und Weizen, das Samenkorn mit den Hülsen (Kleien) verwandten, so ist der für das Mehl berechnete geringe Schwefelsäuregehalt offenbar zu hoch gegriffen und müsste der verhältnissmässig hohe Schwefelsäuregehalt der Kleienasche in Abzug gebracht werden.

Da nun eine jede Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt, welche die Flüssigkeit mehr wie opalisirend trübt, auf eine Vermischung mit schwefelsauren Erden schliessen lässt, so ist es einleuchtend, warum der zur Verwendung kommende Kalialpeter absolut schwefelsäurefrei sein muss.

Setzt man zu einem Theil der mit Salzsäure angesäuerten Schmelzlösung Ammoniak im Ueberschuss, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehl vollständig klar. Tritt eine Trübung ein, so deutet dieses auf eine Beimischung einer Thonerdeverbindung hin. Eine solche Trübung ist aber, selbst bei einem hohen Gehalt an Thonverbindungen in dem fraglichen Mehl nur unbedeutend.

Der aus der Schmelzlösung abfiltrirte Niederschlag löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt nach Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak einen bräunlichen, flockigen Niederschlag von Phosphaten; nach längerer Zeit bedecken sich die Glaswände mit einer krystallinischen Ausscheidung von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia.

Giebt die salzsaure Lösung des Niederschlags mit Gypslösung einen Niederschlag, so deutet dieses auf das Vorhandensein von Schwerspath im Mehl. Entsteht in dem von den Phosphaten erhaltenen Filtrat durch oxalsaures Ammoniak eine weisse Fällung, so

enthält das Mehl eine Zufüßung von Kalksalzen (Gyps oder kohlen-saurem Kalk).

Aus dem Vorbergehenden ist der Gang, den man bei der Unter-suchung eines Mehls einzuschlagen hat, leicht ersichtlich.

Zum qualitativen Nachweis verfährt man folgendermassen. Es werden mindestens 10 Gr. des fraglichen Mehls mit 20 Gr. Kalisal-peter innig gemischt und ein Theil der Mischung z. B. ein Theelöffel-voll in eine geräumige Platinschale oder einen geräumigen Platin-tiegel gegeben. Denselben stellt man auf ein Lampenstativ und ent-zündet das Gemisch mit einem glühenden Draht. (Die Entzündung durch Erhitzen von Aussen einzuleiten ist nicht rathsam indem da-durch ein Herausschleudern der glühenden Masse hervorgerufen wird). Nach der Verpuffung setzt man eine neue Portion des Gemisches zu und verfährt so weiter, bis die ganze Mischung verpufft ist. Selbst-verständlich muss vor einem neuen Zusatz jedesmal die Verpuffung der vorigen Portion stattgefunden haben. Bei dieser Operation findet stets ein mehr oder minder starkes Verspritzen der glühenden Masse statt, weshalb man sich davor schützen muss; auch ist der dabei auftretende starke Rauch belästigend, weshalb die Verpuffung ent-weder im Freien oder unter einem gutziehenden Rauchfang vorzu-nehmen ist.

Diese Methode, welche zum qualitativen Nachweis vortrefflich ist, eignet sich wegen des erheblichen Verlustes durch Verspritzen nicht zu quantitativen Bestimmungen.

Soll eine quantitative Bestimmung gemacht werden, so muss man das fragliche Mehl ausser mit dem doppelten Gewichte Kalisal-peter noch mit dem fünffachen Gewichte kohlen-saurem Kali-Natron mischen und das Gemisch, nachdem man es in einem geräumigen Platintiegel mit destillirtem Wasser befeuchtet hat, im Wasserbade trocknen. Durch den Zusatz von kohlen-saurem Kali-Natron wird die Verpuffung sehr verlangsamt und durch das Befeuchten mit Wasser und nach-herige Trocknen wird eine feste, compacte Masse gebildet, die ein sofortiges Entzünden der ganzen Masse nicht zulässt und ein allmäh-liches Verbrennen bedingt. Man bringt nun den Platintiegel mit dem Gemisch bedeckt in einen grösseren Platin- oder Eisentiegel, bedeckt denselben und erhitzt vom Boden aus bis dass die Entzündung im Platintiegel stattgefunden hat.

Nach dem Erkalten wird die Bestimmung der einzelnen Substan-zen je nach dem Resultate der qualitativen Prüfung bewerkstelligt.

Nach dieser Methode wurde noch $\frac{1}{10}$ pCt. dieser Mineralverfäl-schungen mit grosser Sicherheit nachgewiesen.

Man kann annehmen, dass eine Verunreinigung des Mehles bis zu 1 pCt. wohl nur eine zufällige ist, dass jedoch ein höherer Pro-centsatz eine gefliessenliche Zumischung annehmen lässt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die Verputzung niemals in Porcellantiegeln vorgenommen werden darf, weil sonst die Schmelze stets kieselsäure- und thonerdehaltig wird. Ausserdem sind Porcellantiegel bei der heftigen und schnellen Temperaturerhöhung gewöhnlich dem Springen unterworfen; im äussersten Falle kann ein Schmiedeeisentiegel den Platintiegel ersetzen.

Ferner hat man bei der Probenahme aus den Säcken oder Fässern darauf zu achten, dass in den meisten Fällen die oberste Schicht aus gutem, ungefälchten Mehl besteht und erst im zweiten Drittel des Sackes oder des Fasses die Mischung beginnt. Man muss demnach bei verdächtiger Waare aus verschiedenen Höhen Proben ziehen, was bei Fässern leicht durch Anbohren und bei Säcken durch Einschnitte geschehen kann.

Cöln, 20. September 1876.

449. H. Vohl: Vorläufige Notiz, die Kohlensäure-Quellen des Kyll-Thales in der Eifel betreffend.

Die Wichtigkeit der natürlichen Quellen reiner Kohlensäure für die Technik veranlasst mich die Industriellen auf das Vorkommen bedeutender Kohlensäure-Quellen in der Eifel aufmerksam zu machen.

Beszüglich des Reichthums an Kohlensäure-Quellen ist das Kyll-Thal in der Eifel dem Brohl-Thale würdig zur Seite zu stellen.

Besonders ist es die Strecke des Kyll-Thales von Hillesheim bis unterhalb Deusborn, welche überaus reich an Mineralquellen und Gasexhalationen ist.

Zu den bemerkenswertheaten Fundorten sind die nachgenannten zu zählen.

Zwischen Hillesheim und Gerolstein, seitlich auf dem rechten Ufer des alten Kyllbettes finden sich allenthalben Kohlensäure-Exhalationen; namentlich sind die sehr reichen Kohlensäurequellen am Fusse der Kasselburg zu erwähnen, zu deren Fassung man jetzt übergeht.

Auch in der Umgegend von Gerolstein kann man an vielen Stellen die Entwicklung von Kohlensäure wahrnehmen. Zwischen Gerolstein und der Eisenbahn befindet sich in einer Wiese an dem Wege zum Bahnhof ein alkalischer Sauerling, in dessen Wasser ich spectral-analytisch Lithion nachgewiesen habe. Das Wasser soll sich jedoch zur Verwendung nicht eignen, wesshalb der Brunnen sozusagen verwaorlost ist.

Beszüglich dieser Kohlensäure-Quellen verdient die Umgegend von Hillesheim und Gerolstein einer genaueren Untersuchung.

Das reichlichste Vorkommen dieser Kohlensäureexhalationen findet sich jedoch zu Birresborn und dessen Umgebung auf beiden Ufern

der Kyll und selbst in dem Kyllbette, und thalabwärts bis über Deusborn hinaus.

Die Menge des auf dieser Strecke aus Klüften und Spalten sich täglich entwickelnden kohlensauren Gases ist enorm zu nennen.

Ausser der schon den Römern bekannten, sehr kohlenäure- und lithionreichen Mineralquelle oberhalb Birresborn an der Eifelbahn, findet sich gegenüber diesem Brunnen auf dem linken Ufer der Kyll, in einem der Gemeinde Gerolstein zugehörigen Hochwalde eine sehr kräftige „Mofette“ deren Ausströmungen suwellen auf mehrere Schritte hörbar sind. Es ist mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen und viele Anzeichen sprechen dafür, dass diese Gasexhalationen aus denselben Klüften und Spalten treten, welche auch den Birresborner Mineralbrunnen speisen. Eine genauere Untersuchung dieser Gasquelle ist ebenfalls hier angezeigt. Es ist fast mit Bestimmtheit anzunehmen, dass man durch Bohren und Abteufung mächtige Kohlen säurequellen erschliessen und Mineralquellen antreffen wird, deren Gehalt an Mineralsubstanzen dem des Birresborner Mineralwassers fast gleich sein wird.

Ferner kommt auf dem rechten Kyllufer, einige Minuten südwestlich von dem Dorfe Birresborn, fast am Wege in einer Wiese eine mehr kohlenäurereiche Mineralquelle vor, deren Wasser trotz der vielen Süswasserszufüsse einen vortrefflichen Geschmack hat. Die Quelle hat bis dato keine Fassung erfahren und es unterliegt keinem Zweifel, dass bei richtiger Fassung und Abhaltung der Süswasserszufüsse hier ein kräftiger, alkalischer Säuerling zu erzielen ist. Ich habe das Wasser, von welchem mir nur eine sehr geringe Menge zu Gebote stand, chemisch untersucht und vorherrschend kohlensaures Natron neben Chlornatrium und kohlensaurer Magnesia nachgewiesen. Spectralanalytisch wurde in dem Wasser ebenfalls Lithion unzweifelhaft nachgewiesen.

Es ist schliesslich noch eine bedeutende Kohlensäure-Quelle in dem Kyllbette selbst zu erwähnen. Dieselbe befindet sich gleich unterhalb der Brücke bei Birresborn, nahe am linken Ufer des Flüsschens. Bei mittlerem Wasserstande kann man diese intermittirende Gasentwicklung von der Brücke aus leicht beobachten. Bei einer Erderschütterung, welche durch das Vorüberfahren eines Eisenbahnzuges verursacht wird, tritt augenblicklich in einem Umkreise von einigen Metern eine noch lebhaftere Gasentwicklung ein.

Aus dem Vorhergehenden ist leicht ersichtlich, dass namentlich die Umgegend von Birresborn reich an Mineral- und Kohlensäurequellen ist und dass bei geeigneten Maassregeln einer Verwendung dieses Gases zu industriellen Zwecken nichts entgegenstehen kann, um doppelt kohlensaure Wasser, saure kohlensaure Alkalisalze und kohlensaure Metalloxyde (Bleiweiss und Berggrün) darzustellen.

Die Reinheit der Kohlensäure, welche nur Spuren von Stickgas enthält und namentlich das Freisein von Schwefelwasserstoff befürwortet die Darstellung von Bleiweiss und Berggrün.

Das Auftreten von eisenhaltigem Ocher bei allen im Kyllthal auftretenden alkalischen Stuerlingen und Mofetten, garantiert die Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs in diesen Gasexhalationen und man versteht nicht wie Fresenius dazu kommt im Birresborner Mineralwasser einen Schwefelwasserstoffgehalt anzunehmen. (Fresenius Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel; Wiesbaden, C. M. Kraidels Verlag 1876, pag. 6 und 8).

Eine derartige Behauptung bekundet eine auffällige Unkenntnis des Verhaltens von Schwefelwasserstoff gegen eine eisenhaltige alkalische Flüssigkeit. Ein Wasser, welches neben kohlensauren Alkalien sowohl Eisenoxydul gelöst, wie auch Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, lässt die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht zu. Kommt dieses Gas mit einer derartigen Flüssigkeit zusammen, so bildet sich sofort Schwefeleisen, welches einen schwarzen Niederschlag verursacht. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung ist bei dem Birresborner Wasser ebenso wenig wie bei den andern eben beschriebenen Gasexhalationen möglich. Man kann sich leicht beim Birresborner Wasser von der Unmöglichkeit einer Schwefelwasserstoffentwicklung überzeugen, wenn man nur einen Tropfen von höchst verdünntem Schwefelwasserstoffwasser zu einer Flasche dieses Mineralwassers setzt und umschüttelt. Es bildet sich sofort ein grünlich schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen und das entweichende kohlensaure Gas verändert die Farbe des Bleipapiers auch nicht in der geringsten Weise.

Die Benutzung der natürlichen Kohlensäure-Quellen in der Technik wurde zuerst von Gust. Bischof in Vorschlag gebracht (1828) und die Firma Gebr. Rhodiss in Linz a/Rh. haben das Verdienst die erste derartige Anlage im Brohl-Thale ausgeführt zu haben.

Cöln, im October 1876.

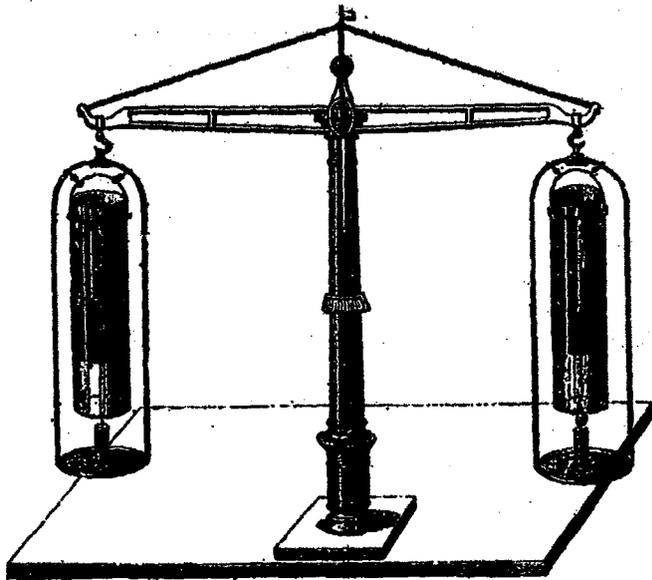
450. Victor Meyer: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Gewichtsunahme bei der Verbrennung einer Kerze.

(Ringegangen am 4. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während wir durch A. W. Hofmann's¹⁾ schönen Versuch der Verbrennung von Eisenpulver auf der Wage ein bequemes Mittel besitzen, um dem Anfänger die Gewichtsunahme bei der Verbrennung eines, ein festes, sichtbares Verbrennungsprodukt gebenden Körpers zu zeigen, fehlt es bisher an einem handlichen Verfahren, das

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II. S. 338.

Gleiche bei Körpern zu zeigen, die, wie eine Kerze, vor unseren Augen sich zu verringern, nicht aber zuzunehmen scheinen. Denn, wie Hofmann ¹⁾ und Kolbe ²⁾ mit Recht hervorheben, ist die frühere Art der Ausführung dieses Versuches unbefriedigend, weil man die zu verbrennende Kerze mit dem tarirten Apparate während des Versuches von der Wage fortnehmen muss; ferner ist die nothwendige Anwendung des Aspirators geeignet, die Aufmerksamkeit des Schülers vom eigentlichen Hauptpunkte abzulenken. Den erstgenannten Uebelstand beseitigte Kolbe ²⁾. Er verbrennt die Kerze in einem an der Wage befestigten, mit der Luftpumpe verbundenen Apparate, der aus 5, unter einander durch Glasröhren und Kautschukstopfen zusammenhängenden Glasgefässen besteht. Dieser elegante Apparat, welcher nicht nur die Gewichtszunahme zu constatiren, sondern auch die Verbrennungspro-



dukte qualitativ und wenn man will, sogar quantitativ zu untersuchen gestattet, entspricht indessen wohl mehr den Erfordernissen eines wissenschaftlichen Instrumentes als einer zur Vorlesungsdemonstration geeigneten Vorrichtung. Denn einerseits macht ihn seine sehr complicirte Einrichtung für den Anfänger schwer verständlich, andererseits erscheint diesem eine, mit der Luftpumpe zu unterhaltende Verbrennung der an freier Luft stattfindenden nicht ohne weiteres vergleich-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, S. 286.

²⁾ Kolbe, diese Berichte II, S. 680.

bar; endlich wird der Apparat in seiner Wirkung auf den Schöler dadurch beeinträchtigt, dass er nicht völlig frei zu schweben scheint, da er mit der feststehenden Luftpumpe in Verbindung bleiben muss. — Auch sonstige, von anderen Chemikern zum gleichen Zwecke construirte Apparate haben sich, so weit mir bekannt, nicht zureichend oder einfach genug erwiesen.

Der gewünschte Erfolg lässt sich folgendermaassen auf die einfachste Weise in wenigen Minuten erreichen:

Ein Stück Stearinkerze von ca. 45 Mm. Länge steht auf der Wagschale; über der Kerze hängt, mittelst Drahtes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher gläserner Gaslampen-Cylinder (von ca. 210—230 Mm. Höhe und 45—50 Mm. Weite), so dass nur der obere Theil der Kerzenflamme in denselben hineinragt. Ca. 50—60 Mm. über der unteren Oeffnung des Cylinders befindet sich in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Theil des Cylinders wird mit einigen grossen, derben Stücken festen Aetznatrons locker gefüllt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze entzündet, so erfolgt die Verbrennung eben so leicht und ruhig wie an freier Luft, und schon nach wenigen Minuten zeigt sich ein sehr bedeutendes Sinken der Schale, auf welcher die Verbrennung stattfindet. Nach 6 Minuten beträgt die Gewichtszunahme 1 Gramm, nach $\frac{1}{2}$ Stunde mehr als 3 Gramm. Will man einem skeptischen Auditorium gegenüber dem Einwand begegnen, dass die Gewichtszunahme etwa durch eine, vom Aetznatron ausgeübte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, so kann man als Tara auf die andere Wagschale genau die nämliche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unentzündet lassen. Der Erfolg des Versuchs bleibt dem beschriebenen genau gleich. (Siehe beistehende Figur.)

Zürich, den 1. November 1876.

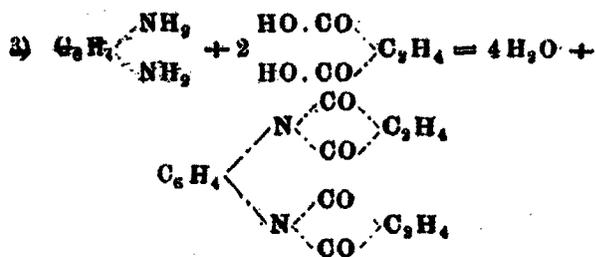
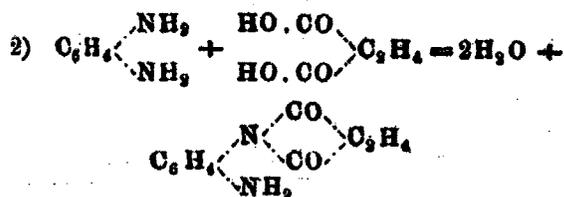
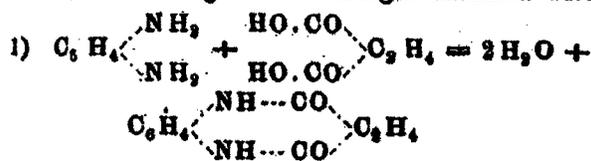
451. Rud. Biedermann: Ueber Disuccinylphenylendiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Schon vor längerer Zeit habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung zweibasischer Säuren auf zweisäurige Amine begonnen. Ich erlaube mir heute eine erste kurze Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen.

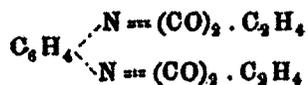
Zunächst habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Conen die Einwirkung von Bernsteinsäure, resp. Succinylchlorid und Bernsteinsäureanhydrid, auf Metaphenylendiamin (Schmelzp. 140° , aus Metanitril) untersucht.

Von vornherein konnte man annehmen, dass eine oder mehrere Reactionen im Sinne der folgenden Gleichungen stattfinden würden.



Es stellte sich bei unseren bisher angestellten Versuchen heraus, dass stets und ausschliesslich die dritte Reaction stattfindet. Anfangs nahmen wir zu dieser Reaction Succinylchlorid, dann Bernsteinsäureanhydrid; schliesslich aber bedienten wir uns mit gleichem Erfolg der Bernsteinsäure selbst und verfahren dabei so, dass wir ein Gemisch von Phenylendiamin und Bernsteinsäure eine halbe Stunde lang bei etwa 200° im Schmelzen erhielten.

Nach dem Auskochen mit heissem Wasser blieb ein krystallisirter Körper zurück, der all den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen widersteht. Eisessig vermag ihn in sehr geringer Menge zu lösen und man erhält aus der Lösung glänzende Kryställchen. Der Körper schmilzt, aber erst in sehr hoher Temperatur, welche jenseits der Grenze des Quecksilberthermometers liegt. Aus einem bis zur dunkeln Rothgluth erhitzten Platintiegel kann man ihn in weissen glänzenden Nadeln sublimirt erhalten. Das ziemlich weisse Rohprodukt ist indess schon fast ganz rein. Unsere Analysen führten auf die Formel



So fanden wir z. B.

		Theorie	Versuch
C ₁₄	168	61.76	61.59
H ₁₂	12	4.41	4.58
N ₂	29	10.29	10.41
O ₄	64	23.54	—
	<u>273</u>	<u>100.00</u>	

Der Körper verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Bei anhaltendem Kochen mit Alkali zerfällt er in Phenylendiamin und Bernsteinsäure.

Wir versuchten ein Nitroprodukt darzustellen, um durch Reduction desselben einen den Aethenylverbindungen analogen Körper darzustellen, ähnlich wie Hr. Hübner¹⁾ aus acetyliertem Phenylendiamin Aethenyltriamidobenzol erhalten hat. Das Disuccinylphenylendiamin besitzt indess eine so grosse Widerstandsfähigkeit, dass es mit rauchender Salpetersäure nicht zu nitriren ist. In der Hitze löst es sich darin in beträchtlicher Menge, fällt aber beim Erkalten unverändert in schönen Krystallnadeln wieder aus. Ja, dies ist fast das einzige Mittel den Körper umzukrystallisiren. Die oben mitgetheilte Analyse ist mit einem auf diese Weise erhaltenen Produkt ausgeführt worden. Die Verbindung wird indessen nitriert, wenn man sie mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und concentrirtester Salpetersäure oder von Phosphorsäureanhydrid und Salpetersäure behandelt. Es entsteht ein gelber Nitro-Körper, den wir aber in so geringer Menge erhielten, dass wir auf seine Untersuchung verzichtet haben.

Wie die Bernsteinsäure, so liefert auch Phtalsäureanhydrid mit den Diaminen Verbindungen, die auch deshalb ein besonderes Interesse beanspruchen, weil sie sich vielleicht den Baeyer'schen Phtaleinen an die Seite stellen. Ich habe bereits durch einfaches Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Meta- und Para-Phenylendiamin, sowie mit Toluyldiamin (Schmelzp. 99°) Körper erhalten, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin. Auch Oxysäuren, wie Salicylsäure, scheinen derartige Condensationsprodukte liefern zu können.

Ich bin zu dieser kurzen Mittheilung veranlasst, einmal weil mein bisheriger Mitarbeiter, Hr. Conen, nicht mehr in der Lage ist, sich an dieser Arbeit zu betheiligen, und zweitens, weil ich mir dieses Untersuchungsfeld für einige Zeit reserviren möchte.

¹⁾ Hübner, diese Ber. Jahrg. 1872. S. 928.

452. O. Koenig: Ueber die Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf die Sulfate bei verschiedenen Temperaturen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Mittheilung.

Die Einwirkung wasserfreier Salzsäure auf Sulfate, insbesondere auf Glaubersalz, bildete den Gegenstand einer im Jahre 1874 vom polytechnischen Verein zu Karlsruhe auf Vorschlag von Herrn Lothar Meyer gestellten Preisfrage. Bei der Bearbeitung dieses Gegenstandes bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche zum Theil den hergebrachten Anschauungen widersprechen. Das alte Dogma, dass die Schwefelsäure eine stärkere Säure sei als die Salzsäure hat zwar schon Julius Thomsen durch seine Untersuchung über Berthollet's Gesetz¹⁾ widerlegt, indem er zeigte, dass in verdünnter Lösung die Salzsäure die doppelte Acidität der Schwefelsäure besitzt, d. h. bei gleichen Aequivalenten ihr $\frac{1}{2}$ der Basis entzieht.

Indessen möchte es doch manchem Leser überraschen, dass Chlorwasserstoffgas verschiedene Sulfate selbst bei verhältnissmässig geringem Ueberschuss und bei sehr niedrigen Temperaturen quantitativ in Chlorid und Schwefelsäure zersetzt.

Da die Veröffentlichung meiner vollständigen Arbeit sich voraussichtlich noch einige Zeit verzögern wird, so will ich hier vorläufig einige der mir bemerkenswerth erscheinenden Ergebnisse mittheilen.

Kaliumsulfat (K_2SO_4) wird sowohl in der Kälte wie bei gewöhnlicher Temperatur von trockener gasförmiger Salzsäure nicht angegriffen, auf 100° erhitzt waren nur an einzelnen Stellen die Kanten der Krystalle schwach zerfressen, obwohl bei diesen Versuchen die Salzsäure zwei Stunden lang einwirkte.

Bei einer Temperatur von 360° liess sich nach mehrstündiger Einwirkung in dem vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge Schwefelsäure nachweisen.

Eine vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei höherer Temperatur ein²⁾. Die Versuche bei noch nicht eingetretener Dunkelrothgluth in einem Glaser'schen Ofen angestellt, gaben fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

1) 0.6194 Grm. gaben nach 2 Stunden 0.7402 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 49.225 pCt. Schwefelsäure (SO_4).

2) 0.5923 Grm. gaben nach 3 Stunden 0.7159 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 49.78 pCt. SO_4 .

¹⁾ Pogg. Ann.

²⁾ Boussingault, *Compt. rend.* 78. 598.

Der Rückstand wog 0.5008 Grm., die Chlorbestimmung darin ergab 47.06 pCt. Cl.

K_2SO_4 verlangt 50.505 pCt. SO_4 .

KCl verlangt 47.52 pCt. Cl.

Entwässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4) lässt sich ebenso wie das Kaliumsulfat nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzen. Die auf gleiche Weise angestellten Versuche gaben folgende Resultate.

1) Angewandt 0.4282 Grm. nach 2 Stunden wurden erhalten: 0.6925 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 66.63 pCt. SO_4 .

2) 0.5738 Gr. gaben nach $2\frac{1}{4}$ Stunden 0.9404 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 67.54 pCt. SO_4 .

Na_2SO_4 verlangt 67.605 pCt. SO_4 .

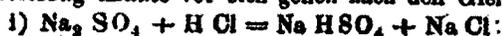
Anders verhält es sich mit dem zehnfach gewässerten Salz.

$Na_2SO_4 + 10H_2O$ geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Salzsäuregas vollständig in Chlornatrium über, auch bei einer Abkühlung bis (-17°) geht die Zersetzung, wenn auch langsamer, vor sich. Das Glaubersalz schmilzt hierbei zuerst in seinem Krystallwasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung (-17°), dann aber steigt die Temperatur schnell und schwankt während der Zersetzung zwischen 53 und 55° . Dabei scheidet sich rasch ein feinkörniges, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop Würfelform zeigend) aus, welches, nach der Analyse aus reinem NaCl bestehend, sich schnell zu Boden setzt und nach beendeter Zersetzung mittelst Platinfilter und Trichter von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Absaugen der letzteren befreit wurde. Der Rückstand auf dem Trichter liess sich dann durch mehrmaliges Durchsaugen von absolutem Alkohol fast vollkommen rein erhalten; es war nöthig bei diesem Versuch, der durchgehends quantitativ ausgeführt wurde, nicht zu kleine Mengen der Zersetzung zu unterwerfen, um den Einfluss der auftretenden Fehlerquellen möglichst zu verkleinern.

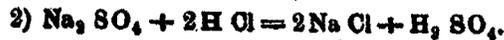
Es wurden angewandt: 48,940 Grm. krystallisirtes Natriumsulfat. Die nachfolgende Zusammenstellung ergibt die Resultate der Analysen.

Erhalten wurden.	Na_2	SO_4	HCl
16.8400 Gr. fester Rückstand	6.4220	0.2604	10.1195
27.5400 Gr. Flüssigkeit	0.1691	8.4930	5.9977
153.924 Gr. Waschflüssigkeit	0.2718	5.354	6.6030

Die Zersetzung konnte vor sich gehen nach den Gleichungen:



oder:



In beiden Fällen muss demnach NaCl entstehen und zwar bei vollständiger Zersetzung (nach Gl. 2) doppelt so viel als nach Gl. 1.

Die Versuche ergaben nun 16.840 Grm. NaCl und 14.107 Grm. SO_4 während 48.940 Grm. Glaubersalz bei einem Gehalt von 14.590 SO_4 17.47 Grm. NaCl entsprechen, mithin muss vollständige Zersetzung eingetreten sein.

Wenn man das krystallisirte Sulfat während der Einwirkung des salzsauren Gases gleichzeitig erwärmt, so geht die Zersetzung sehr schnell vor sich.

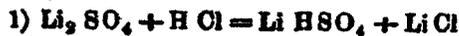
Entwässertes Lithionsulfat (Li_2SO_4) lässt sich unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Sulfate der Alkalien zersetzen und in Chlorid überführen, wobei jedoch immer kleine Mengen sich verflüchtigen. (Jedenfalls als Chlorid).

1) 0.5248 Grm. gaben nach $1\frac{1}{2}$ Stunde in dem vorgelegten Wasser 1.0844 Ba $\text{SO}_4 = 0.44679$ oder 85.18 pCt. SO_4 .

2) 0.7484 Grm. gaben 1.5689 Ba SO_4 entsprechend 0.6463 $\text{SO}_4 = 86.94$ pCt. SO_4 .

Li_2SO_4 enthält 86.956 pCt. SO_4 .

$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas zersetzen. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung auf. Es ist jedoch nicht möglich, die ganze Menge des entstandenen Chlorlithiums getrennt zu erhalten, da ein grosser Theil desselben in dem Krystallwasser seiner Leichtlöslichkeit wegen, trotz des Salzsäuregehaltes gelöst bleibt. Die Einwirkung könnte analog wie beim Glaubersalz eine doppelte sein.



oder:



Auch bei diesen Versuchen ergibt sich aus der Gewichtszunahme wie den Analysen, dass 2 Mol. HCl aufgenommen werden. Der bei den Analysen und auch bei der Zunahme sich ergebende kleine Ueberschuss ist auf die vom Wasser absorbirte Menge HCl zurückzuführen.

Der Einwirkung wurden unterworfen 12.748 Grm. $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das nach $2\frac{1}{2}$ Stunden konstante Gewicht ergab eine Zunahme von 7.3 Grm. Die Chlorbestimmung wurde derart ausgeführt, dass man den ganzen Kolbeninhalt in Wasser löste und auf 250 Cc verdünnte, von dieser Lösung wurden dann je 50 Cc zur Chlorbestimmung verwandt.

1) 50 Cc der Lösung gaben 0.5714 Ag Cl = 0.726 HCl oder 7.29 Grm. HCl auf 12.748 Grm. ($\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

2) 50 Co gaben 0.5731 Ag Cl = 0.7275 H Cl oder 7.306 Grm. H Cl auf 12.748 Grm.

Die angewandte Menge von 12.748 Grm. braucht zur Umbildung in 2 Li Cl — 7.268 H Cl.

Die über die Zersetzung von Ca SO_4 , Sr SO_4 und Ba SO_4 ausgeführten Versuche gaben im Glaser'schen Ofen bei Dunkelrothgluth angestellte Resultate, die mit den früheren Versuchen von Boussingault übereinstimmen¹⁾. Die Dauer der Einwirkung betrug bei jedem Versuch 2 Stunden. Die Resultate sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Angewandt.	Freie H_2SO_4		Rückstand als Chlorid	
	berechnet als SO_4	gefunden.	gefunden	berechnet.
0.4238 Gr. Ca SO_4	0.2991	0.2969	0.3462	0.2458
0.5222 Gr. $\text{Ca SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2914	0.2900	0.3367	0.3370
0.4418 Gr. Sr SO_4	0.231	0.2205	0.3788	0.3816
0.3822 Gr. Ba SO_4	0.1574	0.1526	0.3390	0.2411

Die bei der Zersetzung von Ca SO_4 und Sr SO_4 erhaltenen Rückstände enthielten noch Schwefelsäure, waren mithin noch nicht vollständig zersetzt, daher das grössere Gewicht des Rückstandes.

Carlsruhe, September 1876.

453. C. Hensgen: Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf Sulfate bei verschiedenen Temperaturen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Carlsruhe.)

(Vorlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

II. Mittheilung.

Entwässertes Kupfersulfat (Cu SO_4) wird von trockener Salzsäure stark angegriffen und scheint ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{Cu SO}_4 + 2\text{H Cl}$ zu bilden.

Die darüber früher angestellte Untersuchung²⁾ wurde wiederholt und vervollständigt, da die sich früher ergebenden Resultate nicht genügend erschienen.

¹⁾ *Compt. rend.* 78. 593.

²⁾ Kane, *Annal. d. Pharm.* 19. 1.

Um festzustellen, wieviel HCl von dem Sulfat aufgenommen wird, wurden 27.510 Grm. Cu SO_4 einem Strom von salzsaurem Gas ausgesetzt, bis sich ein konstantes Gewicht ergab.

Nach mehrstündigem Einleiten und wiederholten Wägungen ergab sich eine konstante Gewichtszunahme von 12.601 Grm. Das wasserfreie Kupfersulfat nahm also 45.8 pCt. seines Gewichts an Salzsäure auf. Wenn ein Molekül Kupfervitriol 2 Moleküle Salzsäure aufnehmen soll, muss die Gewichtszunahme 45.7 Grm. betragen.

Die Analyse des erhaltenen Produktes ergab folgende Resultate:

0.4772 Grm.	-	-	0.5342 Ag. Cl = 28.56 pCt. Cl.
0.4772	-	-	0.5184 Ba SO_4 = 44.32 pCt. SO_4 .
0.8028	-	-	0.2862 Cu O = 28.46 pCt. Cu.
Gefunden.			
Cu = 28.46			27.280
SO_4 = 44.32			41.308
HCl = 28.56			31.411
			<hr/>
101.84			99.999

Das Sulfat nimmt die Salzsäure unter starker Erhitzung auf und färbt sich dunkelbraun, es verliert dabei (wie schon Kane bemerkte) seine pulvrige Gestalt und ballt sich, scheinbar feucht geworden, zusammen, obwohl die eintretende Salzsäure vollkommen getrocknet war.

Dieser Körper geht an trockener Luft über Aetskalk unter vollständiger Abgabe der Salzsäure wieder in wasserfreies Sulfat über. In gewöhnlicher Luft färbt er sich zuerst grünlich und verwandelt sich zuletzt in das fünffach gewässerte blaue Sulfat.

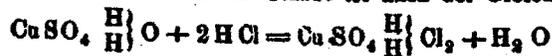
Beim Erhitzen verliert er gleichfalls wieder seine sämtliche Salzsäure und wird weiss.

7.8820 Grm. des braunen Körpers gaben 2.5278 Grm. Verlust, entsprechend 32.07 pCt.

In starker Hitze wird das Sulfat von der Salzsäure nicht oder nur schwach angegriffen.

In gleicher Weise wie das wasserfreie Sulfat verhält sich das einfach gewässerte Salz ($\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

Aus dem gleichen Verhalten dieses Salzes liess sich die schon von Kane erwähnte Vermuthung rechtfertigen, dass der Chlorwasserstoff das Wasser zu ersetzen im Stande ist nach der Gleichung:



Verschiedene Eigenschaften dagegen sprechen dafür, dass die Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure getreten ist, namentlich gehört dahin das Feuchtwerden bei der Einwirkung, was sich wohl kaum anders als aus der Entstehung freien Schwefelsäurehydrats erklären lässt; die Farbe des Körpers stimmt mit der des wasserfreien Chlorids Cu Cl_2 vollkommen überein; ebenso gehört hierher die Unbeständig-

keit der Verbindung selbst in trockener Luft. Beweis hierfür ist ferner der Versuch, dass, wenn man krystallisiertes Kupferchlorid ($\text{Cu Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, man eine Verbindung von genau derselben Farbe erhält, die an trockener Luft über Aetzkalk gleichfalls Sulfat liefert.

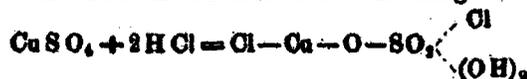
Dass bei der Zersetzung von CuSO_4 oder $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mittelst Salzsäure gleichwohl Wärme frei wird, obschon die Neutralisationswärme der Schwefelsäure grösser ist als die der Salzsäure, erklärt sich aus der Condensation des gasförmigen Chlorwasserstoffs.

Es wäre indessen nicht unmöglich, dass nur ein Theil des Kupfersulfats nach der Gleichung

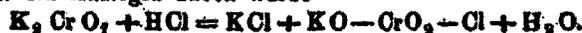


zersetzt würde.

Vielleicht findet ausserdem noch die Umsetzung statt:



welche in der Bildung von Chlorochromat (aus Salzsäure und Parachromat ein Analogon haben würde



Ueber die Einwirkung auf das fünffache gewässerte Salz werde ich in nächster Zeit berichten. Hier will ich nur noch erwähnen, dass die aus wasserfreiem Kupfervitriol und Chlorwasserstoff entstehende Verbindung ohne Zweifel eine wichtige Rolle bei der Chlorbereitung nach Deacon'schem Verfahren spielt. Gelegentlich eines Besuchs, den Herr Direktor Hasenclöver aus Stollberg bei Aachen im vorigen Winter dem Carlsruher Laboratorium machte, erhitze ich die Verbindung im Luftstrom und Sauerstoff, und erhielt in beiden Fällen freies Chlor und Wasser.

Carlsruhe, den 20. Oktober 1876.

454. O. Pettersson: Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten.

Fortsetzung.

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

III. Zur Kenntniss des Isomorphismus der Sulfate und Selenate.

Als das sicherste Kriterium des Isomorphismus von zwei Substanzen betrachtet man den Umstand, ob sie sich in chemischen Verbindungen nach beliebigen Verhältnissen vertreten können, ohne dass die Krystallform dadurch geändert wird. Ueber die Art und Weise, in welcher die Vertretung isomorpher Stoffe stattfindet, kann man ver-

schiedene Ansichten haben. Entweder nimmt man an, dass die Vertretung innerhalb des Moleküles geschehe, so dass zwei isomorphe Stoffe sich Atom für Atom ersetzen können bei dem Aufbau des Moleküls einer chemischen Verbindung, oder man erklärt auch die Vertretung der Bestandtheile als ein Zusammenkrystallisiren von Molekülen, die zwei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. In diesem Fall wird z. B. ein Alaunkrystall, der sich in einer gemischten Lösung von Schwefelsäure- und Selenensäurealaun gebildet hat, nicht als ein homogener Körper zu betrachten sein, sondern man muss sich die Entstehung desselben so denken, dass, um den Krystallkern herum, sich abwechselnd Schichten von Schwefelsäure und Selenensäurealaun abgesetzt hätten.

In dem Folgenden werde ich einige Versuche anführen, wobei das Volumen von Krystallen bestimmt wurde, die aus gemischten Lösungen von schwefelsauren und selenensauren Salzen krystallirt waren. Die selenensauren Salze haben durchgehend ein grösseres Volumen als die schwefelsauren, und meine Aufgabe sei eben, die Variation des Volumens der Verbindung mit dem wechselnden Gehalt derselben an Schwefelsäure und Selenensäure zu bestimmen. Wenn der Isomorphismus der Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren ¹⁾ derselben bestände, könnte man erwarten, dass das Volumen des auskrystallisirten Produkts proportional dem grösseren oder geringeren Gehalt an Selenensäure continuirlich zunehmen oder abnehmen würde. Wenn dagegen der Isomorphismus der Schwefelsäure- und Selenensäureverbindungen in einer wirklichen Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 innerhalb des Moleküls bestände, so wäre es möglich, da das Molekül jedes Schwefelsäurealauns durch ein ganz bestimmtes Volumen charakterisirt ist, dass dieses Volumen unverändert bliebe, auch wenn ein Theil der Schwefelsäure von Selenensäure ersetzt wäre, bis zu einer bestimmten Grenze, wo die Menge der Selenensäure hinreichend gross geworden, um dem Alaun die Eigenschaften und das charakteristische Volumen des Selenensäurealauns mitzutheilen.

Bei diesen Versuchen wurde die Substanz unmittelbar nach der spezifischen Gewichtsbestimmung analysirt und aus der Analyse das Molekulargewicht ausgerechnet. Zugleich habe ich bei jedem Versuch das berechnete Molekularvolumen angeführt, welches der Verbindung zukommen würde, unter der Voraussetzung, dass der Zuwachs des Volumens der chemischen Zusammensetzung und der Selenensäuremenge proportional wäre.

¹⁾ Diese Ansicht ist besonders von Frankenheim hervorgehoben worden. In derselben Weise erklärt Biot (Mem. d'Inst. vol 18) den Isomorphismus des Kalium- und Ammoniumalauns, auf optische Gründe gestützt, als eine Zusammenkrystallisation derselben.

$K_2 Al_2 4SeO_4 + 24 H_2 O$.
 Volumen von $K_2 Al_2 4SO_4 + 24 H_2 O = 541,6$;
 Volumen von $K_2 Al_2 4SeO_4 + 24 H_2 O = 568,0$.

1.

3.7990 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $15,5^\circ = 1,770$. Erhalten bei der Analyse: 3.4741 Grm. $Ba SO_4$. Das Molekulargewicht und Volumen dieses Alauns berechnet sich nach dieser Analyse zu:
 Molekulargewicht = 960.12; Molekularvolumen = 542.4.
 Berechnetes Molekularvolumen = 548.1.

2.

Aus derselben Lösung krystallisirte nachher ein Alaun von derselben Zusammensetzung und Dichte
 3.9558 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $14,2^\circ = 1,825$. Bei der Analyse wurde erhalten 2.7456 Grm. $Ba SO_4$.
 Molekulargewicht = 997.54; Molekularvolumen = 546.6.
 Berechnetes Molekularvolumen = 548.3.

3.

Die Lösung, woraus der Alaun krystallisirte, enthielt 8 Moleküle $K_2 Al_2 4SeO_4 + 24 H_2 O$ und 1 Molekül $K_2 Al_2 4SO_4 + 24 H_2 O$.
 3.6596 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $16,1^\circ C. = 1,900$. Erhalten bei der Analyse: 1.4368 Grm. $Ba SO_4$.
 Molekulargewicht = 1053.78; Molekularvolumen = 555.4.
 Berechnetes Molekularvolumen = 556.2.

4.

3.9300 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $17,6^\circ C. = 1,910$. Erhalten bei der Analyse: 1.3075 Grm. $Ba SO_4$.
 Molekulargewicht = 1067.70; Molekularvolumen = 557.8.
 Berechnetes Molekularvolumen = 557.6.

5.

3.3868 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $13,8^\circ C. = 1,921$. Erhalten bei der Analyse: 0.9360 Grm. $Ba SO_4$.
 Molekulargewicht = 1077.14; Molekularvolumen = 560.6.
 Berechnetes Molekularvolumen = 560.5.

$Li_2 8SeO_4 + H_2 O$.
 Volumen von $Li_2 8SO_4 + H_2 O = 62,14$;
 Volumen von $Li_2 8SeO_4 + H_2 O = 68,26$.

1.

Die Lösung enthielt ungefähr äquivalente Mengen der beiden Salze.

2,2720 Grm. Spec. Gewicht bei $13,6^\circ C. = 2,172$. Erhalten bei der Analyse: 3,0665 Grm. $Ba SO_4$.

Molekulargewicht = 137,55; Molekularvolumen = 63,32.
Berechnetes Molekularvolumen = 63,38.

2.

In derselben Lösung bildeten sich bei weiterem Eindampfen wiederum klare Krystalle.

1,1778 Grm. Spec. Gewicht bei 160° C. = 2,470. Erhalten bei der Analyse: 0,4580 Grm. Ba SO₄.

Molekulargewicht = 163,27; Molekularvolumen = 65,70.
Berechnetes Molekularvolumen = 66,58.

Dass die gefundenen Volumina nicht ganz mit den berechneten übereinstimmen, rührt davon her, dass die Bestimmungen des Molekulargewichts und Volumens bei so complicirten Verbindungen, wie die Alaune sind, eine ausserordentliche Genauigkeit bei der Analyse und der Dichtigkeitsbestimmung voraussetzen, um nur annähernd richtig auszufallen.

Insofern es erlaubt ist, von der Raumerfüllung der chemischen Verbindungen auf die Natur des Isomorphismus derselben zu schliessen, wage ich die Vermuthung auszusprechen, dass der Isomorphismus der Selenäure- und Schwefelsäureverbindungen in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht.

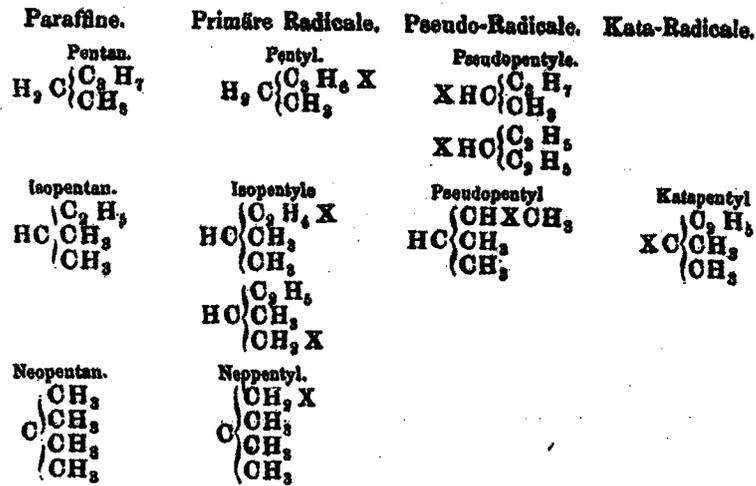
Upsala, 25. October 1876.

Correspondenzen.

455. B. Gerstl, aus London, den 3. November.

Im Märzhefte des Philos. Mag. veröffentlicht Hr. Odling eine Abhandlung über die Paraffine und deren Abkömmlinge, in welchen er eine veränderte Bezeichnung für diese Körper vorschlägt. Die leitenden Ideen des Vorschlages erhellen aus der folgenden Tabelle:

Paraffine.	Primäre Radicale.	Pseudo-Radicale.	Kata-Radicale.
Propan. $H_2C \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$	Propyl. $H_2C \begin{cases} CH_2 X \\ CH_3 \end{cases}$	Pseudopropyl. $XHC \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$	
Butan. $H_2C \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$	Butyl. $H_2C \begin{cases} C_2H_4 X \\ CH_3 \end{cases}$	Pseudobutyl. $XHC \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$	
Isobutan. $\begin{cases} CH_3 \\ HC \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	Isobutyl. $\begin{cases} CH_2 X \\ HC \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$		Katabutyl. $\begin{cases} CH_3 \\ XC \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$



Die Formeln der Alkohole sind in Uebereinstimmung mit denen der Paraffine, aus denen sie durch Eintretung von Hydroxyl für Wasserstoff stammen.

Die angeführte Abhandlung veranlasste Hrn. Armstrong im vergangenen Frühjahr der chemischen Gesellschaft einen Vorschlag zu einer systematischeren Nomenclatur der Paraffine und ihrer Derivate vorzulegen. Hr. Armstrong meinte Hrn. Odling's Neuerungen gingen nicht weit genug. Er glaubt eine systematische Nomenclatur solle das Verhältnis zwischen Homologen und Isomeren so klar wie möglich andeuten, und dass jedes Glied der isomeren Reihe denselben Wurzelnamen haben. Hr. Armstrong schlägt vor die Alkohole vom Methylalkohol abgeleitet anzusehen und, mit Adoptirung von Kolbe's Bezeichnungswiese, sie in primäre, secundäre und tertiäre Carbinole einzutheilen, je nachdem ein, zwei oder drei Radicale ersetzt wären. Diese Bezeichnungen, primäre u. s. w. wären auch auf die Aldehyde und Säuren auszudehnen. Die durch Einführung isomerer Radicale in die Muttersubstanz entstehenden Isomeren sind, nach Hrn. Armstrong, durch Vorsetzung griechischer Buchstaben von einander zu unterscheiden, welche Bezeichnung gleichzeitig die Stellung eines Gliedes in der isomeren Reihe angeben würde. Das Glied, das höheren Siedepunkt und grösseres specifisches Gewicht besitzt, wäre erst zu stellen. Die folgende Tabelle zeigt die Methode in ihrer Anwendung auf die Paraffine.

$C(C_2H_5)_{n-1}C_2H_5$ Reihe

$CH(C_2H_5)_{n-1}CH_3$ Reihe

$CH_2(C_2H_5)_{n-1}CH_2$ Reihe

Hexane
 $H_2C(CH_2)_5CH_2$
 Triethyl-
 Methan
 Sdp. 99°

Pentane
 $H_2C(CH_2)_4CH_2$
 Diethyl-
 Methan
 Sdp. 86°

Hexane
 $H_2C(CH_2)_5CH_2$
 Triethyl-
 Methan
 Sdp. 99°

Pentane
 $H_2C(CH_2)_4CH_2$
 Diethyl-
 Methan
 Sdp. 86°

Triethyl-
 Methan
 Sdp. 10°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. 30°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. ?

Diethyl-
 Methan
 Sdp. ?

Tetraethyl-
 Methan
 Sdp. 95°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. 46°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. ?

Triethyl-
 Methan
 Sdp. 10°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. 30°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. 58°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. ?

Tetraethyl-
 Methan
 Sdp. 95°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. 46°

Diethyl-
 Methan
 Sdp. ?

Die Alkohole arrangiren sich dann in folgender Weise:

CH_4O	$\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C}$ Carbinol								
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$ Methylcarbinol.								
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	α -Propylalkohol $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ Aethylcarbinol Sdp. 98°	β -Propylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{CH}_3)$ Dimethylcarbinol Sdp. 88°							
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	α -Butylalkohol. $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ α -Propylcarbinol. Sdp. 116°.	β -Butylalkohol. $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ β -Propylarbinol. Sdp. 99°.	γ -Butylalkohol. $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{CH}_3)$ Aethylmethylcarbinol. Sdp. 99°.	δ -Butylalkohol. $\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)$ $\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)$ Trimethylcarbinol. Sdp. 82°.					
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	α -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ α -Butylcarbinol. Sdp. 137°.	β -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ β -Butylcarbinol. Sdp. 130°.	γ -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ γ -Butylcarbinol. Sdp. 138°.	δ -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ δ -Butylcarbinol. Sdp. 138°.	ϵ -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Diethylarbinol Sdp. 117°.	ζ -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Diethylcarbinol Sdp. 117°.	η -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ β -Propylmethylcarbinol Sdp. 106°.	θ -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ β -Propylmethylcarbinol Sdp. 106°.	ι -Amylalkohol $\text{OH} \cdot \text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ Aethylmethylcarbinol Sdp. 98°.

Ein besonderer Gewinn obiger Zusammenstellungswaise wäre die Anregung, die dieselbe zu einer bessern Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Körper, zumal ihrer Siedepunkte gäbe.

Sollte das griechische Alphabet nicht hinreichen, hätte man etwa ein 25. Glied, so könnte die Bezeichnung $\alpha\alpha$ oder α_2 angewendet werden. Zur weiteren Illustration der Art, wie die Stellung eines Isomerides in der „isomeren“ Reihe sich von selbst erweist, diene die folgende Zusammenstellung der vier Dichlorpropane.

		Sdp.	Sp. Gew.
α -Dichlorpropan,	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$,	117°	1.20 bei 15°
β -	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$,	96°	1.16 - 14°
γ -	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$,	85°	—
δ -	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$,	70°	1.08 - 16°

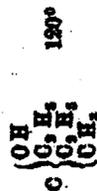
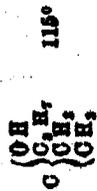
Hr. Armstrong's Plan wurde in einer späteren Sitzung von Hrn. Odling einer eingehenderen Betrachtung unterzogen. Hr. Odling kann in der vorstehenden Nomenclatur nichts Vortheilhaftes sehen. Er denkt, es wäre nicht recht, analoge Alkohole durch Vorsetzung verschiedener Prefixe vor die Namen derselben von einander zu scheidern und, auf der andern Seite Alkohole der verschiedensten Natur (normale und isomere, primäre, secundäre und tertiäre) durch identische Vorsilben mit einander zu gruppieren. Ein fernerer Nachtheil des vorgeschlagenen Systems wäre die Isolirung des Alkohols von seinem Paraffin und seiner Säure. Die Basis der Classification wäre die Uebereinstimmung in den Siedepunkten; allein dies kann nicht consequent durchgeführt werden, es wäre denn, dass man z. B. das Verhältniss zwischen ähnlichen primären Butyl- und Propyl-Abkömmlingen bei den secundären Butyl- und Propyl-Abkömmlingen umkehrte.

Ganz unhaltbar erscheint Hrn. Odling der Vorschlag, die Säuren als primäre, secundäre und tertiäre zu bezeichnen, da diese Bezeichnung von der bei den Alkoholen üblichen, eine so ganz verschiedene ist. Ist diesem letzteren Sinne sind alle Säuren primäre.

In Uebereinstimmung mit den in dem Phil. Mag. entwickelten Ideen hat Hr. Odling die folgende Tabelle für die Alkohole veröffentlicht:



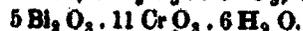
Iso-tertiäre und neo-primäre Alkohole.



In der gestrigen Sitzung der chem. Ges., der ersten der Session 1876—77, hatten wir die folgenden Mittheilungen:

S. Supton, „Neue Kaliumoxyde“. Durch Leiten von Luft, und in einem Falle von Stickoxydul, über auf gemessene Temperaturen erwärmtes Kalium gelang es K_2O_3 , K_3O_4 und K_4O_5 zu erhalten. In keinem Falle ergab sich die Verbindung K_4O .

M. M. P. Muir, „Neue Wismuthverbindungen“. Verfasser bereitete zwei neue Chromate, $3Bi_2O_3 \cdot 7CrO_3$, und



Brom und Wismuthoxydul erhitzt lieferte $Bi_{11}Br_7O_{11}$. Durch Einleiten von Chlor in auf 100° erhitze Aetzkalklösung, in der Wismuthoxyd suspendirt war, entstand die Verbindung $Bi_2O_4 \cdot H_2O$.

W. R. Hodgkinson, „Phosphor- und Arsen-Cyan“. Die Entstehung von Formonitril aus Chloroform durch Einwirkung von Ammoniak liess die Bildung eines analogen Produktes aus Chloroform oder Jodoform mittelst Phosphor- oder Arsenwasserstoffs vermuthen. Allein diesbezügliche Arbeiten mit Chloroform führten zu nichts; Jodoform in wasserfreiem Weingeist mit Arsenwasserstoff behandelt, gab ein rothbraunes, amorphes, Kohlenstoff, Wasserstoff, Jod und Arsen enthaltendes Pulver. Verfasser ist mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

W. R. Hodgkinson und G. C. Matthews, „Ueber ein secundäres Oxydationsprodukt, das bei der Reduction von Zinntetraethyl zu Zinndiäthyl entsteht“. Das Oxydationsprodukt hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}SnO_2$, ein gelblich grünes, amorphes Pulver, das bei 100° schmilzt und theilweise flüchtig wird.

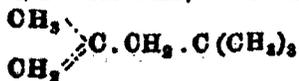
W. R. Hodgkinson und W. C. Sorby, „Schwarzer Farbstoff der Haare und Federn“. Gelindes Erwärmen farbloser Haare und Federn mit verdünnter Schwefelsäure löst dieselben vollständig; bei gleicher Behandlung schwarzer Haare und Federn bleibt ein amorpher schwarzer Rückstand. Man entfernt zuerst Fett u. s. w. durch Digeriren mit warmer dünner Aetzkalklösung, zieht dann wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure aus, wäscht den bleibenden Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, schliesslich mit kochendem Alkohol. So gereinigt giebt der Körper in der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_3$ übereinstimmen. Durch Einwirkung von Brom entsteht eine Verbindung, deren wässrige Lösung ein charakteristisches Absorptionsspectrum hat.

Dieses *pigmentum nigrum* findet sich auch in braunen und dunkelrothem Haare und in vielen gefärbten, namentlich den irrenden Federn.

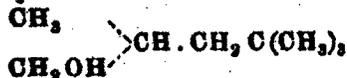
456. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 4. November.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
7./10. October 1876.

Hr. A. Butleroff theilt über Diisobutylene mit. Wie bekannt betrachtet Schneider die Condensationsprodukte der Olefine als besondere, von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe verschiedene Verbindungen. Die vorliegenden Untersuchungen von Hrn. Butleroff sprechen gegen diese Anschauung. Das aus Isobutylene hergestellte Diisobutylene besitzt alle für die Olefine charakteristischen Eigenschaften. Es addirt nämlich Brom und verbindet sich mit Haloidwasserstoffsäuren zu Alkylhaloiden. Die Jodwasserstoffverbindung mit feuchtem Ag_2O behandelt, liefert einen Octylalkohol (Siedepunkt $146^{\circ},5-147^{\circ},5$), der einen an Pentamethyläthol erinnernden, kampherartigen Geruch hat, bei -20° zu einer weissen, nadelartigen Masse erstarrt und, wahrscheinlich in Folge von Hydratbildung, hartnäckig Wasser zurückhält. In der Absicht die Structur des Diisobutylens und des ihm entsprechenden Alkohols zu ermitteln, wurden Oxydationsversuche veranstaltet, aus welchen es sich ergeben hat, dass beide Verbindungen unter dem Einflusse von CrO_3 mit PO_4H Aceton und Trimethyllessigsäure liefern. Diese Oxydationsprodukte erlauben die Structur des Kohlenwasserstoffes durch die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ auszudrücken, sind aber nicht die einzigen. Neben ihnen bildet sich CO_2 , Essigsäure und ähnlich, wie bei der Oxydation von Trimethylcarbinol Isobuttersäure, entsteht hier eine Octylsäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Das Auftreten der letzteren ist Hr. Butleroff durch die Annahme: Diisobutylene gehe bei der Oxydation, Wasser aufnehmend und abscheidend, in den Kohlenwasserstoff



und alsdann in den primären Alkohol



über, zu erklären geneigt. Sollte besagter Kohlenwasserstoff wirklich zugegen sein, so müsste er unter dem Einflusse oxydirender Wirkungen, als eine der Reihe C_nH_{2n} angehörige Verbindung, an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung Spaltung erleiden und so das Keton $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ liefern. Dies scheint auch wirklich der Fall zu sein. Es ist nämlich gelungen eine ketonartige Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ unter den Oxydationsprodukten aufzufinden. —

Hr. P. Latschinoff verliest eine Abhandlung des Hrn. N. Sokolowsky „über Einwirkung von Brom auf Aceton“. Monobrom-

aceton (spec. Gew. 1,99) wird am zweckmäßigsten durch allmähliges Hinzusetzen der erforderlichen Quantität Brom zu einer wässrigen Lösung von Aceton (1 Theil Aceton auf je 10 Theile Wasser) hergestellt. Es geht mit Natriumbisulfat in eine krystallinische Verbindung ein und ist in reinem Zustande eine durchdringend riechende, das Licht stark brechende und die Augen heftig reizende, farblose Flüssigkeit, welche ohne zersetzt zu werden nicht flüchtig ist, mit Wasserdämpfen aber unverändert übergeht. Mit trockenem Ammoniak giebt sie eine krystallinische Verbindung, welche dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzt, jedoch äusserst unbeständig ist. Wässriges NH_3 liefert mit Monobromaceton mehrere nicht in ClH , CHCl_3 und Alkohol, wohl aber in Wasser und Benzol lösliche Basen, die vorläufig nicht näher untersucht sind. Durch Jod und NH_3 wird es in Jodoform und Essigsäure, nicht aber in Monobromessigsäure, übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Oxalsäure und wahrscheinlich in Brompikrin. In ähnlicher Weise, wie die so eben besprochene Verbindung, wird auch Dibromaceton (spec. Gew. 2,5) dargestellt. Es riecht weniger durchdringend als Monobromaceton und liefert mit saurem schwefligsauren Natron gleichfalls eine krystallinische Verbindung. — Das bereits von Linnemann beobachtete Additionsprodukt $\text{C}_2\text{H}_4\text{OBr}_2$ hat der Autor durch Hinzusetzen von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Aceton in Wasser gewonnen. Diese Verbindung explodirt, so bald sie vom Wasser befreit wird.

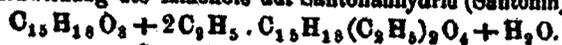
Die HHrn. Beilstein und A. Kurbatoff theilen mit, dass beim Chloriren von $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$, Orthodichloranilin (Schm. 71.5°) Paradichloranilin (Schm. 50°) und zwei Trichloraniline gewonnen werden. Das eine Trichloranilin (Schm. 95°) ist mit dem durch Reduction von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (Schm. 58°) erhaltenen identisch; das andere schmilzt bei $67^\circ 5$, liefert ein Acetylderivat, welches bei 120 bis 122° schmilzt, und giebt, mit salpetriger Säure und Alkohol behandelt, das benachbarte $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ (Schm. $53\text{--}54$, Siedep. $218\text{--}219^\circ$). Das bei $55\text{--}56^\circ$ schmelzende Nitroderivat des Letzteren liefert mit weingeistigem Ammoniak $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$, welches bei 162 bis 163° schmilzt und aus dem durch Einwirkung von NO_2 und Alkohol Orthodichlornitrobenzol (Schm. 43°) gewonnen wird. Beim Glühen des Platindoppelsalzes der aus dem Trichloranilin (Schm. 67.5°) hergestellten Diazoverbindung mit Soda wird das benachbarte $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4$ (Schm. 45° , Siedep. 254°) erhalten, dessen Nitroderivat bei 64.5° schmilzt und zu $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{NH}_2$ (Schm. 118°) reducirt wird.

Wie bereits erwähnt wurde (diese Ber. IX, 278), hat Hr. Schaller Thatsachen, welche gegen die chemische Individualität der Cerotinsäure aus Wachs sprechen, beobachtet. Diesmal hat er Wachs aus verschiedenen Gegenden in dieser Richtung untersucht und dieselben Resultate wie früher erlangt.

457. H. Schiff, aus Turin, 5. November 1876.

Untersuchungen, welche zum Zwecke hatten die chemische Constitution des Santonins aufzuklären, sind 1865 von F. Sestini begonnen, 1873 von diesem gemeinschaftlich mit Cannizzaro wieder aufgenommen und seit 1874 von jedem dieser Chemiker selbstständig weiter gefördert worden.

Das letzte Heft der Gazzetta chimica enthält wieder neue Beiträge zur Erweiterung jener Untersuchungen. Eine von Sestini bereits 1865 als Photosantonin beschriebene Substanz, welche erhalten wird indem man eine etwa 2procentige Lösung von Santonin in 65 proc. Alkohol 30 bis 40 Tage dem direkten Sonnenlicht aussetzt, wurde jetzt von Sestini als Diäthyläther einer, mit der Santonsäure isomeren Photosantonsäure erkannt, welcher Aether sich direkt durch Einwirkung des Alkohols auf Santonanhydrid (Santonin) bildet:



Lösungen von Santonin in absolutem Alkohol führen nur zu harzartigen Substanzen, welche letzteren sich übrigens auch bei Anwendung wässrigen Alkohols bilden. Die gebildete Verbindung wird aus der Alkohol-Lösung durch Zusatz des 6 bis 8fachen Volums einer 4 proc. Lösung von Natriumcarbonat gefällt. Die zuerst milchig erscheinende Flüssigkeit setzt bei niedriger Temperatur nach mehreren Tagen perlmutterglänzende Tafeln ab, welche aus Aether-Alkohol umkrystallirt werden.

Die Verseifung dieses Aethers liefert die Photosantonsäure; aber weit leichter erhält man dieselbe, indem man 7 proc. Lösungen von Santonin in 80 proc. Essigsäure 30. bis 40 Tage der Insolation aussetzt, dann 5 bis 6 Volume Wassers zusetzt und die gefällte Säure aus Aether-Alkohol krystalliren lässt. Die von der Fällung abfiltrirte Lösung giebt noch eine weitere Menge weniger reiner Säure, wenn man die Essigsäure durch Einlegen von Marmorstücken nahezu neutralisirt.

Santonin, welches in wässriger Essigsäure gelöst, 30 Stunden lang im Dunkeln auf 100° erhitzt wurde, erlitt keine Veränderung.

Wässrige alkalische Santoninlösungen enthalten nach längerer Insolation geringe Mengen von Photosantonsäure, neben viel Harzsubstanz.

Die Photosantonsäure bildet trimetrische Prismen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in heissen und kaum in kaltem Wasser lösen. Die Krystalle enthalten $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und verlieren das Wassermolekül allmählig schon bei 100°. Plötzlich und rasch auf etwa 125° bis 130° erhitzt, schmelzen die Krystalle, werden dann unter Wasserverlust wieder fest und die entwässerte Säure schmilzt dann wieder bei 153°. Die entwässerte Säure

ist etwas weniger löslich als die wasserhaltige. Werden Lösungen in vollständig entwässerten Lösungsmitteln bei Abschluss der Luft allmählig verdunstet, so krystallirt die entwässerte Säure in seideglänzenden Nadeln, welche sehr leicht wieder ein Molekül Wasser aufnehmen. Die Lösung der Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und giebt nicht krystallisirbare, auch sehr leicht in Alkohol lösliche Alkalisalze. — Auch die Kalkealze, das Barytsalz und das Silbersalz sind in Wasser sehr löslich, aber krystallisirbar und enthalten mehrere Moleküle Krystallwasser. — Der Diäthyläther kann auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhalten werden; er krystallisirt in grossen, dünnen, bei 67 bis 68° schmelzenden Blättern, welche sich in Salpeter lösen und aus der Lösung bei sofortigem Wasscrzusatz sich unverändert abscheiden. Nach einigen Tagen scheidet Wasser aber nur Photosantonsäure ab, welche in dieser Weise sehr rein erhalten wird. — Der nach beiden Methoden dargestellte Methyläther ist ebenfalls krystallinisch, aber noch nicht genauer untersucht. —

Nachdem Sestini die Photosantonsäure als zweibasisch erkannt hatte, suchte S. Cannizzaro zu ermitteln, ob etwa auch die isomere Santonsäure mehr als ein vertretbares Wasserstoffatom enthalte. Santonsäure in Methylalkohol gelöst und bei 100° mit 4 Mol. Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, gab denselben Monomethyläther, welcher auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf Mononatriumsantonat erhalten wird. Das Methylsantonat $C_{15}H_{19}(CH_3)O_4$ krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen Nadeln und schmilzt bei 86°.

Als Hydrosantonsäure beschreibt S. Cannizzaro ein Wasserstoffadditionsprodukt der Santonsäure, welches als Natriumsalz bei Einwirkung von 5 proc. Natriumamalgam auf Natriumsantonat erhalten wird. Die mittelst Salzsäure abgeschiedene und aus Aether krystallisirte Säure = $C_{15}H_{23}O_4$ bildet farblose, trimetrische Krystalle, welche bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Während die Santonsäure in alkoholischer Lösung links drehend ist, besitzt die Lösung der Hydrosantonsäure ein Drehungsvermögen für 100 mm. und für den gelben Strahl = 4°. Die Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und bildet krystallisirte Salze $C_{15}H_{21}KO_4 + 2H_2O$ und $C_{15}H_{21}NaO_4 + 3H_2O$. — Acetyl- und Benzoyl-Chlorür wirken auf Hydrosantonsäure zugleich wasserentziehend und substituierend. Als:

Acetylhydrosantonid $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$ und

Benzoylhydrosantonid $C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_3$

bezeichnet Cannizzaro die hierbei entstehenden, krystallisirten, nicht in Wasser aber in Aether löslichen Verbindungen. Das Acetylderivat schmilzt bei 204°.5, das Benzoylderivat bei 156 bis 157°.

Beide Verbindungen werden von kochendem Wasser nicht zersetzt und das Acetylderivat sogar schwierig auch durch kaustische Alkalien. Mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, geben sie eine Substanz von der Zusammensetzung des Hydrosantonamids $C_{11}H_{21}(NH_2)O$, neben Acetamid oder Benzamin, welche beiden letzteren man durch Waschen mit Aether entfernt. Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Natriumhydrosantonat gibt mit Silbernitrat einen am Lichte sehr leicht veränderlichen, weissen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich Silber ab. Setzt man das Erhitzen etwa eine Stunde lang fort, indem man von Zeit zu Zeit die frei gewordenen Säuren durch Zusatz von Alkali fast neutralisirt und schliesslich so viel Alkali zusetzt, dass das überschüssige Silber als Oxyd abgeschieden wird, so fällt dann Salpetersäure eine Säure, welche als mit der Santonsäure und Photosantonensäure isomer erkannt wurde. Sie wird als Metasantonsäure bezeichnet und krystallisirt aus Aether oder aus Aether-Alkohol in glänzenden Krystallen, welche zwischen 161 und 167° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist, wie die Santonsäure, einbasisch; ihr Silbersalz = $C_{11}H_{19}AgO_4$; die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar. Santonsäure und Metasantonsäure sind krystallographisch und optisch verschieden. Bei Anwendung des gleichen Lösungsmittels ist das spec. Drehungsvermögen nach links bei der Metasantonsäure weit grösser als bei der Santonsäure. Bei dieser Gelegenheit bestätigt Cannizzaro die bereits von anderen Forschern ausführlicher studirte Thatsache, dass dieselbe Substanz, je nach der Verschiedenheit des Lösungsmittels (Benzin, Alkohol, Chloroform), ein verschiedenes spec. Drehungsvermögen besitzt.

G. Struever macht Mittheilungen über krystallographische Bestimmungen, bezüglich der Santonsäure, der Metasantonsäure, der Photosantonensäure, der Hydrosantonensäure, des Natrium- und Kaliumhydrosantonats und des Natriumsantonits (Santonin-Natron) und über einige optische Constanten dieser Verbindungen.

G. Musso (Gazz. chim.) gibt eine Ueberschrift der Arbeiten, welche, bezüglich der Vergleichung der Methoden zur Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalks und mittelst Kupferoxyds in den letzten fünf Jahren veröffentlicht wurden. Hieran schliesst er die Mittheilung einer grösseren Reihe eigener Bestimmungen, wie sie bei der Analyse des festen Rückstandes von Milch, Serum und Käse erzielt worden. Die Verbrennung mit Natronkalk ergibt auch bei diesen Analysen constant ein Deficit an Stickstoff, welches indessen bei den Analysen derselben Substanz nicht immer denselben Bruchtheil des Gesammtstickstoffs ausmacht. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schützenberger über die Zersetzung von Eiweisskörper, be-

spricht der Verfasser, ob die Thatsache, dass bei Zersetzung mittelst Natronkalk ein Theil des Stickstoffs der Eiweisskörper nicht in der Form von Ammoniak aufstre, etwa mit der chemischen Constitution dieser Verbindungen in einem näheren Zusammenhang stehe¹⁾).

G. Balbiano hat seine Untersuchungen über optisch verschiedene Amylalkohole im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. In Widerspruch mit Angaben von Bockhofen aber in Uebereinstimmung mit solchen von Le-Bel theilt er mit, dass linksdrehender Amylalkohol beim Kochen mit überschüssigem Natronhydrat inaktiv werde, dass aber unter solchen Verhältnissen mit linksdrehenden oder mit inaktivem Alkohol niemals ein rechtsdrehender Alkohol erhalten werde. Die durch diese Operation bewirkte Erhöhung des Siedepunktes auf 133 bis 134°, sowie die Wasserabcheidung, erkläre sich aus der Bildung von etwas Diamyloxyd. Letzteres kann durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure abgeschieden werden und aus der zugleich gebildeten Amylschwefelsäure wird das normale Barytsalz des inaktiven Alkohols, sowie dieser selbst mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten.

G. Bertoni (Gazz. chim.) gibt eine Vorschrift zur continuirlichen Darstellung von Aethylnitrat. Das Verfahren ist von dem gewöhnlich in Anwendung kommenden nicht wesentlich verschieden.

Den in meiner letzten Correspondenz erwähnten Beobachtungen über Bildung eines strychninähnlichen Alkaloïds bei der Verschimmelung des Maismehles, fügt der ursprüngliche Entdecker C. Lombroso einige Bemerkungen bei, welche sich auf die Umstände unter welchen jene Zersetzungsbeobachtung wird besieht und die physiolog. Wirkungen jener Zersetzungsprodukte betreffen (Gazz. chim.).

F. Sestini und G. Del Torre veröffentlichen eine Analyse der acqua marcia, eines der wichtigsten Quellenstränge der wasserreichen italienischen Hauptstadt, und vergleichen ihre Analyse mit einer im Jahre 1871 von G. Campbell ausgeführten.

¹⁾ Das bei Verbrennung mit Natronkalk beobachtete Stickstoffdeficit scheint viele Chemiker wieder auf die Dumas'sche Methode zurückzuführen und ein Apparat, welcher die mit dieser Methode verbundenen Operation vereinfacht, ist soeben von K. Zulkowsky in den Annalen der Chemie 182, p. 296 beschrieben worden. Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit auf einen azotometrischen Apparat aufmerksam zu machen, welchen ich vor acht Jahren in der Zeitschrift für analyt. Chem. VII, p. 430 beschrieben habe. Auf gleichem Principe beruhend, erscheint das von mir angegebene Azotometer in seiner Zusammensetzung und Handhabung weit einfacher und, bezüglich der Beseitigung der bekannten und öfters gerügten Uebelstände, vielleicht auch wirksamer. — Dass Zulkowsky ein über concentrirter Kalilauge abgeschlossenes Gasvolum auch für die Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur zu corrigiren vorschlägt, scheint auf einem Irrthum zu beruhen.

458. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

Der Berichterstatter wird hinfort sämtliche Patente chemischen Inhaltes in chronologischer Ordnung anführen. In Fällen, wo die Specification nichts Neues enthält, oder wo der Sinn derselben nicht leicht zu entziffern, oder wo es sich nur um den mechanischen Theil eines chemischen Verfahrens handelt, oder endlich, wo das Patent nicht über das Stadium des "vorläufigen Schutzes" gelangt ist, wird der Titel allein angegeben werden. Der Berichterstatter ist aber bereit Mitgliedern der Gesellschaft, die Näheres über derartige Patente oder über irgend eines der hier berichteten Patente zu erfahren wünschen, auf Anfragen die erforderliche Auskunft zu geben.

43. C. W. Siemens, London. „Innere Bekleidung revolvirender Oefen für Eisen- und Stahlgewinnung.“

Datirt 5. Januar 1875.

Zum Bekleiden des Innern der unter 8642/1872¹⁾ patentirten Umdrehungsofen werden mit metallischen Salzen imprägnirte Holzböcke vorgeschlagen. Die Höhe der Böcke bildet die Dicke der Bekleidung, — die Böcke werden nämlich radial auf die Cylindersfläche befestigt. Die Befestigung wird durch Bauxit oder feuerfesten Thon bewerkstelligt. Die Imprägnirung wird in Gefässen ausgeführt, in die man, nachdem sie luftverdünnt gemacht worden sind, Lösung von Alaun, Eisenchlorid, oder sonst einen passenden Salze einführt.

66. J. Kidd, London. (L. Arnold, New York.) „Gasfabrikation.“

Datirt, 7. Januar 1875.

Aus Steinkohlen gewonnenes Gas wird mit Petroleumdämpfen gemengt durch rothglühende Röhren geleitet. Im Process ist nichts weiter neu, als die mechanische Vorrichtung — auf Giffard's Injectionssystem gegründet — mittelst welcher das Mischen bewerkstelligt wird.

69. P. Ellis, Hammersmith bei London. „Behandlung von Hefe.“

Datirt 8. Januar 1875.

75. E. Edwards, London. (A. B. Boullenoit, Paris.)

„Sicherheitlampen.“

Datirt 8. Januar 1875.

Aeusere atmosphärische Luft wird in Eisen- oder Bleiröhren zu den an verschiedenen Stellen der Mine angebrachten Lampen geleitet. Die Details der auf diese Weise mit reiner Luft versehenen Lampe sind leicht begreifbar.

91. G. Mackay, Edinburg. „Reinigung von Abflusswässern.“

Datirt 11. Januar 1875.

101. D. A. Fyfe und W. H. Bowers, Manchester. „Darstellung von Gas für Heiz- und Leuchtzwecke.“

Datirt 12. Januar 1875.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1038.

112. J. C. Sellars, Birkenhead bei Liverpool. „Cement.“
Datirt 19. Januar 1875.

129. W. Green, Thanet, Grafsch. Kant, Engl. „Seife.“
Datirt 18. Januar 1875.

Irgend einer gewöhnlichen Seife wird Seefangabkochung beigelegt.

135. General Scott, Ealing bei London. „Reinigung von
Leuchtgas.“

Datirt 18. Januar 1875.

Das Gas wird durch mit Magnesia (calcinirter Dolomit reicht auch hin) gefüllte Behälter geleitet; es entstehen Magnesiacarbonat und ein ölartiges Sulfid. Das erstere wird zum Extrahiren des Ammoniak aus den Gaswässern benutzt. (Pat. Spec. 2450/1874.) Das Sulfid wird zur Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs verwendet¹⁾ und (?) des Magnesiumcarbonates. Der Schwefelwasserstoff des Gases wird durch Eisenphosphat zerlegt.

147. J. Hargreaves, Widnes, Engl. „Darstellung von Glaubersalz.“
Datirt 14. Januar 1875.

Verbesserungen im mechanischen Theile des bekannten Hargreaves-Robinson Verfahrens.

181. Box, Auberin, Bobliqua und Lepay, London und Paris
„Darstellung von Eisenphosphat.“
Datirt 16. Januar 1875.

Roher phosphorsaurer Kalk wird in Salzsäure gelöst und die Lösung bis zum Ausfällen der Phosphorsäure mit einer Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure versetzt. So gewonnenes Eisenphosphat wird als Desinficirungsmittel für Cloaken und dergl. verwendet, oder durch Calciniren mit Glaubersalz und Kohle in Sodaphosphat überführt. Das zum Desinficiren gebrauchte Salz giebt natürlich Ammoniakphosphat, welches zur Phosphorgewinnung benutzt werden kann.

194. J. B. Künemann, Paris. (P. Magner und E. Künemann,
Neu Orleans). „Appretur für Gewebe.“
Datirt 19. Januar 1875. P. P.

197. O. C. D. Ross, London. „Benutzung von Petroleum für
Heizzwecke.“
Datirt 19. Januar 1875.

200. M. Mackay, London. „Lösemittel für Harze und Gummiarten.“
Datirt 19. Januar 1875.

Ein Theil Terpentin auf 6 Theile Mineralöl, oder 1 Terpentin auf 3 Oel werden als Substitut für Alkohol behufs Lösen von Harzen u. s. w. vorgeschlagen.

217. W. R. Lake, London. (J. R. Mc. Clintock, Neu Orleans.
V. St.) „Präservirung thierischer und pflanzlicher Nahrungsmittel.“
Datirt 19. Januar 1875. P. P.

211. J. Mather, Gateshead-on-Tyne. Engl. „Leuchtgasfabrikation.“
Datirt 20. Januar 1875. P. P.

¹⁾ Dieser Theil des Verfahrens wird in der vollständigen Specification nicht erwähnt. im Ganzen geht der Beschreibung Klarheit ab.

214. Box, Aubertin, Bobliqua und Leplay, London und Paris.
„Behandlung von Cloakenwässern.“

Datirt 20. Januar 1875.

217. W. H. Smith, Edgbaston bei Birmingham. „Raffination von Metallen.“

Datirt 20. Januar 1875.

Die Specification umfasst die Reinigung von Eisen, Kupfer, Blei, Zink und Nickel, und soll dieselbe durch Einführen von Aetsalkalien, Kalk, Baryt oder den Oxyden von Mangan, Titan, Vanadium und Chrom in das geschmolzene Rohmetall gelingen.

245. W. Mason, Leeds, England. „Verhütung von Kesselsteinbildung.“

Datirt 22. Januar 1875. P. P.

256. A. M. Clark, London. (J. Eyquem, Paris. „Stahlfabrikation.“

Datirt 22. Januar 1875.

Dieses Verfahren geht von der von Frémy zuerst ausgesprochenen Ansicht aus, dass die Verstählung des Eisens der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlenwasserstoffgas und Ammoniak zuschreiben ist, dass Stahl in der That eine Carbazotverbindung des Eisens ist. Das in Stahl überzuführende Eisen wird mit je nach Umständen variirenden Mengen von getrocknetem Torf oder ausgenütster Gerberlohe u. dergl., und einer kleinen Menge Salmiak in Schmelztiegeln bis auf etwa 70° C. erhitzt.

270. C. A. Mc. Evoy, London. „Schnellfeuerlöscher.“

Datirt 23. Januar 1875. P. P.

278. J. Blain, Manchester. „Selbstthätiger Feuerlöscher.“

Datirt 25. Januar 1875. P. P.

279. B. Tanner, Dublin. „Gewinnung von Metallen und deren Erzen.“

Datirt 25. Januar 1875. P. P.

Bezieht sich auf die Verarbeitung eines auf der Insel Anglesen sich findenden Kupfer und Blei enthaltenden Minerals.

287. J. C. Coombs, London. „Schwärze für Schuhwichse.“

Datirt 25. Januar 1875. P. P.

289. J. Simmons und M. Morris, London. „Reinigung des zum Füllen von Ballonen bestimmten Gases.“

Datirt 25. Januar 1875. P. P.

291. C. Espir, London. (J. F. A. le Bricquoir, Marseilles.)
„Sprengpulver.“

Datirt 26. Januar 1875.

60—65	Thelle reiner Sodasalpeter
14	- - Schwefel
26	- - Holzstäub.

326. R. Weare und S. Lsherwood, Manchester. „Filtrirkohle für Kloakenwasser etc.“

Datirt 28. Januar 1875.

327. W. Baker, Willenhall, Grafschaft Stafford, Engl. „Reinigung von Roheisen.“

Datirt 26. Januar 1875. P. P.

332. H. Deacon, Widnes, England. „Chlorfabrikation.“

Datirt 28. Januar 1875.

338. A. M. Clark, London. (C. E. Robinson, New-York.) „Heizen mit Mineralölen.“

Datirt 28. Januar 1875.

340. W. R. Lake, London. (D. R. Brownlow und G. W. Francis, Middletown, Connect., V.-St.) „Schutzanstrich für Metalle.“

Datirt 29. Januar 1875.

Die von Oxyd etc. gereinigte Metallfläche wird mit einem aus 7 Theilen Borax und 1 Theil Schmelze bestehender Glasur übersogen.

349. S. Chivers, Cardiff, Engl. „Concentriren von Schwefelsäure.“

Datirt 29. Januar 1875.

373. General Scott, Ealing bei London. „Künstlicher Dünger.“

Datirt 1. Februar 1875.

Das Wesentliche ist der Zusatz von Kohlenruss zu den Excrementen. Es wird von demselben eine weit geringere Menge für eine gute Deodorisation gebraucht als von Erde und Asche.

381. J. H. Johnson, London. (W. Adamson, Philadelphia, V.-St.) „Behandlung von Getreide.“

Datirt 2. Februar 1875.

Getreide, das zum Gähren oder zur Darstellung von Stärke bestimmt ist, wird vorher mit einem erhitzten Kohlenwasserstoff behandelt.

399. G. Rydill, London. „Behandlung von Cloaken- und Abflusswässern.“

Datirt 8. Februar 1875.

Die durch Hausasche (von Kohle) filtrirte Flüssigkeit wird mittelst eingepumpter Luft oxydirt.

408. J. H. Johnson, London. (L. Marot, Paris.) „Reinigung von Zuckersäften.“

Datirt 8. Februar 1875. P. P.

440. J. Flachfeld, London. (M. Hollerbusch, Fürth, Bayern.) „Material für Schreibstifte.“

Datirt 6. Februar 1875. P. P.

441. S. A. Kosloff, St. Petersburg. „Elektrisches Licht.“

Datirt 5. Februar 1875.

Veränderungen in den Details des unter 3809/1873¹⁾ von Ladigue patentirten Verfahrens.

¹⁾ Diese Berichte, VII, 1296.

447. R. Pounsett, Lindfield, Grafschaft Sussex, England. „Schnell-Eisigfabrikation.“

Datirt 5. Februar 1875.

Der über Birkenreiser u. dergl. herabfließende Weingeist wird mit Luft, die vorher gereinigt (der schwebenden Kerne beraubt) und künstlich abgekühlt worden ist, in Berührung gebracht.

455. W. A. Lytle, Hammermith bei London. „Alkalifabrikation.“

Datirt 6. Februar 1875. P. P.

456. A. Ure, Glasgow. „Aus schmelsen von Erzen.“

Datirt 6. Februar 1875.

Verbesserungen in den Schmelzöfen und den Vorrichtungen für die Luftzufuhr

473. W. Clark, London. (D. F. Lontin, Paris.) „Gewinnung von Metallen durch Electrolyse.“

Datirt 8. Februar 1875.

Die Zerlegung der Salze bezüglich Abscheidung der Metalle aus denselben wird durch Electromagnet-Maschinen bewerkstelligt. Solche Maschinen dienen auch zum Regeneriren ausgenützter Batterien, durch welche man den Strom aus den Maschinen in einer dem Batteriestrom entgegengesetzten Richtung leitet.

482. T. Jones, Harnwood bei Calstock, Cornw., England. „Schutzmittel für Holz.“

Datirt 9. Februar 1875.

492. H. L. Jones, London. „Desinificirungsmittel.“

Datirt 10. Februar 1875.

495. S. Cole, Edybaston bei Birmingham. „Plastisches Material zum Ersatz für Holz, Elfenbein u. dergl.“

Datirt 10. Februar 1875. P. P.

498. T. Holliday, Huddersfield, England. „Bedrucken von Zeug mit Indigo.“

Datirt 10. Februar 1875.

Zu Indigoweiß reducirtes Indigo wird mit Zinnoxid vermengt, mittelst Lösung von Senegalgummi zu Schmierconsistenz gebracht und diese Masse dann zum Bedrucken verwendet. Das bedruckte Zeug wird eine halbe Stunde bis zwei Stunden lang mit Dampf behandelt und dann gewaschen. Auf 10 Theile Indigo (im Indigoweiß) nimmt man 1 Theil Zinnoxid.

499. T. Holliday, Huddersfield, England. (A. Schultz, Paris.) „Bleichen von Baumwollzeugen.“

Datirt 10. Februar 1875.

Das Zeug wird in wässrige Salzsäure (2° B) gelegt, herausgenommen, gewaschen, in dünner Lösung von Harzseife gekocht, wieder gewaschen, mit Chlorkalklösung von 1° B behandelt, in Salzsäure von 2° B getaucht und schließlich ausgewaschen. Die Behandlung mit Chlorkalk und sodann mit Salzsäure mag wiederholt werden.

500. G. J. Snelus, Workington, Grafschaft Cumberland, England. „Abscheidung von Gold und Silber aus Kupfermutterwässern.“

Datirt 10. Februar 1875.

In die Mutterlösungen, die sich beim Gewinnen des Kupfers auf nassem Wege ergeben, wird nach Zusatz von Kochsalz, wenn solches nicht schon zugegen war, Schwefelsäure eingeleitet; es fällt Kupfer in Gestalt von Chlorür aus. Die klare, überstehende Lösung wird abgezogen und das in demselben noch enthaltene Kupfer mittelst Eisen niedergeschlagen. Das gefällte Chlorür, an dem das Silber und Gold haften, wird in Kochsalzlösung oder sonst einem das Chlorür und das Silberchlorid lösendem Mittel gelöst und so vom Golde getrennt. Die beiden zurückbleibenden Metalle werden wieder mit Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag wird mit Kreide erhitzt und aus dem Produkte das Silber durch Kochsalzlösung vom Kupferoxydul getrennt.

581. J. Kidd, London. „Darstellung von Leuchtgas.“
Datirt 18. Februar 1875.

562. J. Seccombe, London, und R. Tulling, Sostwithiel, Cornw., England. „Übersug für Dampfkessel.“
Datirt 18. Februar 1875. P. P.

563. A. M. Clark, London. (F. Maxwell-Lyte, Paris.)
„Synthetische Gewinnung von Ammoniak.“

Ein Gemenge von Stickstoff und Wasserdampf wird auf eine Antimon-Kalium-Legirung einwirken gelassen, — das Kalium entzieht dem Wasser den Sauerstoff, der freiwerdende Wasserstoff verbindet sich mit dem gleichfalls im naschenden Zustande befindlichen (?) Stickstoff zu Ammoniak.

573. S. Hallworth, Armley bei Leeds, und R. Bailes, Woodhuse Carr bei Leeds. Behandlung von Cloakenwässern.“
Datirt 17. Februar 1875.

579. A. Manbré, London. „Extraction von Fett aus Pflanzenstoffen.“
Datirt 17. Februar 1875.

Die zu entfettenden Stoffe werden mit Schwefelsäure angesäuert in geeigneten Apparaten der Destillation unterworfen. Die Fette gehen über und das zurückbleibende Stärkemehl ist für die Fermentation bereit.

608. W. Thackra, Dewsbury, Grafsch. York, England. „Bronciren von Zeugen.“
Datirt 19. Februar 1875.

Das Zeug wird in Lösung von Gerbstoffe getaucht, darauf zuerst in ein Bad von Pikrinsäure gelegt, nachher in eines das Zinn-Nitrat und Kupferchlorid enthält und schliesslich in Anilinfärbung gekocht, um der Farbe Substanz und Ton zu geben. Das getrocknete Zeug zeigt eine schöne Broncefärbung.

619. A. Kottgen, London. (A. Gauche, Barmen, Preussen.)
„Farbstoff.“

Datirt 20. Februar 1875. P. P.

Künstliche Gewinnung von Alizarin aus Anthracen nach der wohlbekannten Methode.

625. O. V. Morgan und G. R. Moelchaerek, London. „Reinigen von Trinkwasser.“

Datirt 20. Februar 1875. (Unvollständiges Patent.)

652. P. O. Francis, London. „Präservirung thierischer Nahrungsmittel.“

Datirt 22. Februar 1875. P. P.

653. W. A. Lyttle, Hammersmith bei London. „Toilettenseife.“
Datirt 28. Februar 1875. P. P.
658. E. P. Potter, Bolton, England. „Concentriren von Säuren.“
Datirt 28. Februar 1875.

459. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften
veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 182 und 183, Heft 1.)

- Heumann, Dr. Karl. Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen, zweite Abhandlung. S. 1.
- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft:
8. Lako, S. Ueber ein aus Metaxyloleol bereitetes Xylenol. S. 80.
9. Oudemans, A. C. Jr. Ueber das spezifische Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide im freien und gebundenen Zustande. S. 85.
- Menschutkin, N. Ueber die Zusammensetzung der dialuminauren Salze. S. 70.
- Derselbe. Ueber Tartronaminsäure. S. 82.
- Derselbe. Ueber Aethyl- und Methylsuccinimid. S. 90.
- Beilstein, F. und Kurbatow, A. Ueber die Substitution im Benzol. S. 94.
- Smith, J. L. Ueber die festen Kohlenstoffverbindungen in Meteoriten. S. 118.
- Hesse, O. Studien über das Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide. S. 128.
- Derselbe. Ueber das Verhalten des Phenols zu einigen Chinaalkaloiden. S. 160.
- Derselbe. Bemerkungen über Cynanchol. S. 168.
- Kraut, K. Pyrophosphorsaures Lithion, Lithionnatron und Lithionkali nach Versuchen von M. Nahnsen und E. Cuno. S. 165.
- Derselbe. Ueber Glycinderivate. S. 172.
- Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Graz:
1. Gersaroli-Thurniak, Karl. Zur Kenntniss der Trichlorbuttersäure. S. 181.
2. Derselbe. Ueber einige Salze der Glycerinsäure. S. 190.
3. Schacherl, G. Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat. S. 198.
- Thorp, T. E. Ueber Phosphorpentafluorid. S. 201.
- Chittenden, R. H. Ueber das Oxydationsprodukt des Glycogens mit Brom, Silberoxyd und Wasser. S. 206.
- Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins:
9. Hodges, N. D. C. Notiz über Metallderivate des Hydroxylharnstoff und Doppelsalze mehrerer Hydroxamsäuren (mitgetheilt von W. Lossen). S. 214.
10. Lossen, W. und Zanni, Dr. Jos. Ueber Ester der Hydroxamsäuren, Aethylhydroxylamin und Methylhydroxylamin. S. 220.
- Loebisch, Dr. W. F. Chemische Untersuchung eines Falles von Cystinurie. S. 231.
- Zincke, Th. Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoin- und Stilbenreihe. S. 241.
- Forst, C. und Zincke, Th. Ueber die verschiedenen Hydrobenzoin- oder Stilbenalkohole. S. 246.
- Zulkowsky, Karl. Ueber einen Apparat zur bequemeren Bestimmung des Stickstoffs. S. 296.
- Böttinger, Dr. Carl. Ueber das Ultramarin. S. 305.
- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Moskau:
1. Markownikoff, W. Ueber die isomeren Pyroweinsturen. S. 324.

- II. Derselbe. Ueber die normale Oxypropionsäure (Glutansäure) und die Isomerie der Pyrocitronensäuren. S. 347.
 III. Lermontoff, J. Ueber die Darstellung von Trimethylenbromid. S. 358.
 IV. Markownikoff, W., Das Aceton im Harn der Diabetiker. S. 369.
 V. Linderos, E. Ueber einige Bestandtheile der Adonis vernalis. S. 366.
 VI. Miller, Oswald. Ueber ein isomeres Dibromanthracen (vorläufige Mittheilung). S. 366.
 Hausmann, U. Beiträge zur Kenntniss des Betulina. S. 368.

(Bd. 188, Heft 1.)

- Baeyer, Adolf Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen (erste Abhandlung). S. 1.
 Hampe, Dr. W. Ueber das Bor. S. 76.
 Heumann, Dr. Karl. Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen (dritte Abhandlung). S. 102.
 Pecile, Domenico, Guanin im Schweineharn. S. 141.

II. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Keri und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 33—36.)

- Zsigmondy. Die artzische Springquelle in Rank Herlany in Ungarn.
 Schoultz-Ascheraden. Die Kupfer- und Zinn-Lagerstätten in Pitkavauter in Finnland.
 Heberle. Die neue Sandpumpe.
 Landerer. Mittheilungen aus Griechenland (Vorkommen des Meereschaums in Griechenland und Anatolien, Anwendung von Dynamit, frühes Quecksilber-vorkommen in Griechenland, Zündhölzerfabrikation in Griechenland, Auf- findung von Kupfergeräthschaften in alten Gräbern.)
 Muck. Neues über Steinkohlen.
 Kuhlöw. Gold und Silber in Amerika.
 Schuks. Gewinnung des Bernstein.
 Ueber schlagende Wetter.
 Ormera's Sicherheitshaken.
 Luftcompressionsmaschine von Dubois und Francois.
 Tobler's Verfahren zur Untersuchung der Zinkerze auf den Werken der Vieille Montagne.
 Notizen. Schwedisches Eisenblech. Kern, Reinigung des Roheisens. Casin's Ofenbaumaterial. Daalen's Bekleidung von Flammöfen mit Schmiedeeisen. Schling, stehende Zwillingsgebläsemaschine. Loyd's Sicherheitsofenform. Production des österreichischen Hüttenbetriebes. Gusselernes Pflast. Bell, über den Wärmeverbrauch in Hochofen. Crosley's Winderhitzungsapparat. Temperöfen für Eisen und Stahl. Berliner Bergakademie. Hess, Brüniren des Eisens. Aluminiumproduction. Steinkohlen auf den Färö-Inseln. Buisson, über schlagende Wetter. Kautschukdichtungen an Flanschenverbindungen. Kitt zur Befestigung von Leder auf Eisen, Glas etc. Achsenlager von Glas. Ver- suche mit Fochtempeln von Bessemerstahl. Bestimmung des Werthes der Kohlen. Levitzky, Nickelgrube von Kevda. Girard und Morin, über französische Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation.
 Besprechungen. Hausding, industrielle Torfgewinnung und Torfverwerthung. Referatentwurf eines neuen österreichischen Berggesetzes. Percy-Wedding's Eisenhüttenkunde. 8 Abth. 4 Lief. Hottenroth, die verschiedenen Instru- mente für Vermessungen und Nivellements. Dietze, graphische Tafeln zur Bestimmung des Umfangswiderstandes bei Rädern. Werner, Markscheide- Tabellen.
 Inhaltsangaben. Revue universelle.
 Referate. Berggeist.

Jahrgang 1876. (No. 37—40.)

- Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal.
 Landerer. Mittheilungen aus Griechenland. (Schlendersteine der alten Griechen und Perser, Zinkerze von Laurion, Eisernerze der Insel Scirphos, vulkanische Auswürfe von Santorin, Schmirgel von Naxos.)
 Kuhlou. Gold und Silber in Amerika.
 Christmar. Neues Verfahren beim Messen vertikaler Schächte.
 Verhältnisse der nordamerikanischen Eisenindustrie und ihrer Arbeiter.
 Turley. Finnlands Hüttengewerbe.
 Schnabel. Russlands auswärtiger Handel mit Erzeugnissen der Bergwerks- und Hüttenindustrie im Jahre 1874.
 Philippart. Definition des Stahls.
 Debray. Vorkommen von Selen in Feinsilber.
 Lindemann. Prohirung von Blicksilber auf den Gold- und Silbergehalt.
 Hasenclever-Helbig's modificirter Kienrösten.
 Kast-Fils'scher Oberharzer Bleiöfen.
 Daalen. Fandring der Dampfhammer.
 Ackermann. Ansichten über den richtigen Begriff von Stahl.
 Notizen. Kern, Chromlegirungen. Verwerthung von Kohlenstaub und Steinkohlentheer. Gallium. Lagermetallhygieine. Habels, Gruben und Hütten bei Strow. Explosion eines Schiele'schen Ventilators. Wepfer, Einfluss der Abkühlung unseres Planeten auf die Gebirgsbildung. Schwarz, Untersuchungen über den Kainit von Kalusa. Pohl's Salzniederriichtung. Grünberg, Anwendung der mechanischen Aufbereitung auf in Wasser lösliche Salze. Junge, Darstellung von Eisenschwamm für die Kupferfällung. Heraklin, Sprengpulver. Lager von borsauren Salzen. Oberschlesische Zinkplatten. Flight, quantitative Bestimmung von Eisen, Thonerde und Phosphorsäure. Kent, schnelles Rösten des Eisens an Eisenbahnbrücken. Rösler, aus der Frankfurter Gold- und Silberscheidanstalt. Neue Gesteinsbohrmaschine beim St. Gotthardtunnel. Neu entdecktes Kohlenlager in Sardinien. Manganbronze.
 Besprechungen. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-gase.
 Inhaltsangaben. Iron-Jorn-Kontoretz-Annales. Goral-Journal. Zeitschrift des Berg- und hüttenmännischen Vereins für Steyermark und Kärnten. Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der österreichischen Bergakademien. Kerpely's ungarische Berg- und hüttenmännische Zeitung.

Jahrgang 1876. (No. 41—44.)

- Hauck. Ueber die jetzigen Verhältnisse des siebenbürgischen Goldbergbaues und die zu seiner Unterstüzung nothwendig gewordenen Hüttenbetriebsreformen.
 Emersly, über die westlichen Gruben der Vereinigten Staaten und deren Ertrag an werthvollen Metallen.
 Hartmann, H. Die schwarzen Berge von Dagota.
 Aphoristische Mittheilungen über die Chemnitz Bergakademie.
 Kochsalz- und Bromgewinnung in Ohio.
 Schmidt, A. Ueber die neue Definition des Stahls.
 Mazzuoli. Verbesserungen bei der Cementkupfergewinnung in Agondo.
 Germanit-Raffinir- und Zinkentsilberungswerke in Utah.
 Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal für September.
 Kuhlou. Die Bergwerke im südlichen Spanien.
 Production beim Pribramer Hüttenwesen.
 Notizen. Fördergöpel der Maschinenbau-Actien-Gesellschaft Humboldt. Unterseeischer Tunnel zwischen Dover und Calais. Wetterhütten aus Bleiblech. Schweitzer, über die Ursache der Differenzen bei Bestimmung des Silbergehaltes in Bleibarren. Endemann, Wismuth und Blei bei der Bleiweissfabrikation. Gramme's electrodynamische Maschine. Balbrath, Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen, Main's Apparat zur Messung der Temperatur des Gebläsewindes. Casamajor, Amalgamation von Eisen. Dianndiu in

amerikanischen Magnetiten. Kreisförmiger Magnet für Compaſſe. Gummi-
dichtungen bei Gasleitungen. Bergbaubetrieb in Algier. Gotthards-Tunnel.
Wasserdrukprobe von Dampfkesseln. Kohlensäure als Triebkraft. Explosion
eines inexplodirbaren Kessels. Kreiswippen.
Referate. Oesterreichische Zeitschrift. Berggeist.
Inhaltsangaben. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss.
Staate.

III. Journal für prakt. Chemie.

(Bd. XIV, Heft 1—4.)

- Nilson, Dr. O. F. Ueber die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen (Fort-
setzung). S. 1.
Fresenius, R. Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Bifel. S. 61.
Schmoeger, Max. Ueber Isopfelsäure. S. 77.
Wartha, Dr. V. Ueber den Einfluss des Druckes auf Verbrennungserscheinungen. S. 84.
Ost, Dr. Hermann. Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlen-
säure. S. 98.
Meyer, Ernst v. Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkungen des Platins.
S. 124.
Bach, O. Ueber die Verunreinigungen der Leipziger Flüsse. S. 140.
Kolbe, H. Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit. S. 148.
Nilson, Dr. O. F. Ueber die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen. S. 145.
Hofmeister, Dr. Franz. Ueber den Nachweis der Carbaminsäure in thierischen
Flüssigkeiten. S. 178.
Bibra, Dr. Ernst v. Ueber die Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen,
und über die Reduktion von Chlorsilber. S. 186.

IV. Zeitschrift für analytische Chemie.

(Bd. XV, Heft 8.)

- Koppeschaar, Dr. W. Massanalytische Bestimmung des Phenols. S. 233.
Dibbits, Dr. H. C. Ueber die Zersetzung einiger Ammoniumsalse in wässriger
Lösung durch Kalium- und Natriumsalze. S. 246.
Wagner, Dr. Paul. Einige Bemerkungen über das „neue Azotometer nach
Knop.“ S. 250.
Pillits, Dr. Wilhelm, Ueber die Klosterneuburger Mostwaage. S. 255.
Pagel, Dr. A. Ueber die Anwendbarkeit des Azotometers zur Bestimmung des
in humusreichen Bodenarten enthaltenen Ammoniaks. S. 276.
Stöckmann, O. Ueber das Aufschliessen von Silicaten. S. 282.
Winkler, Prof. Dr. Clemens. Ein zweckmäßiger Schwefelwasserstoff-Entwick-
lungs-Apparat. S. 285.
Olassen, Alexander. Zur Bestimmung der Kohlensäure. S. 288.
Jungek, M. Ueber das Verhalten der Auflösung von molybdänsaurem Ammon
in Salpetersäure zum Licht. S. 290.
Jungek, M. Zur Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch essigsaures
Natron. S. 291.
Gawalowski, A. Aufarbeitung von Uranrückständen. S. 292.
Rosenfeld, Max. Nachweisung freien Schwefels. S. 294.
Bayer, Dr. K. J. Bestimmung von Schafwolle, beziehungsweise Baumwolle in
Garnen. S. 295.
Wrightson, Dr. F. Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Metalle auf elektro-
lytischem Wege. S. 297.

V. Archiv der Pharmacie.

(VI. Bd. Heft 4.)

- Reichardt, E. Ist Flusswasser Trinkwasser im Sinne der Gesundheitspflege? S. 289.
Masing, E. Zur quantitativen Bestimmung des Veratrin und Physostigmins. S. 310.

- Beer, M. Ueber einige Trinkwässer Königsbergs. S. 319.
 Fleischer, E. Ueber die Zusammensetzung der Citronensäure. S. 320.
 Goddeffroy, R. Eigenschaften einiger Cassium- und Rabidlumverbindungen. S. 448.

VI. Dingler's Polytechnisches Journal.

Bd. 221, Heft 2.

- Knublauch, O. und Fischer, H. Wassergebläse und Wasserstrahlpumpen für Laboratorien. S. 135.
 Hirschwald, J., Prof. Gasapparat für quantitative Löthproben. S. 136.
 Muscncke, Rob. Eine Garwaschflasche. S. 138.
 Wagner, A., Prof. Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases. S. 139.
 Hess, Ph. Ueber hydrostatische Aräometer. S. 140.
 Schott, O., Dr. Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz bei der Glasfabrikation. S. 142.
 Knapp, Friedr. Prof. Dr. Ueber Cemente. S. 147.
 Moeller, Josef, Dr. Ueber das Veilchenholz. S. 152.
 Heintz, Arnold, Dr. Director der Ofen-, Chamotte- und Thonwarenfabrik Osterfeld bei Naurburg a. S. Ueber chinesische Porzellanfabrikation. S. 156.
 Rosenstiehl, A. Ueber die Correctur des Wassers für das Färben mit den Krappfarbstoffen. S. 167.
 Prüfung gewerblicher Concessiongesuche. S. 170.
 Strohl und Hilger, A. Nachweisung freier Mineralsäuren im Essig. S. 183.

Heft 3.

- Knapp, Friedr. Prof. Dr. Ueber Cemente. Braunschweig. (Schluss.) S. 226.
 Stahlschmidt, C., Prof. Dr. Ueber die chemische Constitution des Chloralkalis. S. 243 und 335.
 Lieber, Carl. Salpétrigsaures Natron als Antichlor. S. 250.
 Terne, Bruno, Dr. Beiträge zur Fabrikation des Leimes. S. 251.
 Wagner, A., Prof. Ueber den Einfluß verschiedener Lösungen auf Metalle. S. 259.
 Heumann, Karl, Dr. Zur Flammentheorie. S. 268.
 Nobel. Ueber Fabrikation von Dynamit. S. 274.
 Gerber, N. Bestimmung des Cassin-, Albumin- und Fettgehaltes der Milch. S. 276.

Heft 4.

- Ueber Manganbronze. S. 334.
 Bischof, Carl, Dr. Ueber das sogenannte plastische Dinakrytall. S. 345.
 Leube, W., Prof. Ueber die Verwendung der comprimierten Luft zur Filtration von Flüssigkeiten. S. 347.
 Champion, F. und Pellet, H. Einfluß des Asparagins, das im Runkelrüben- oder Rohrzuckersaße enthalten ist, auf die sacharometrische Bestimmung; Zerstörung der Drehkraft des Asparagins; Methode der Bestimmung. S. 349.
 Henniges, A. Darstellung von Anthrachinon durch Einwirkung von Bleichkalklösung und einem Metallsaße auf Anthracen. S. 351.
 Muscncke, Robert. Ein Verbrennungsöfen für die Elementaranalyse. S. 354.
 Witz, G. Verfahren um Musterzeichnungen für die Gravüre auf Metall zu übertragen. S. 355.
 Jurisch, Konrad, Dr. Beiträge zur Kenntniss des Deacon'schen Processes der Chlordarstellung. S. 356.

Heft 5.

- Galbraith, W. Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen. S. 433.
 Dittmar, W., Prof. Methode, Chromerze auf ihren Chromgehalt zu probiren. S. 450.
 van Heumen, F. und van Hasselt, W. H. Ueber Hefefabrikation. S. 451.
 Riche, Alfred und Bardy, Ch. Untersuchung über die technische Analyse des Rohrzuckers. S. 466.

Fischer, Ferdinand. Temperatur und Zusammensetzung der in Ultraminuten entwickelten Gase. S. 468.

Gleusmann, E. Ueber die Verwendung der Patentfarben. S. 478.

Göppert, Prof. Dr. Ueber den Häuserschwamm und dessen Bekämpfung. S. 477.

Heft 6.

Adlung, M. Der neueste Standpunkt der Reinstärkefabrication (Schluss). S. 548.

Hess, Philipp, Hauptmann des Geniestabes in Wien. Beiträge zur Kenntnis der neueren Sprengmittel. S. 548.

Rosenstiehl, A. Ueber die Versuche, das Anilin vom Pseudotoxidin zu befreien. S. 565.

Band 222. Heft 1.

Ramdohr, L. Ponsard's Kalkofen mit Gasföhrung, zur Darstellung von Kohlensäure. S. 72.

Wagner, v., Rudolf. Ueber die Ammoniak soda auf der Centennial-Weltausstellung in Philadelphia 1876. S. 77.

Havrez, P. E. Solvay's Destillationsapparat für methodischen und kontinuierlichen Betrieb. S. 88.

Sourdat's Centrifuge für chemische Laboratorien. S. 85.

Winkler, Cl. Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat. S. 86.

Rosenstiehl, A. Ueber die isomeren Rosaniline. S. 87.

Heft 2.

Winkler, Cl., Prof. Dr. Ueber die Herstellung grösserer Gussstücke von Nickel und Kobalt. S. 175.

Brunton, D. W. Silberextraction mittelst unterschwelligsaurer Kalkerde. S. 177.

Heft 3.

Bode, Friedr. Hasenclever und Helbig's modificirter Röstofen. S. 250.

Fischer, F. Bleiverhüttung in Mechanisch. S. 251.

Hasenclever, Robert. Ueber Deacon's Chlorbereitung. S. 258.

Kudsel, Th. Kiniges über Cellulosefabrication. S. 257.

Bischof, Carl, Dr. Analyse nebst Bestimmung der Schmelzbarkheit von drei bayerischen Feldspathen. S. 266.

Filsinger, F., Dr. Darstellung von kohlen saurem Lithium aus Lepidolith. S. 271.

Löwe, Julius, Dr. Ueber die Löslichkeit der Seide in einer alkalischen Glycerin-Kupferlösung. S. 274.

Rosenstiehl, A. Ueber das Anthradon und ein Nebenprodukt bei der Fabrication des künstlichen Alizarins. S. 276.

Winkler, Cl., Prof. Dr. Zur chemischen Untersuchung der Industriegase. S. 277.

Faye. Ueber schlagende Wetter. S. 279.

VII. Comptes rendus.

Tom. LXXXIII, Nr. 8-17.

Girard, A. Note sur la transformation du saccharose en sucre réducteur, pendant les opérations du raffinage. p. 196.

Huison, C. Recherche et dosage de la fuchsine et de l'arsenic, dans les vins qui ont subi une coloration artificielle par la fuchsine. p. 199.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire. p. 220.

Ditte, A. Actions des hydracides sur l'acide sélénieux. p. 223.

Fuchot, Ed. Observations sur l'ode réactif de l'amidon. p. 225.

Jaquemin, E. De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline. p. 226.

Nevolé, Milan. Etude sur l'action de l'eau sur les glycols. p. 228.

Wurtz, Ad. Note sur le paralol, modification polymérique de l'aldol. p. 255.

Gauier, Arm. Décomposition des bicarbonates alcalins, humides ou secs, sous l'influence de la chaleur et du vide. p. 275.

Debray, H. Note sur la dissociation de la vapeur de calomel. p. 330.

- Troost, L., et Hautefeuille, P. Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs. p. 333.
- Ditte, A. Action des hydracides sur l'acide tellureux. p. 336.
- Carnot, A. Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse. p. 338.
- Montgolfier, J. de. Sur l'isomérisie du pouvoir rotatoire dans les camphols. p. 341.
- Girard, J. de. D'une cause de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique anhydre et d'un cas nouveau de transformation totale de cet acide.
- Naudin, L. et Montholon, F. de. Sur la décomposition du cyanure de potasse dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène pur. p. 345.
- Olermont, Ph. de, et Wehrlin, E. Sur deux nouvelles urées sulfurées. p. 347.
- Witz, G. Sur l'emploi industriel du vanadium dans la fabrication du noir d'aniline. p. 349.
- Sobrero, A. Sur la fabrication de la dynamite. p. 350.
- Housseau. Sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux (eaux d'irrigation, de drainage, de sources, de rivières, etc.). p. 353.
- Carnot, Ad. Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse. p. 350.
- Calderon, L. Sur les différents pouvoirs rotatoires que présente le sucre de canne, selon le procédé employé pour les mesurer. p. 353.
- Coquillion, J. Procédé pour doser les hydrocarbures et en particulier le grison dans les mines. p. 354.
- Coasté. Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, promenades et jarpins publics. p. 355.
- Berthelot. Sur la formation thermique des deux aldéhydes propyliques isomères. p. 418.
- Berthelot. Recherches thermiques sur l'acide hydrosulfureux. p. 416.
- Ditte, A. Action des hydracides sur l'acide tellureux. p. 446.
- Jacquemin, E. De la rhodésine au point de vue analytique. p. 446.
- Demarçay, Eug. Recherches sur des dérivés de l'éther acétylvalérianique. p. 449.
- Domeyko. Examen de minéraux du Chili. p. 451.
- Berthelot. Formation thermique de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque. p. 478.
- Urbain, V. De la dissociation du bicarbonate de soude à la température de 100 degrés; réponse à M. A. Gautier. p. 548.
- Boisbaudran, Lecoq de. Sur les propriétés physiques du gallium. p. 636.
- Boisbaudran, Lecoq de. Nouveau procédé d'extraction du gallium. p. 636.
- Berthelot. Sur l'absorption de l'azote libre par les principes immédiats des végétaux, sous l'influence de l'électricité atmosphérique. p. 677.
- Chevreul, E. Note sur l'affinité capillaire. p. 683.
- Feigot, Eug. De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux. p. 686.
- Cahours, A. et Demarçay, E. Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools. p. 688.
- Champion, P., et Pellet, H. Dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques. Composition chimique de divers cotons poudrés (coton comprimé d'Abel, papier-collodion, collodion). p. 707.
- Coquillion, J. J. Sur les limites entre lesquelles peut se produire l'explosion du grison, et sur de nouvelles propriétés du palladium. p. 709.
- Bertrand, E. Note sur la forme cristalline du mélinophane. p. 711.
- Trève et Durassier. Sur l'action cisalante produite sur différents métaux par les acides. p. 744.
- Curie, J., et Millet, A. Combinaison de chloral et de chlorure acétique. p. 745.
- Ruolz-Montchal, de, H., et Fontenay, de. Sur les applications industrielles du phosphore de cuivre et du bronze phosphoré. p. 788.
- Boisbaudran, de, Lecoq. Réactions chimiques du gallium. p. 824.
- Grimaux, E. Sur l'aldéhyde téréphtalique. p. 825.
- Rosenstiehl, A. Sur la formation simultanée de deux trioxanthraquinones, et la synthèse d'un nouvel isomère de la purpurine. p. 827.

VIII. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Tome XXVI, No. 1-7.)

- Miquel, Pierre: Sur la naphthaline benzylée, p. 2.
 Guyard, Antony (Hugo Tamm): Métallurgie de l'argent par la voie humide p. 6.
 Phipson, L.: Analyse du peroxyde de manganèse, p. 9.
 Jean, Féd.: Mémoire sur le dosage des nitrates, p. 10.
 Henry, Louis: Sur la chlorhydrine isobutyrique et la loi d'addition de l'acide hypochloreux, p. 28.
 Terroil, A.: De la loi de Dulou et Petit, p. 24.
 Gallois, N. et Hardy, E.: Sur l'érythrophleum guineense et l'érythrophleum coumige, p. 80.
 Gundelach, Ch.: Sur quelques dérivés de l'isoxylène, p. 43.
 Berthelot: Remarques sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés, comparables à des points matériels, p. 50.
 Berthelot: Sur la formation thermique de l'ozone, p. 56.
 Berthelot: Sur l'absorption de l'azote libre et pur par les matières organiques à la température ordinaire, p. 58.
 Bourgois, Edm.: Réponse aux observations critiques de M. J.-A. Le Bel sur l'atomiété, p. 61.
 Rosenstiehl, A.: Sur l'alizarine nitrée, p. 68.
 Jacquemin, E.: Recherche de la fuchsine dans les vins, p. 69.
 L. Naudin et F. de Montholon: Sur la décomposition des carbonates insolubles par l'hydrogène sulfuré, p. 71.
 Berthelot: Absorption de l'hydrogène libre sous l'influence de l'effluve, p. 98.
 Berthelot: Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'effluve électrique, p. 101.
 Berthelot: Nouvelles recherches sur les carbures pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage, p. 104.
 Berthelot: Sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque et sur la volatilité des sels ammoniacaux, p. 113.
 J.-A. Le Bel: Réponse au second mémoire de M. Edm. Bourgois, p. 114.
 Gautier, Arm.: Décomposition des bicarbonates alcalins, secs et humides, sous l'influence de la chaleur et du vide, p. 115.
 Mermet, A.: Sulfocarbonates alcalins. — Critique d'un produit ayant pour base le sulfocarbonate de potassium et proposé pour la destruction du phylloxera, p. 120.
 L. Naudin et F. de Montholon: Sur la décomposition du cyanure de potassium, du cyanure de zinc et du formiate de potassium dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène pur, p. 122.
 Ph. de Clermont et Wehrin: Sur deux nouvelles urées sulfurées, p. 125.
 Klein, Daniel. Note sur une modification apportée au raffinage du sucre, p. 127.
 Berthelot. Sur la transformation des carbures aromatiques en carbures forméniques, p. 146.
 Cleve, F.-T. Sur les acides nitro- et amidonaphthylsulfureux et sur leurs dérivés, p. 241.
 Cleve, F.-T. Sur deux nouvelles modifications de la naphthaline dichlorée, p. 244.
 Bourgois, M. E. Note rectificative sur la théorie atomique, p. 245.
 Pellet, H. Notes diverses de chimie analytique, p. 246.
 Pellet, H. Dosage de l'acide sulfurique et des sulfates solubles au moyen des liqueurs titrées, p. 250.
 Pellet, H. Sur le dosage de l'azote total dans les terres, les engrais et les divers produits de la sucrerie, p. 254.
 Pellet, H. Application du procédé Palouze au dosage de petites quantités d'acide nitrique, p. 259.

IX. Journal of the Chemical Society.

(August.)

- O'Sullivan, Cornelius. On the Action of Malt-extract on Starch. p. 125.
 Thomas, J. W. On the Gases enclosed in Cannel Coals and Jet. p. 144.

Gladstone, F. R. S., and Tribe Alfred F. O. S. Phenomena accompanying the Electrolysis of Water with Oxidizable Electrodes. p. 152.

X. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. IX.)

- Bricci, G. Sul lavoro della clorofilla nella vite (*vitis vinifera*). p. 457.
 Massara, G. Notizia sopra i nitroderivati dell' aldeide salicilica. p. 460.
 Campani, G. Sull' azione reciproca del joduro di potassio e del solfato di piombo. p. 461.
 Campani, G. Il manganese nelle cenere si manifesta facilmente sotto la forma di fosfato manganico. p. 464.
 Vitelli, D. Ricerca dell' acido pierico nella birra. p. 464.
 Selmi, F. Di alcuni prodotti volatili del cervello putrefatto. p. 468.

XI. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(Tome VIII, No. 7.)

- Pawloff, D. Ueber Aethylisopropylacetat. S. 239.
 Gech, C. Ueber Trichlorcyanid. S. 242.
 Derselbe und Schwebel, P. Ueber die Darstellung der Dichloressigsäure aus Chloral. S. 244.
 Alexeiew, Wold. Ueber die gegenseitige Lösung von Flüssigkeiten. 249.
 Markownikoff, W. Ueber die Brenzweinsäure. S. 252.
 Derselbe. Ueber die normale Oxypyroweinsäure, sowie über die Isomerie der Pyroctronensäuren. S. 269.
 Lindros, T. Ueber die Pflanzenstoffe in *Adonis vernalis*. S. 278.

XII. Annales de Chimie et de Physique.

5. Série. Mai 1876.

- Boussingault. Influence de la terre végétale sur la nitrification des matières organiques azotées employées comme engrais.
 Friedel, C. & Guérin, J. Sur diverses combinaisons du titane.
 Müntz, A. Recherches sur les fonctions des champignons.
 Lallemand, A. Recherches sur illumination des corps transparents.
 Pfandler. Lutte pour l'existence entre les molécules.
 Le Chatelier, H. Sur l'origine du nerf dans le fer puddlé.

6. Série. Juin 1876.

- Boussingault. Sur la silicification du platine et de quelques autres métaux.
 Rosenstiehl: Mémoire sur les rosanilines isomères.
 Glenard, A. Recherches sur l'alcaloïde de l'ipécaouanha.
 Duvallier, E. Action de l'acide nitrique sur les phosphates et les arsénates de baryte et de plomb.
 Amagat, E. H. Recherches sur l'élasticité de l'air sous de faibles pressions.
 Bertin. Sur le radiomètre de Crookes.

V. sér. T. VIII. Juillet 1876.

- Gauguin, J. M. Mémoire sur le magnétisme.
 Bernard, Claude. Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux.
 Gautier, Arm. Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales.
 Marignac, C. Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines.
 Bertin. Sur le radiomètre de Crookes.

Berichtigungen.

Heft 15, Seite 1398, Zeile 7 v. o.	lies: „Xenylamin $C_{12}H_{11}N$ “ statt „Phenylamin C_6H_5N “.
- - - 1398	- 13 v. o. lies: „Xenylamin“ statt „Phenylamin“.
- - - 1400	- 2 v. u. lies: „in 8 Körper“ statt „8 Körper“.
- - - 1404	- 19 v. u. lies: „kohlenstoffreich“ statt „kohlenstoffhaltigen“.
- 16, - 1586	- 5 v. u. lies: „ $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$ “ statt „ $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2HO$ “.
- - - 1590	- 17 v. o. lies: „Disulfiden“ statt „Disulfinsäuren“.
- - - 1590	- 8 v. u.; S. 1591, Z. 6 v. o.; S. 1592, Z. 1 v. o.; S. 1593, Z. 13 v. o.; S. 1594, Z. 20 v. o. lies: „H. Beckurts“ statt „H. Beckurts“.
- - - 1591	- 19 v. u. lies: „Dichloracetonitril“ statt „Trichloracetonitril“.
- - - 1591	- 16 v. u. ist hinter „Verhalten“ einzufügen: „der“.
- - - 1591	- 8 v. u. ist hinter „Essigsäuren“ einzufügen: „mit Ammoniak“.
- - - 1593	- 9 v. o. ist hinter „Wassergehalt“ einzufügen: „des Zinksalzes“.
- - - 1593	- 10 v. o. lies: „ β -Chlorpropionitril“ statt „ α -Chlorpropionitril“.
- - - 1593	- 28 v. o. lies: „ PCl_3 “ statt „ CCl_4 “.
- - - 1593	- 16 v. u. lies: „ $C_2H_3Cl_2$ (C_2H_3O)“ statt „ $C_2H_3Cl_2$ ($C_2H_3O_2$)“.
- - - 1594	- 1 v. o. ist hinter „Salzsäure“ einzufügen: „und Schwefelsäure“.

General-Versammlung.

Zu der am Freitag, den 22. December 1876, Abends 7½ Uhr, im Saale der Bergakademie stattfindenden ordentlichen General-Versammlung ladet ergebenst ein

A. W. Hofmann,
st. Präsident.

Tagesordnung:

Neuwahl des Vorstandes.

Rechenschaftslegung seitens der Beamten der Gesellschaft.

Die Herren: A. Bannow, C. Graebe, W. Haarmann, H. Herzfeld, A. W. Hofmann, G. Krämer, W. Kubel, A. Oppenheim, K. Reimer, E. Schering, F. Tiemann schlagen vor, für das Jahr 1877 Hrn. F. Wöhler in Göttingen zum Präsidenten und Hrn. A. Kekulé in Bonn zum Vice-Präsidenten der Gesellschaft zu erwählen.

Nächste Sitzung: Montag, 27. November.

Sitzung vom 27. November 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliches Mitglied wird aufgenommen:

Herr Dr. Fr. Frerichs in Göttingen (Jüdenstr. 38).

Zur Aufnahme werden vorgeschlagen

in Berlin die Herren:

Oberstabsarzt Dr. Loewer, Lützow-Platz 2 (durch A. Oppenheim und F. Tiemann),

Dr. Wilhelm Will, Mauerstr. 41, III (durch A. W. Hofmann und A. Oppenheim),

Ehler Cuno, Beuthstr. 16 (durch H. Wichelhaus und M. Salzmann),

ausserhalb Berlins:

Herr Professor Dr. Wolcott Gibbs in Cambridge, Mass.

U. S. A. (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann).

Es gelangen zur Veröffentlichung die Protocolle zweier Vorstandssitzungen:

Protocoll der am 13. November 1876 stattgehabten fünften Vorstandssitzung.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, C. Liebermann, C. A. Martins, A. Oppenheim, E. Salkowski, C. Schreibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Vogel, H. Wichelhaus.

- 1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wird beschlossen, die diesjährige ordentliche General-Versammlung auf Freitag den 22. December, Abends 7½ Uhr, im Saale der Bergakademie anzuberaumen und die Einladung zu derselben am Freitag den 24. November zu veröffentlichen. Der Redacteur erklärt sich bereit, an diesem Tage das nächste Heft der Berichte zur Versendung zu bringen.
- 2) Zur Begutachtung einer Reclamation des Hrn. Charles Thomas Kingzett in London, wird eine Commission, bestehend aus den Herren: C. Liebermann, A. Oppenheim und E. Salkowski gewählt.

Der Präsident:

A. W. Hofmann.

Die Schriftführer:

A. Oppenheim. Ferd. Tiemann.

Protocoll der am 17. November 1876 stattgehabten
sechsten Vorstandssitzung.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Franck, C. Liebermann, C. A. Martius, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

- 1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung berichtet die zur Begutachtung der Reclamation des Hrn. Kingzett ernannte Commission als Ergebnis ihrer Untersuchung, dass die vorgebrachte Reclamation unbegründet sei.
- 2) Nach einer Besprechung der Patent-Gesetz-Angelegenheit wird eine Commission bestehend aus den Herren A. Franck, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim und C. Scheibler gewählt, welche dem Vorstande über die neue deutsche Patent-Gesetz-Vorlage Bericht erstatten soll.

Der Präsident:

A. W. Hofmann.

Die Schriftführer:

A. Oppenheim. Ferd. Tiemann.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Campani: *Sull' azione reciproca del joduro di potassio e del solfato di piombo.*
(Vom Verf.)
Polytechnisches Notizblatt, No. 22, 23.

Als Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 188, Heft 2 und 3.
Archiv der Pharmacie, Bd. VI, Heft 5, Nov.
Chemisches Centralblatt, No. 46, 47.
Deutsche Industriezeitung, No. 46, 47.
Journal für praktische Chemie, Bd. XIV, Heft 7 und 8.
Neues Repertorium für Pharmacie, Bd. XXV, Heft 8 und 9.
Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät zu Erlangen, 8. Heft. Nov.
1875 bis Aug. 1876.
American Chemist, vol. VII, No. 2.
Bulletin de la Société chimique de Paris, tome XXVI, No. 10.
Journal of the Chemical society. November.
Maandblad voor Natuurwetenschappen, 7. Jaarg., No. 3.
Revue scientifique, No. 21, 22.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CCXXII, Heft 4.
Comptes rendus, No. 20, 21.

Als Geschenk:

Dr. Olaf Hammarsten: Beobachtungen über die Eiweißverdauung bei Neugeborenen wie bei saugenden Thieren und Menschen. (Aus: Beiträge zur Anatomie und Physiologie, Festgabe, Carl Ludwig gewidmet von seinen Schülern, Leipzig 1875.) (Vom Verf.)
Derselbe. Untersuchungen über die Faserstoffgewinnung. Leipzig 1875. (Vom Verfasser.)

- Derselbe. *Om Gallans Förhållande Till Magsaften och Agghottedigestionen.* Upsala 1869. (Vom Verf.)
- Derselbe. *Om mjölk-gästningen och de därvid verksumma fermenterna i magelens ämnen.* (Separatavdruck.) (Vom Verf.)
- Derselbe. *Om lösligt och oösligt kasein i mjölken.* (Separatavdruck.) (Vom Verfasser.)
- Derselbe. *Smärre bidrag till kännedomen om spottens verkan på stärkelse.* (Separatavdruck.) (Vom Verf.)
- Derselbe. *Om det kemiska förloppet vid caseins coagulation med lösa.* (Separatavdruck.) (Vom Verf.)
- Derselbe. *Physiologiskt-kemiska undersökningar öfver chloralkydratet.* (Separatavdruck.) (Vom Verf.)
- Derselbe. *Om gnagernes galla.* (Separatavdruck.) (Vom Verf.)
- Dr. O. Hammarsten. Ueber die Gase der Hundelympe. (Abdruck aus den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-phys. Classe 1871.) (Vom Verf.)
- Theodore van Gohren. *Le leggi naturali dell'alimentazione degli animali domestici.* Firenze 1876. (Vom Verf.)
- Josef Freitag. *Die Zündwaaren-Fabrikation.* Wien, Pest, Leipzig, 1876. (Vom Verf.)
- A. Petermann. *Recherches sur la culture de la betterave à sucre.* Bruxelles 1876. (Vom Verf.)
- Heinrich Struve. Osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether. (Separatavdruck vom Bull. de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. Tom. IX.) (Vom Verfasser.)
- Ubaldo Guareachi. *Studi sull'Asparagina e sull'acido aspartico.* Roma 1876. (Vom Verf.)
- H. Schöff. *Einführung in das Studium der Chemie.* Berlin 1876. (Vom Verf.)
- Fr. Schickendanz. Ueber einige natürliche Sulfate der argentinischen Republik. Buenos Ayres 1876. (Vom Verf.)
- W. Gintl. Chemische Untersuchung einer in der Gemeinde Röhr bei Eger gefundenen neuen Quelle. (Vom Verf.)
- A. Terrell. *De la loi de Dulong et Petit.* Paris 1876.
- A. Ladenburg. *Theorie der aromatischen Verbindungen.* Braunschweig 1876. (Vom Verf.)
- Tableau général des matières contenues dans les publications de l'Académie Imp. de St. Pétersbourg depuis sa fondation. 1. partie.*
- Sixth Report of the Commissioners appointed to inquire into the best means of preventing the Pollution of Rivers.* London 1874. (Von Hrn. E. Frankland.)
- Internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate. — Handbuch, enthaltend Aufsätze über die exacten Wissenschaften und ihre Anwendungen. Deutsche Ausgabe, herausgegeben von Rud. Biedermann. London und Berlin 1876. (Vom Herausgeber.)
- W. Stadel. *Jahresbericht der reinen Chemie. 3. Jahrg.* Tübingen 1876. (Vom Herausgeber.)
- H. Fleck. *Die Fermente.* Dresden 1876.
- W. Spring. *Sur l'écoulement du mercure.* Bruxelles 1876. (Vom Verf.)
- Ang. Jusemann. *Grundriss der unorganischen Chemie.* Berlin 1877. (Vom Verfasser.)
- P. Townsend Anstett. *Kurze Einleitung in die aromatischen Nitroverbindungen.* Leipzig und Heidelberg 1876. (Vom Verf.)
- E. Muck. *Chemische Beiträge zur Kenntnis der Steinkohle.* Bonn 1876. (Vom Verfasser.)
- Cl. Winkler. *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase.* Freiberg 1876. (Vom Verf.)
- W. Rohn. Ueber Isamylmethylketon, Isamylmethylcarbinol und Isobutyllessigsäure. Tübingen 1876. (Vom Verf.)

- W. Spring et E. Lévy. *Recherches sur les acides tetra- et trithioniques*. Bruxelles 1876.
- F. Goppelsöder. *Etudes électrochimiques des Dérivés du Benzol*. Mulhouse 1876. (Vom Verfasser.)
- Urbain Warog-Massalski. *Recherches sur les acides chloro-bromo-propioniques glycoliques*. Dissertation inaugurale. Louvain 1875.
- K. Heumann; Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 1. Lief. Braunschweig 1876. (Vom Verf.)
- Die chemische Industrie Deutschlands auf der Weltausstellung in Philadelphia im Jahre 1876. Berlin 1876. (Von Hrn. Martius.)
- Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens, herausgegeben vom k. k. technischen und administrativen Militär-Comité. Jahrgang 1876. 2. Heft. Wien 1876.
- Der Naturforscher, Mai — October.
- Polytechnisches Notizblatt, No. 40 — 51.

Als Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 3 bis Bd. 188, H. 1.
- Archiv der Pharmacie Bd. V, Heft 6; Bd. VI, Heft 1—4.
- Berichte der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, Leipzig, Jahrg. 1875, III—VII; 1874, I—V; 1875, I.
- Centralblatt für Agriculturchemie, Heft VI—X (Juni — Oct.)
- Chemisches Centralblatt, No. 30—35.
- Deutsche Industriezeitung No. 30—45.
- Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt, Bd. XXVI, No. 2 (Apr., Mai, Juni).
- Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. Jahrg. 1874/75.
- Journal für praktische Chemie, Bd. XIII, Heft 8—10, Bd. XIV, 1—4.
- Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern, No. 978—905.
- Monatsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, März — Juni 1876.
- Neues Repertorium für Pharmacie, Heft 6, 7.
- Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. LXXII, Heft III.
- Zeitschrift für analytische Chemie, XV. Jahrg., Heft 3.
- Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. XIX und XX.
- Verhandlungen des Vereins für Gewerbebeiz in Preussen, Jahrg. 1876, Heft 1, 2, 3.
- Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, No. 9—12.
- American Chemist, Vol. VII, No. 1.
- Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, No. 221—225.
- Archives néerlandaises, t. X; 4. et 5, livr.; t. XI, 1, 2, 3 livr.
- Bulletin de l'Académie royale de Belgique, No. 6—8; Annuaire de l'Académie.
- Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg, Tomes XX, XXI, XXII, Tableau général des mathématiques. 1.
- Bulletin de la société chimique de Paris, No. 8—9.
- Bulletin de la société industrielle de Rouen, No. 5, Juli, Août.
- Gazzetta chimica italiana; fasc. V—IX.
- Journal der Russischen chemischen Gesellschaft; t. VIII, No. 7.
- Journal of the Chemical Society, Juni — October.
- Maandblad voor Natuurwetenschappen; VII Jahrg., No. 1, 2.
- Le Moniteur scientifique, Juillet — November.
- Revue scientifique; No. 5—20.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 221, Heft 3—6; Bd. 222, Heft 1—3.
- Comptes rendus, tome LXXXIII, No. 9—19.

Mittheilungen.

480. F. Wöhler: Notiz über das Verhalten des Palladiums in der Alkoholf Flamme.

Aus den Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der G. A. Universität zu Göttingen mitgetheilt.

(Vorgetragen von Herrn A. W. Hofmann.)

Schon vor längerer Zeit, 1824¹⁾, machte ich die Beobachtung, dass das Palladium die Eigenthümlichkeit hat, sowohl in Form von Schwamm als von blankem Blech, in der Alkoholf Flamme beruht und nach und nach mit einer dicken Lage von Kohle bedeckt zu werden. Ein Stückchen Palladiumschwamm schwillt dabei zu dem mehrfachen seines Volums auf, indem sich blumenkohlartige Verzweigungen von abgeschiedener Kohle darauf bilden. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man das Metall in der Flamme von Leuchtglas glühen lässt. Verbrennt man die abgesetzten Schwämme von Kohle, so bleibt stets ein feines Skelett von Palladium zurück, selbst wenn sie auf Blech gebildet sind, welches man dann von Kohle durchdrungen und ganz brüchig geworden findet.

Ich nahm damals an, dass dieses Verhalten auf einer besonderen Affinität des Palladiums zum Kohlenstoff beruhen müsse; allein nachdem jetzt die merkwürdigen Beobachtungen von Graham über das Verhalten dieses Metalls zum Wasserstoff bekannt geworden sind, dürfte es wahrscheinlicher sein zu vermuthen, dass diese Eigenschaft mit seiner Durchdringbarkeit durch Wasserstoffgas und seinem Vermögen, das viele hundertfache seines Volums Wasserstoffgas aufnehmen und einschliessen zu können, im Zusammenhang stehe.

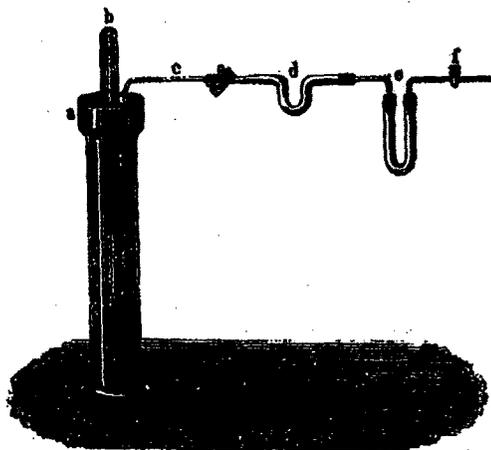
Das Verhalten des Metalls zum Aethylengas schien zunächst darüber Aufschluss geben zu können. Ueber 6 Grm. vollkommen reines schwammförmiges Palladium, das, wie ein Versuch zeigte, das Vermögen besass, bei 100° das mehrere hundertfache seines Volums Wasserstoffgas einzuschliessen, wurde bei 100° stundenlang ein langsamer Strom von reinem trockenem Aethylengas geleitet. Weder bei dieser noch bei höheren, unter der Glühhitze liegenden Temperaturen fand eine Einwirkung statt; kein Gas wurde absorbirt, keine Schwärzung des Metalls zeigte sich. Erst als das Glasrohr, worin es sich befand, zum Glühen kam, wurde Kohle abgeschieden unter Freiwerden von Wasserstoffgas, jedoch schon bei einer Temperatur, die, wie ein Gegenversuch zeigte, nicht so hoch war, um für sich das Gas

¹⁾ Poggend. Ann. III, S. 71.

zersetzen zu können. — Auf Sumpfgas war Palladium ohne alle Wirkung.

Aus dem obigen Versuch geht also hervor, dass das Palladium nicht vermag Aethylengas oder die Gase der Alkoholflamme aufzunehmen; dass es aber aus diesen Gasen die Abscheidung von Kohle bewirkt bei einer Temperatur, bei welcher Aethylengas für sich nicht zersetzt wird.

Vielleicht könnte man das Verhalten durch die Annahme erklären, es finde wirklich, unter Abscheidung von Kohle, vorübergehend eine Aufnahme von Wasserstoff, ein continuirlicher Bindungs- und Trennungs-Vorgang statt, ähnlich wie man die auffallende Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Kupfer, das in Ammoniakgas gegläht worden ist, aus der vorübergehenden Verbindung mit Stickstoff erklären kann. Es könnte dafür der Umstand sprechen, dass blankes Palladiumblech, nachdem es der Wirkung der Alkohol- oder Aethylenflamme ausgesetzt war, gänzlich seinen Glanz und seine Geschmeidigkeit verloren hat.



Dass nicht die Affinität des Palladiums die Ursache der Wirkung sein könne, geht schon daraus hervor, dass es beim Schmelzen in einem Kohlentiegel keinen Kohlenstoff aufnimmt, wie Versuche zeigten, die Hr. Wood ausführte, der schon im Jahre 1857 auf meine Veranlassung noch viele andere Versuche über das Verhalten dieses Metalls zu Kohlenstoff-Verbindungen vornahm und nachher bei Bunsen fortsetzte ¹⁾, ohne aber in Betreff der Hauptfrage zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen.

¹⁾ Th. Wood, the action of Palladium on Carbon. Göttingen, 1859 als Dissertation erschienen.

Der hier abgebildete Apparat ist ganz bequem, um auf einfache Weise die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu beobachten. — *a* ist ein hoher Glaszylinder mit Wasser gefüllt; *b* ein getheiltes Rohr von wenigstens 100 CC. Inhalt; *c* eine sehr enge Glasröhre, deren aufrechter Seitenkel bis unter das Ende des Rohrs *b* reicht; *d* ein Rohr zur Aufnahme des Palladiums, so gebogen, dass es in einem Gefäss mit siedendem Wasser erhitzt werden kann; *e* Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Wasserstoffgases; *f* mit Hahn versehene Verbindung mit dem Gasbehälter.

Nachdem man in das Rohr *d* einige Gramm Palladiumschwamm gebracht hat, verbindet man es, indem das eine Ende noch offen bleibt, mit dem Gasbehälter. Während es in dem siedenden Wasser steht, lässt man nun längere Zeit das Wasserstoffgas durch den Apparat strömen. Unterdessen füllt man das Rohr *b* mit Wasser bis an die Mündung der Gasröhre *c*, was durch Saugen an der äusseren Mündung der letzteren und mit Hilfe der Quetschschraube leicht zu bewirken ist.

Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde nimmt man den Apparat aus dem Wasser und lässt ihn erkalten, während man noch fortwährend Gas durchströmen lässt. Alsdann schliesst man den Hahn *f*, verbindet das etwas verengte Ende des Rohrs *d* mit der Gasröhre *c* und löst die Quetschschraube.

Erhitzt man nun das Palladium, so wird das eingeschlossene Gas rasch wieder frei und erfüllt das Rohr *b*. Lässt man das Metall wieder erkalten, so nimmt es, sobald die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gesunken ist, wieder allen Wasserstoff auf und das Rohr *b* füllt sich wieder ganz mit Wasser. Der Apparat könnte also, wenn er gut schliesst, namentlich bei Anwendung von Glashähnen statt der Kautschuck-Verbindungen zu beliebiger Wiederholung des Versuchs bereit stehen bleiben. — An die Luft gebracht, wird der mit Wasserstoff beladene Palladiumschwamm glühend heiss. Palladium, durch Glühen an der Luft blaugrün geworden, wird in Wasserstoffgas unter freiwilliger Erhitzung wieder grau.

461. E. Baumann: Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren der Phenole.

(Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg.)
(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In verschiedenen Mittheilungen¹⁾ habe ich über das Vorkommen von gepaarten Schwefelsäuren, als normalen Bestandtheilen des Säuge-

¹⁾ Pflüger's Archiv XII, p. 69; XIII, p. 285.
Diese Berichte IX, p. 54, p. 1889.

thierharns, und über die Bildung derselben im Thierkörper berichtet. Von diesen Verbindungen habe ich bis jetzt zwei, die Phenyl- und eine Kresylschwefelsäure in ihren Kaliumsalzen aus Menschen- bez. Pferdeharn rein dargestellt.

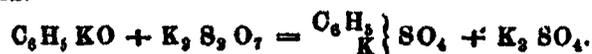
Die künstliche Bereitung dieser interessanten Körper, die schon mehrfach vergebens versucht worden ist, lässt sich durch eine äusserst einfache Reaction mit Leichtigkeit ausführen.

Erhitzt man gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium mit überschüssigem Phenolkalium in concentrirter wässriger Lösung zum Kochen, versetzt nach einiger Zeit mit Alkohol und filtrirt heiss, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats eine Menge glänzender Blättchen von phenylschwefelsaurem Kalium ab, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol eine fast reine Substanz darstellen. Dieselbe besitzt alle Eigenschaften, welche ich von dem aus Menschenharn gewonnenen phenylschwefelsauren Kalium angegeben habe. Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich, in Wasser leicht löslich. Die Lösung giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Phenol und Schwefelsäure. Eine kleine Probe in einer trockenen Reagiröhre rasch bis zum Schmelzen erhitzt und in Wasser gelöst, färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid schön rubinroth.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

	Gefunden.	$\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix} \right\} SO_4$
H_2SO_4	46.8 pCt.	46.2 pCt.

Die Entstehung des Salzes wird ausgedrückt durch folgende Reaction:



Die Ausbeute ist eine reichliche.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in kochender alkoholischer Lösung auf pyroschwefelsaures Kalium hat schon Drechsel¹⁾ die Bildung von äthylschwefelsaurem Natrium beobachtet. Dass eine solche Aetherbildung mittelst pyroschwefelsaurem Alkali schon in wässriger Lösung stattfindet ist neu; von besonderem Interesse aber ist diese Reaction für die Darstellung der so leicht zersetzbaren Aetherschwefelsäuren von Phenolen.

Ebenso leicht, wie aus dem Phenol die Phenylschwefelsäure, lässt sich aus dem aus Pferdeharn gewonnenen Kresol das entsprechende Kresylschwefelsaure Kalium darstellen. Dasselbe ist identisch mit dem aus dem Pferdeharn von mir isolirten kresylschwefelsauren Salze.

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. V, 367.

Dieselbe Reaction wie Phenol und Kresol giebt auch das Resorcin mit pyroschwefelsaurem Kalium. Die aus Resorcin erhaltene Verbindung ist sehr leicht löslich und noch nicht krystallisirt erhalten worden.

Es scheint somit die Einwirkung der Kaliumverbindungen der Hydroxylderivate des Benzols und seiner Abkömmlinge auf pyroschwefelsaures Kalium eine Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein; vielleicht ist durch dieselbe auch ein Weg angedeutet, auf welchem man einmal zur Synthese des Haru-Indicans gelangen kann. Ich bin beschäftigt, dieselbe weiter zu studiren und behalte mir fernere Mittheilungen darüber vor.

462. Willgerodt: Mittheilungen.

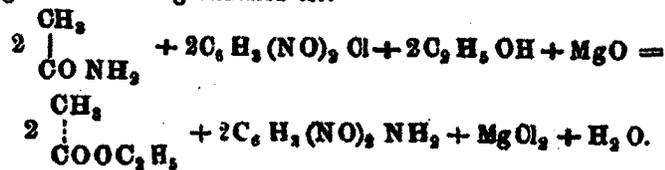
(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

VII.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Acetamid.
Darstellung des Orthoparanitranilins. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Acetamid und α -Dinitrochlorbenzol wurden im Verhältniss ihres Moleculargewichts mit 90procentigem Alkohol in Glasröhren eingeschlossen und eine längere Zeit auf 150° erhitzt. Diese Arbeit hatte nicht den mindesten Erfolg, und so ging ich denn gleich dazu über, ohne die Umsetzung studirt zu haben, die vielleicht bei Anwendung höherer Temperaturen hervorgerufen worden wäre, einen Zusatz von Magnesia usta zu machen.

1 Gr. Acetamid, 8,5 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Magn. ust. wurden mit einer unbestimmten Menge Alkohol eingeschlossen und 5 Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Die Umsetzung war selbst nach dieser Zeit, trotz des Zusatzes, nur eine sehr unvollständige. Ein grosser Theil des α -Dinitrochlorbenzols wurde in Substanz wieder gewonnen; ausserdem konnte aber Dinitranilin, Magnesiumchlorid und Essigäther nachgewiesen werden, und diese Körper lassen darauf schliessen, dass der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Diese mit dem Acetamid angestellten Untersuchungen haben gelehrt, dass dasselbe weit schwieriger als das Oxamid mit dem α -Dinitrochlorbenzol umzusetzen ist.

VIII.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Carbamid. Darstellung des bei 180–81° schmelzenden Dinitranilins.

Bei den vielen mit dem gewöhnlichen Sauerstoffharnstoff angestellten Versuchen ist es mir nicht ein einziges Mal gelungen demselben das α -Dinitrophenylradical einzuverleiben. Auch hier war nur, ganz analog den früher betrachteten Säureamiden, die Abspaltung der Amidgruppen unter Verbindung mit genanntem Radical zu erzielen.

In der Kälte und beim Kochen wirken alkoholische Lösungen von Carbamid und α -Dinitrochlorbenzol nicht aufeinander ein, wohl aber beim Einschluss in Röhren und Erhitzen auf eine höhere Temperatur.

Es wurden von mir vorzüglich vier Versuchareihen angestellt, deren Resultate im Folgenden gegeben werden sollen.

In der ersten Versuchareihe wurden die zur Umsetzung zu bringenden Körper mit wässerigem Alkohol erhitzt.

Beim ersten hierher gehörenden Versuche enthielt die zugeschmolzene Glasröhre 1 Gr. Harnstoff, 3,3 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 96procentigen Alkohol, sie wurde mehrere Stunden im Explosionsofen auf 150° erhitzt und nach dieser Zeit war auch eine Veränderung des Röhreninhalte nicht zu verkennen; wurde derselbe in offenen Gefässen stehen gelassen und durch Verdunstung des Alkohols die Krystallisation eingeleitet, so wurden verschiedene Krystallsorten erhalten. Um die verschiedenen Körper von einander zu trennen, wurde die gesammte Krystallmasse mit kochendem Wasser behandelt; durch solche Behandlung wurde ein Theil der Substanz mit gelber Farbe gelöst, der Rest dagegen schmolz, ohne sich zu lösen. Nach dem Filtriren wurde die gelbe Lösung stark auf dem Wasserbade zusammengezogen und erkalten gelassen, wobei sich lange, weisse, geriffelte, säulenförmige Krystalle ausschieden, die unschwer als Harnstoff zu erkennen waren; ausserdem aber gewann ich aus der concentrirten Lösung kleine, gelbe Nadeln, die, wie sich später herausstellte, Dinitranilin repräsentirten.

Die im Wasser geschmolzene, ungelöst gebliebene Masse wurde in Alkohol aufgenommen, filtrirt und umkrystallisirt. Nach längerem Stehen schieden sich auf dem Boden des Gefässes gelbe Nadelrosetten ab, die vollständig homogen erschienen, aber dennoch verschiedene chemische Individuen enthielten.

Gleichzeitig mit diesem Versuche wurde ein anderer ausgeführt, der vom ersten nur dadurch verschieden war, dass Harnstoff und α -Dinitrochlorbenzol in einem andern Verhältniss auf einander einwirkten; es wurden nämlich 6,6 Gr. α -Dinitrochlorbenzol auf 1 Gramm Harnstoff verwendet. Die Einwirkung war auch hier eine sehr schwache

zu nennen; Harnstoff wurde zum Theil wiedergewonnen und ausserdem ähnliche Nadelrosetten wie beim ersten Versuch; dieselben wurden mit einander vereinigt und darauf partiell aus Alkohol krystallisiren gelassen. Der Schmelzpunkt des Nadelrosettengemisches lag gegen 65° — 70° . Die Krystalle aber, durch partielle Krystallisation erhalten, variierten ausserordentlich in ihrem Schmelzpunkte; derselbe stieg bald auf 155° ; ausserdem aber wurden schliesslich auch bei 53° schmelzende Krystalle von α -Dinitrochlorbenzol gewonnen. Aus diesen Wahrnehmungen kann der Schluss gezogen werden, dass die auftretenden Nadelrosetten ein Gemisch von α -Dinitrochlorbenzol und Dinitranilin seien. Der Beweis für diese Ansicht wurde dadurch geliefert, dass die Nadelrosetten mit viel Wasser ausgekocht wurden. Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt; aus ihnen schieden sich längere, gelblich weisse Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 180 bis 181° hatten. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein des Dinitranilins wurde noch dadurch gegeben, dass einige Nadeln von erhaltenen Rosetten, mit verdünnter Kalilauge gekocht, sofort eine tiefrothe Lösung gaben, deren Farbe beim Erkalten durch das Auskrystallisiren des Dinitranilins fast vollständig wieder verschwand.

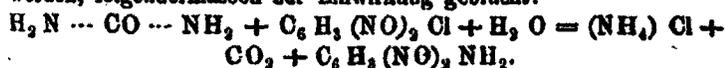
Durch spätere Versuche wurde von mir festgestellt, dass beschriebene Nadelrosetten stets auftreten, wo sich ein Gemisch von Dinitranilin und α -Dinitrochlorbenzol vorfindet.

Da aus diesen beiden Versuchen hervorging, dass in Rede stehende Körper in Lösungen von hochprocentigem Alkohol schwer zur Einwirkung auf einander zu bringen waren, so wurden bei einem dritten Versuche 2 Gramm Harnstoff mit 6,6 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und Alkohol vom specifischen Gew. 0,9447 eingeschmolzen und auf 150 — 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit sehr ausgebildeten, gelben, bei 181 — 182° schmelzenden Dinitranilinkrystallen angefüllt; es enthielt starken Druck und das entweichende Gas war Kohlensäure. — Die eingedampften Mutterlaugen dieses und der vorhergehenden Versuche wurden auf Ammoniak und Salzsäure geprüft und es wurden beide nachgewiesen.

Um schliesslich noch den unumstösslichen Nachweis dafür zu führen, dass sich Dinitranilin gebildet hatte, wurde von der gewonnenen, gelbnadeligen Substanz des dritten Versuches eine Stickstoffbestimmung gemacht.

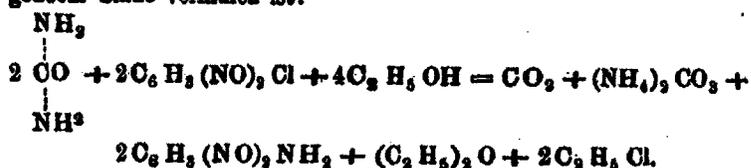
0,3634 Gr. Substanz lieferten 0,08033399 Gr. N, also 22,3 pCt. N.
Berechnet wurden 22,9 pCt. N.

Hiernach werden Carbamid und α -Dinitrochlorbenzol, wenn sie mit sehr wässrigem Alkohol unter Verschluss bis auf 150° erhitzt werden, folgendermassen zur Einwirkung gebracht:



In der zweiten Versuchsreihe wurde destillirtes Wasser mit in die Röhren eingeschlossen. Die Umsetzung erfolgte bei 150° im Sinne der letztangeführten Gleichung.

Die Versuche der dritten Versuchsreihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden dadurch, dass in ihnen das Wasser gänzlich vermieden wurde. — Es wurden hier gewöhnlich 1 Gramm α -Dinitrochlorbenzol, 0,296 Gramm Harnstoff und vollständig absoluter Alkohol mit einander zur Wechselwirkung gebracht. — Da die Reaction bei 150° kaum eingeleitet wurde, so erhitze ich das Gemisch auf 200° bis 230°. Unter dieser Bedingung wurde eine vollständige Umsetzung erzielt, an der der Alkohol mit theilnahm. — Das Dinitranilin schied sich beim Erkalten in sehr grossen, schönen Krystallen ab. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich sehr wenig Druck, dennoch wurden sie auf Gase untersucht dadurch, dass sie mittelst einer Gasflamme erwärmt wurden. Anfangs wurde nur Kohlensäure ausgetrieben, später aber bei Erwärmung des Alkohols entwich mit grüner Flamme brennendes Chloräthyl. Beim Abpressen des oberen Röhrentheiles gab sich ein sehr starker Geruch nach Aethyläther kund. In den eingedampften Mutterlaugen war Ammoniak enthalten, und es ist somit sehr wahrscheinlich, dass der chemische Process in folgendem Sinne verlaufen ist:



Um die Verschiedenheit der Einwirkung, welche Wasser und Alkohol bedingen, quantitativ festzustellen, wurden nochmals drei Röhren beschiebt, No. 1 enthielt 0,296 Gr. Harnstoff, 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und absoluten Alkohol, No. 2 enthielt dieselben Gewichtsmengen der Hauptsubstanzen und Alkohol vom specifischen Gewicht 0,8447, No. 3 erhielt einen Zusatz von destillirtem Wasser. — Alle drei Röhren wurden gleichzeitig im Explosionsofen 7 Stunden auf 150° erhit. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt quantitativ auf freie Kohlensäure, Dinitranilin und Chlor geprüft.

Hierbei wurde gefunden:

1) Kohlensäure:

No. 1. 0,033 Gr.

No. 2. 0,123 Gr.

No. 3. 0,200 Gr.

Berechnet wurden für 0,296 Gr. Harnstoff 0,216 Gr. CO_2 .

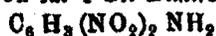
2) Dinitranilin:

No. 1. 0,445 Gr.

No. 2. 0,825 Gr.

No. 3. 0,823 Gr.

Berechnet wurden für 1 Gr. Dinitrochlorbenzol 0,902 Gr.



3) Chlor:

No. 1. Wenig.

No. 2. 0,1403 Gr.

No. 3. 0,1558 Gr.

Berechnet wurden für 1 Gr. Dinitrochlorbenzol 0,1758 Gr. Cl.

Nach einer vollständigen Untersuchung des Röhreninhalts No. 1. ergab sich, dass ein grosser Theil des α -Dinitrochlorbenzols gar nicht zur Umsetzung gekommen war. — Aus diesen quantitativen Versuchen kann mithin geschlossen werden: 1) Dass sich α -Dinitrochlorbenzol und Harnstoff mit Hilfe des Wassers weit leichter umsetzen, als mit Hilfe absoluten Alkohols, 2) dass überall da, wo Alkohol mit in den Process hineingezogen wird zu wenig freie Kohlensäure und zu wenig Chlor gefunden werden muss, da erstere durch Ammoniak, letzteres durch Aethyl gebunden wird, wie aus den oben angeführten Umsetzungsgleichungen zu ersehen ist.

In der vierten Versuchsreihe brachte ich Harnstoff und α -Dinitrochlorbenzol ohne Vermittelung eines dritten Körpers zur Reaction. Abgewogene Mengen wurden in kurze Glasröhren eingeschmolzen und auf 150° einige Stunden erhitzt.

Wurden die Röhren noch warm dem Ofen entnommen, so zeigte sich in denselben eine ölige Flüssigkeit, die erst beim vollständigen Erkalten erstarrte; niemals wurde in ihnen Druck wahrgenommen, aber sobald sie geöffnet wurden, entwickelte sich der Geruch des α -Dinitrochlorbenzols. — Da hauptsächlich der Nachweis von Dinitranilin für mich Interesse hatte, so wurden die erstarrten Massen in Alkohol aufgenommen; aus diesem schieden sich zuerst gelbliche Warzen aus, von denen die Lösung abgegossen und zur weitem Krystallisation hingestellt wurde. Nach längerem Stehen schossen auch hier wieder die schon oft erwähnten Nadelrosetten an; auch von diesen wurde die Lösung wiederum abgegossen und etwas zusammengezogen, wodurch sich dann später Nadelrosetten, aber auch reine Krystalle von α -Dinitrochlorbenzol abschieden.

Die gelben Warzen schmolzen bei 125—150°, die Rosetten dagegen schon bei 100°. Beide Substanzen gingen beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Lösung, deren rothe Farbe beim Erkalten wieder verschwand. Mit kochendem Wasser lieferten Warzen und Krystalle einen gelben Auszug, aus dem sich bei 180—181° schmelzende Nadeln von Dinitranilin abschieden.

Wie man also auch das α -Dinitrochlorbenzol auf das Carbamid einwirken lässt, immer wird letzteres vollständig zerlegt, während ersteres sein Chloratom mit einer Amidgruppe des Harnstoffs vertauscht.

Freiburg i. B., den 23. November 1876.

463. L. F. Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der abweichenden Reactionen, welche das von Fischer¹⁾ entdeckte salpétrigsaure Palladiumoxydul bei einer näheren Untersuchung zeigte, sah Lang²⁾ sich veranlasst, analoge Verbindungen des leichter zugänglichen Platins zu studiren. Er stellte Doppelnitrite von Platinoxidul mit Kalium, Natrium, Ammonium, Silber, Quecksilber (Hg_2) und Barium dar und überdies ein saures salpétrigsaures Platinoxidul. Sowohl aus der Existenz der letztgenannten Verbindung und der Beständigkeit des Ammonsalzes als auch aus dem Umstande, dass die Lösung des Kaliumdoppelnitrits nach Zusatz von Kobalt- oder Kupfersalz nicht getrübt wurde, ging es einleuchtend hervor, dass die salpétrige Säure in den fraglichen Verbindungen ihre sie auszeichnenden Eigenschaften nicht mehr zeigte. Auch die Eigenschaften des Platins waren darin bedeutend modificirt, indem das Metall aus den Salzlösungen sich weder durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium noch Alkalicarbonaten fällen liess.

In seiner „Chemie der Jetztzeit“³⁾ und später in einem besonderen Aufsätze⁴⁾ spricht Blomstrand die schon von Lang ange-deutete Ansicht aus, dass diese interessanten Doppelnitrite als gepaarte Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu betrachten wären. Dieses Element kann nämlich wie der Kohlenstoff sich selbst binden; doch setzt dieses Vermögen beim Stickstoff die Gegenwart eines mehratomigen Metalls voraus, das, theils mittelbar oder unmittelbar, den Stickstoff bindet und theils, nach der grösseren oder geringeren Stärke dieser Bindung, auch die Stärke bestimmt, womit die Stickstoffatome einander binden. Die Eisen- und Platinmetalle sind besonders geeignet, die Bindung der Stickstoffatome auf diese Weise zu vermitteln; in den Blutlaugensalzen und ammoniakalischen Platinverbindungen tritt dieses Vermögen deutlich hervor, kommt aber in Lang's Doppelnitriten auch zum Vorschein. Seine Formel des Kaliumsalzes



¹⁾ Pogg. Ann. LXXIV, 115.

²⁾ Journ. f. prakt. Ch. LXXXIII, 415.

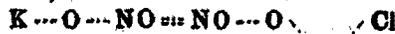
³⁾ S. 352.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Ch. [2] 8. 186.

wird in



umgeändert, in welcher mit Annahme einer doppelten Bindung der Stickstoffatome die atomistische Constitution des Salzes deutlich hervorgeht. Das Platin wirkt zweiwerthig und Blomstrand lieferte den experimentellen Beweis dafür, indem er additive Verbindungen mit Chlor und Brom darstellte, wie:



Im Anschluss an meine Untersuchungen über die Chlorosalze des Platins habe ich die in Rede stehenden Verbindungen in Arbeit genommen und eine ganze Reihe derselben untersucht. Aus der ausführlichen Abhandlung, welche im nächsten Jahre in den Nova Acta der hiesigen Societät der Wissenschaften abgedruckt wird, erlaube ich mir das Folgende hier mitzuthellen.

Die Mehrzahl von den unten beschriebenen Salzen enthält ein Radikal, das aus einem Platinatom, zwei vermittelnden Sauerstoffatomen und vier Nitrosylgruppen besteht.

Man dürfte dasselbe zweckmässig als Platototranitrosyl bezeichnen können; die dieses Radikal enthaltende und mit Lang's saurem salpetrigsauren Platinoxidul identische Säure erhält dann den Namen Platotetranitrosylsäure oder kürzer Platonitrosylsäure. Die Salze derselben sind hier Platonitrite genannt.

Einige unten angeführte Verbindungen enthalten ein anderes negatives Radical, das auf vier Nitrosylgruppen doppelt soviel oder zwei Atome Platin nebst drei vermittelnden Sauerstoffatomen enthält; man kann dasselbe Diplatotetranitrosyl, die freie Säure Diplatonitrosylsäure und die Salze derselben Diplatonitrite nennen.

I. Salze von einwerthigen Metallen.

Kaliumplatonitrit. a) $\text{K}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$ ist in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen und b) $\text{K}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ in grossen, verwitternden, rhombischen Tafeln schon von Lang erhalten, und krystallisirt wasserfrei aus chlorkaliumhaltiger Lösung, wasserhaltig aus reinem Wasser. Die wasserfreie Verbindung, welche man aus $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 + 4\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ erhält, bildet das Material für die Darstellung der übrigen Salze. Durch Silbernitrat wird es zu diesem Zweck in Silberplatonitrit, dies durch Chlorbarium in Bariumplatonitrit übergeführt und aus diesen beiden Salzen lassen sich dann die übrigen durch doppelte Zersetzung mit äquivalenten Mengen Chloriden und Sulfaten darstellen. Die so gewonnenen Lösungen wurden, wenn

anders nicht angegeben, im Wasserbade concentrirt und dann über Schwefelsäure krystallisirt.

Rubidiumplatonitrit. $\alpha)$ $\text{Rb}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$ und $\beta)$ $\text{Rb}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ sind den entsprechenden Kaliumsalsen vollkommen ähnlich. $\alpha)$ Gef. 30.85 Rb, 35.65 Pt statt 30.89, 35.82. $\beta)$ Gef. 28.76 bis 28.82 Rb, 33.31—33.44 Pt statt 29.01, 33.63.

Cäsiumplatonitrit. $\text{Cs}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$. Nur wasserfrei in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen. Gef. 40.98 Cs, 30.33 Pt; ber. 41.05, 30.55.

Ammoniumplatonitrit. $\text{Am}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet brillante, farblose, luftbeständige, prismatische Krystalle, welche im Vacuum über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren und beim gelindesten Erhitzen über der Flamme mit explosiver Heftigkeit und Feuererscheinung zerlegt werden. Gef. 7.97 H_2O , 43.26 Pt statt 7.93, 43.61. Lang analysirte das Salz nach Trocknen mit Kaliumcarbonat und fand deshalb nur 1 Mol. Wasser.

Thalliumplatonitrit. $\text{Tl}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$. Kleine, diamantglänzende, sehr schwerlösliche, luftbeständige Prismen. Gef. 51.31 bis 51.71 Tl, 25.06—25.50 Pt; ber. 51.64, 25.06.

Natriumplatonitrit. $\text{Na}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$; lange, dünne, farblose, luftbeständige Prismen. Gef. 10.64 Na, 46.23 Pt; ber. 10.75, 46.26. Nach Lang's Angabe krystallisirt das Salz in Octaedern.

Lithiumplatonitrit. $\text{Li}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in sehr schönen, glänzenden, wahrscheinlich rhombischen Prismen mit Doma. Verliert sein Wasser bei 100° und zerfließt etwas an der Luft. Gef. 3.10 Li, 43.61 Pt, 12.45 H_2O ; ber. 3.11, 44.00, 12.00.

Silberplatonitrit. $\text{Ag}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$. Um diese Verbindung kaliumfrei zu erhalten, muss sie wenigstens dreimal mit überschüssigem Silbernitrat umkrystallisirt werden. Das unmittelbar erhaltene Salz gab nach Glühen einen Rückstand von 65.77 Proc., das einmal umkrystallisirte von 68.10, das zweimal von 68.59, das dreimal von 69.21; die Formel erfordert 69.23 Proc. $\text{Ag} + \text{Pt}$. Es bildet schöne, bis 10 Mm. grosse, sehr schwer lösliche, gelbe, glänzende, monoklinische Prismen, und ist von Lang schon beschrieben.

Silberdiplatonitrit. $\text{Ag}_2 \cdot [2\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}]_2 \cdot \text{O}$. Beim Umkrystallisiren des erwähnten Silberplatonitrits wird immer ein unlösliches, grünes Produkt gebildet, das aus mikroskopischen, in strahligen Büscheln angereichten Prismen besteht, aber nur in sehr geringer Menge. Gef. 75.00—75.23 $\text{Ag} + \text{Pt}$, 27.32—27.69 Ag, 47.31—47.96 Pt; ber. 75.37, 26.80, 48.77.

II. Salse von zweiwerthigen Metallen.

Calciumplatonitrit. $\text{Ca} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbliche, dünne, viereckige, leicht lösliche Prismen. An feuchter Luft bestän-

dig, verwittert es an trockner und verliert bei 100° sein Wasser. Gef. 48.91—49.19 Pt + CaO, 8.03—8.04 Ca, 37.67—37.92 Pt, 18.19 bis 18.20 H₂O; ber. 49.61, 7.81, 38.67, 17.58.

Strontiumplatonitrit. Sr. 4NO₂.Pt + 3H₂O. Schwach gelbliche, grosse, prachtvolle, fettglänzende Tafeln. An der Luft beständig, giebt bei 100° 2 Mol. H₂O ab und löst sich leicht in warmem Wasser, schwerer in kaltem. Gef. 55.36—55.56 Pt + SrCO₃, 16.77 bis 16.85 Sr, 37.10—37.16 Pt, 6.91—6.99 H₂O; ber. 65.81, 16.71, 37.82, 6.88.

Bariumplatonitrit. Ba. 4NO₂.Pt + 3H₂O. Krystallisiert sehr leicht in grossen, schwach gelblichen, fettglänzenden Tafeln, und ist schon von Lang untersucht; nach seiner Angabe haben die Krystalle oktaëdrische Form. Gef. 75.24 Pt + BaSO₄, 9.04 H₂O; ber. 75.22, 9.42.

Bleiplatonitrit. Pb. 4NO₂.Pt + 3H₂O. Bildet schöne, hellgelbe, luftbeständige, schwerlösliche Prismen, die bei 100° ihren Wassergehalt verlieren. Gef. 65.36—65.58 Pt + PbO, 32.41—32.75 Pb, 30.24—30.44 Pt, 7.95—8.10 H₂O; ber. 65.47, 32.19, 30.79, 8.40.

Magnesiumplatonitrit. Mg. 4NO₂.Pt + 5H₂O. Schöne, glänzende, lange Prismen, leicht in Wasser löslich, an der Luft und bei 100° beständig. Gef. 47.44—47.79 Pt + MgO, 4.60—4.71 Mg, 39.78—39.94 Pt; ber. 47.98, 4.84, 39.92.

Manganplatonitrit. Mn. 4NO₂.Pt + 9H₂O. Krystallisiert in grossen, schön, rosarothern vierseitigen Prismen, die beim Aufbewahren an der Luft allmählig dunkler roth werden. Das Salz, welches übrigens beständig ist, verträgt nicht Erhitzen bei 100°; es schwärzt sich dabei unter Entwicklung von Stickoxyd. Gef. 46.11—46.46 Pt + Mn₂O₄, 9.12—9.19 Mn, 33.43—33.69 Pt; ber. 45.80, 9.18, 33.06.

Kobaltplatonitrit. Co. 4NO₂.Pt + 8H₂O. Grosse, rothe, prachtvolle, schiefe vierseitige Tafeln. Luftbeständig, leicht löslich. Beim Erhitzen bei 100° verhält es sich wie das Mangansalz. Gef. 47.34 bis 47.55 Pt + Co₃O₄, 10.07—10.50 Co, 33.26—33.45 Pt; ber. 47.57, 10.09, 33.85.

Nickelplatonitrit. Ni. 4NO₂.Pt + 8H₂O. Sehr grosse, äusserst dünne, schön grüne, luftbeständige, leicht lösliche Tafeln, die bei 100° wie das Mangansalz zerlegt werden. Gef. 46.24—46.29 Pt + NiO, 10.38 Ni, 33.04—33.09 Pt; ber. 46.67, 10.09, 33.85.

Ferroplatonitrit. Beim doppelten Austausch zwischen Ferrosulfat und Bariumplatonitrit fiel das Bariumsulfat ockergelb nieder; das Filtrat war von Stickoxyd braun gefärbt und entwickelte unter dem Recipienten der Luftpumpe dieses Gas sehr reichlich, einen dunkelrothen Syrup hinterlassend, woraus das unten erwähnte Ferridiplatonitrit sich abschied. Ferroplatinat kann also nicht existiren.

Kupferplatonitrit. a) basisches: $3[\text{Cu} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}] + \text{CuO} + 18\text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe, äusserst feine, concentrisch angereihte Nadeln, die mit Wasser einen dunkelfarbigem Niederschlag und eine grüne Lösung gaben und bei 100° zersetzt wurden. Gef. 52.98 Pt + CuO, 14.29 Cu, 35.09 Pt; ber. 52.41, 14.60, 34.14.

b) normales: $\text{Cu} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus der Mutterlauge des basischen Salzes schossen sehr kleine, lebhaft grüne, leicht lösliche Nadeln an, welche bei 100° zerlegt wurden. Gef. 55.37 Pt + CuO, 11.88 Cu, 40.49 Pt; ber. 55.55, 12.71, 39.64.

Zinkplatonitrit. $\text{Zn} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$. Sehr grosse, farblos oder schwach gelbliche, tafelförmige Krystalle, die an der Luft lebhafter gelb, aber übrigens nicht verändert werden. Bei 100° wird das Salz zersetzt unter Entwicklung rothgelber Dämpfe. Gef. 47.46 bis 47.49 Pt + ZnO, 11.28—11.66 Zn, 32.98—33.43 Pt; ber. 47.21, 11.00, 33.50.

Cadmiumplatonitrit. $\text{Cd} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$. Grosse, glänzende, schwach gelbe, schiefe, luftbeständige, leicht lösliche Prismen. Bei 100° verliert das Salz sein Wasser, ohne zu zerfallen. Gef. 59.37 bis 59.39 Pt + CdO, 20.88—20.95 Cd, 35.43—35.53 Pt, 9.62—9.64 H_2O ; ber. 59.49, 20.44, 36.13, 9.85.

Hydrargyroplatonitrit, basisches. $\text{Hg}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt} + \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ fällt nach Lang beim Vermischen von Kaliumplatonitrit und von Salpetersäure saurem Hydrargyronitrat als ein gelbweisser, aus kleinen, zugespitzten und einander durchkreuzenden Prismen bestehender Niederschlag nieder, die in Wasser fast unlöslich sind und ihr Wasser bei 60° verlieren.

Hydrargyriplatonitrit. Durch Austausch zwischen HgCl_2 und $\text{Ag}_2 \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}$ wurde eine Lösung erhalten, aus welcher zwar kleine, schwach gelbe Krystalle sich abschieden, aber immer mit einem lebhaft orange gelben Produkt gemengt, was eine analytische Untersuchung verhinderte.

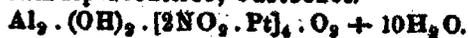
Berylliumdiplatonitrit. $\text{Be} \cdot [2\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}]_2 \cdot \text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung schied bei Sympconsistenz ein Salz in lebhaft rothen Krystallen ab, die bei Vergrösserung sich als kleine Prismen mit Doppelpyramiden oder lange Aggregate derselben zeigten. Im kalten Wasser ist es schwer löslich, die Lösung tief gelb; bei 100° verliert es $\frac{1}{3}$ seines Wassers. Gef. 55.40—55.62 Pt + BeO, 1.14—1.20 Be, 52.12—52.30 Pt, 7.58 N, 15.00 H_2O ; ber. 54.90, 1.20, 51.63, 7.29, 14.03. Dieselbe Verbindung schied sich ab, auch wenn man ohne zu erhitzen die Lösung bereitete und dieselbe im Vacuum verdampfte; ein Berylliumplatonitrit scheint also nicht existiren zu können.

VI.

III. Salze von sechswerthigen Metallen: B₃.

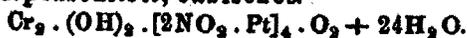
Aluminiumplatonitrit. $Al_3 \cdot [4NO_2 \cdot Pt]_3 + 14H_2O$. Verdampft man eine durch Zusammenreiben von Aluminiumsulfat und Bariumplatonitrit in Äquiv. Mengen mit kaltem Wasser erhaltene Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe, so krystallisirt ein Salz in grossen, etwas gelblichen, dem Anscheine nach kubischen Krystallen, welche jedoch von der folgenden Verbindung leicht roth gefärbt werden. Es ist an der Luft ziemlich beständig, wird aber bei 100° zersetzt. Gef. 47.81—47.82 Pt + Al_2O_3 , 3.56—3.59 Al, 41.09 bis 41.17 Pt; ber. 47.97, 3.78, 40.88.

Aluminiumdiplatonitrit, basisches.



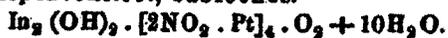
Verdampft man die Lösung im Wasserbade, so entweicht salpetrige Säure, und es scheidet sich nachher ein orangeroths Salz in sehr kleinen Nadeln aus. Es löst sich schwer im kalten, leicht im warmen Wasser und Alkohol; die Lösung ist orange gelb. Nach dem Trocknen bei 100° wurde gefunden: 61.08 Pt + Al_2O_3 , 3.52 Al, 54.29 Pt; ber. 61.26, 3.76, 54.22.

Chromdiplatonitrit, basisches.



Diese Verbindung wurde wie das Berylliumdiplatonitrit erhalten und ist demselben dem Anscheine nach auch vollkommen ähnlich; die rothen Krystalle geben mit Wasser eine ziemlich violette Lösung und verlieren bei 100° 18 Mol. Wasser. Gef. 53.05 Pt + Cr_2O_3 , 5.80 Cr, 44.63 Pt, 7.21 N, 18.49 H_2O ; ber. 53.60, 5.96, 44.93, 6.35, 18.36. — Eine ohne Erhitzen bereitete Lösung trocknete, nach Verdunsten unter der Luftpumpe, über Schwefelsäure zu einem violetten Syrup ein, ohne das erwähnte Chromdiplatonitrit oder irgend ein anderes krystallisirendes Produkt abzuschneiden.

Indiumdiplatonitrit, basisches.



Ausserst kleine, in Büscheln angereihte, zinnoberrothe Nadeln, schwer löslich in Wasser, verlieren bei 100° 7 Mol. Wasser. Gef. 65.11 Pt + In_2O_3 , 13.62 In, 48.61 Pt, 7.52 H_2O ; ber. 64.62, 13.74, 47.98, 7.63.

Ferridiplatonitrit. $Fe_2 \cdot [2NO_2 \cdot Pt]_6 \cdot O_2 + 30H_2O$. Lebhaft rothes Salz, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, die bei Vergrösserung als Doppelpyramiden oder Prismen mit Pyramiden, oft in langen Aggregaten vereinigt, sich zeigten. Im kalten Wasser schwer, im warmen leicht löslich; verliert bei 100° 24 Mol. Wasser. Gef. 55.37 Pt + Fe_2O_3 , 4.34 Fe, 49.18 Pt, 6.94 N, 17.81 H_2O ; ber. 55.25, 4.59, 48.69, 6.89, 17.90.

Yttriumplatonitrit. a) $Y_2 \cdot [4NO_2 \cdot Pt]_3 + 9H_2O$. Kleine citronengelbe, schiefe, vierseitige Prismen. Beständig an der Luft.

verliert bei 100° 3 Mol. Wasser. Gef. 54.37 — 54.46 Pt + Y₂O₃, 12.43—12.48 Y, 33.54—33.70 Pt, 3.82—4.25 H₂O; ber. 55.23, 12.07, 33.93, 3.63. b) Y₂·[4NO₂·Pt]₃ + 21H₂O. Schied sich aus der Mutterlauge des soeben erwähnten Salzes in Krystallen aus, welche dem Aluminiumplatonitrit gleichen. Erhält sich an der Luft unverändert und verliert bei 100° 18 Mol. Wasser. Gef. 47.84 Pt + Y₂O₃, 11.64 Y, 33.08 Pt, 19.29 H₂O; ber. 48.23, 10.54, 34.87, 19.02.

Erbiumplatonitrit. a) Er₂·[4NO₂·Pt]₃ + 9H₂O. Gleich vollkommen dem entsprechenden Yttriumsalz, verliert aber bei 100° 6 Mol. Wasser. Gef. 59.09 Pt + Er₂O₃, 21.14 Er, 34.97 Pt, 6.55 H₂O; ber. 59.61, 20.68, 36.02, 6.55. b) Er₂·[4NO₂·Pt]₃ + 21H₂O. Die Mutterlauge des vorigen Salzes schied grosse, dem Anscheine nach kubische Krystalle ab, welche ohne Zweifel wie das entsprechende Yttriumsalz 21 Mol. Wasser enthalten.

Ceroplatonitrit. Ce₂·[4NO₂·Pt]₃ + 18H₂O. Grosse, gelbliche, dem Anscheine nach kubische oder vielleicht rhomboëdrische Krystalle. Es hält sich nur kurze Zeit unverändert an der Luft und zerfällt in einem zugeschmolzenen Glasrohr eingeschlossen in kleine, unansehnliche Krystalle. Bei 100° verliert es 15 Mol. Wasser. Gef. 53.00—53.65 Pt + CeO₂, 15.54—15.94 Ce, 33.86—34.02 Pt, 15.25 bis 15.64 H₂O; ber. 53.49, 15.81, 34.02, 15.46.

Lanthanplatonitrit. La₂·[4NO₂·Pt]₃ + 18H₂O. Gleich dem Cerosalz, zerfliesst an feuchter Luft, hält sich über Schwefelsäure unverändert. Gef. 51.71—52.57 Pt + La₂O₃, 15.70—16.01 La, 33.29—33.79 Pt, 17.30 H₂O; ber. 52.63, 15.90, 33.98, 15.45.

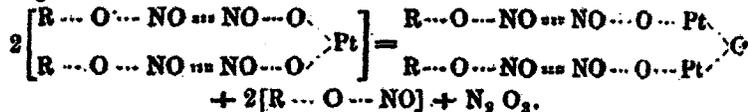
Didymplatonitrit. Di₂·[4NO₂·Pt]₃ + 18H₂O. Ist den beiden letzt angeführten Salzen vollkommen ähnlich; verliert wie diese 15 Mol. Wasser bei 100°. Gef. 67.03—67.63 Pt + Di₂SO₄, 16.45 bis 16.70 Di, 33.97—34.77 Pt, 15.98—16.08 H₂O; ber. 66.67, 16.67, 33.67, 15.30.

Wie man aus dem Angeführten ersieht, hat die Platonitrosylsäure mit den meisten Metallen normale Salze gegeben; Kupfer gab über-^{II} dies eine basische Verbindung, von Hg₂ ist dagegen nur ein basisches Salz bekannt. Beryllium-, Ferro-, Ferri- und Indium-platonitrite scheinen nicht existiren zu können, Aluminium aber lieferte ein normales Salz und stimmt darin mit den Gadolin- und Ceritmetallen überein.

Die Platonitrite bilden meistens ausgezeichnet schöne Krystalle [nur das Chromsalz scheint unkrystallisiert zu sein], krystallisiren aber erst aus concentrirter Lösung, da die Mehrzahl sehr leicht löslich in Wasser ist. Nur das basische Hydrargyrosalz ist unlöslich, die Salze von Silber, Thallium und den Metallen der Kaliumgruppe sind im kalten Wasser ziemlich schwerlöslich. Bei 100° werden die Mn-, Co-,

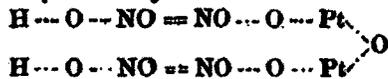
Ni-, Ca-, Zn-, Al-Salze vollkommen zersetzt, die übrigen sind dabei beständig oder geben nur Wasser ab.

Der Grund, dass einige Metalle keine Platonitrite bilden können, liegt in der Neigung der Platonitritlösungen derselben salpetrige Säure abzugeben, um in Diplatonitrite überzugehen, welche Zerlegung nach folgender Formel stattfindet:

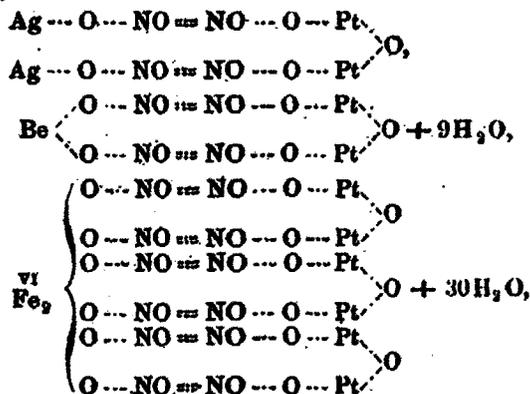


Aus zwei Molekülen treten also vier Nitrosylgruppen als Nitrit und Salpetrigsäureanhydrid aus, und die Reste der beiden Platonitritmoleküle bilden dann, durch ein Sauerstoffatom zusammengebunden, die Condensationsprodukte, welche hier Diplatonitrite genannt sind. Ausser der grünen Silberverbindung sind alle diese Salze durch ihre lebhaft rothe Farbe ausgezeichnet; das Silbersalz ist unlöslich, die übrigen im kalten Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung orangegelb; an der Luft sind sie beständig und bei 100° verlieren sie, ohne übrigens zerlegt zu werden, nur einen Theil ihres Wassers.

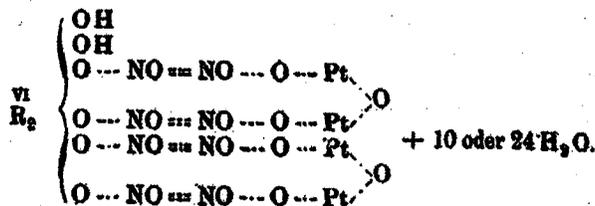
Wird in der Diplatonitrosylsäure



der Wasserstoff durch äquivalente Mengen der Metalle ersetzt, so erhält man die oben beschriebenen normalen Diplatonitrite von Silber, Beryllium und Eisen:



und die basischen Diplatonitrite von Aluminium, Chrom und Indium:



Es ist beachtenswerth, dass schwache Basen vorzugsweise geneigt sind, solche Verbindungen zu bilden. Unter den einwerthigen Metallen ist es nämlich Silber, unter den zweierthigen Beryllium und unter den sechswerthigen R_2 Aluminium, Chrom, Eisen, Indium, welche entweder nur nach Verdampfen der Lösungen im Wasserbade oder auch unter allen Umständen die erwähnten Condensationsprodukte gebildet haben. Doch habe ich die Bildung solcher rothen Produkte auch in mehreren anderen Fällen beobachtet, besonders wenn die Platonitridlösungen [z. B. von Am, Ca, Hg, Y, Er etc.] über Schwefelsäure vollkommen eintrockneten; doch fand diese Zerlegung nur spurenweise statt, und dadurch wurde jede Untersuchung der gebildeten Produkte verhindert.

Upsala, Universitäts-Laborium, den 18. November 1876.

484. Albert Atterberg: Ueber einige aus den α - und β -Dinitronaphtalinen dargestellte Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Behandlung des α -Dinitronaphtalins mit Phosphorpentachlorid entsteht, wie ich neulich (d. Ber. IX, 1188) nachgewiesen habe, dasselbe bei 107° schmelzendes Dichlornaphtalin, das früher von mir aus Nitronaphtalin dargestellt worden ist (d. Ber. IX, 317). Da es durch die neue Darstellungsmethode mir möglich war grössere Mengen dieses Dichlornaphtalins zu bereiten, habe ich davon folgende Derivate dargestellt.

Nitro- γ -dichlornaphtalin, $\text{C}_{10} \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{ONO}_2$, ist von mir schon (d. Ber. IX, 928) beschrieben. Bei der Analyse desselben wurde gefunden 29.17 pCt. Chlor und 5.70 pCt. Stickstoff (berechnet 29.34 und 5.79 pCt.) Es ist das einzige Produkt bei der Nitrirung des γ -Dichlornaphtalins mit Salpetersäure von 1.4. Durch Phosphorpentachlorid wird es in δ -Trichlornaphtalin übergeführt (d. Ber. IX, 1187). Bei Behandlung desselben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht daraus

Dinitro- γ -dichlornaphtalin, $\text{C}_{10} \text{H}_4 \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NO}_2$. Diese Verbindung bildet hellgelbe, spröde, prismatische Nadeln, die sogar

in Eisessig sehr schwer löslich sind. Einmal aus Eisessig krystallisiert, ist sie schon vollkommen rein und zeigt den constanten Schmelzpunkt 246° . Es wird nicht von concentrirtester Kalilauge angegriffen. Die Analyse davon ergab 24.45 pCt. Chlor und 10.41 pCt. Stickstoff (berechnet 24.74 und 9.76 pCt.).

Um die Stellung der Nitrogruppe der vorigen Mononitroverbindung näher zu bestimmen, habe ich versucht durch längere Behandlung mit Zinn und Salzsäure die beiden Chloratome darin durch Wasserstoff zu ersetzen, um so ein Naphtylamin zu erhalten. Die Reduction konnte aber nicht weiter geführt werden als bis zur Bildung eines Monochlornaphtylamins, das als schwerlösliches Zinndoppelsalz sich abschied. Da ich inzwischen durch eine Synthese anderer Art gewiss wurde, dass die Nitrogruppe des Nitro- γ -dichlornaphtalins die α -Stellung besitzt, habe ich nicht versucht, die Reduction vollständiger zu machen. Von der entstandenen Aminbase habe ich jedoch folgende Verbindungen untersucht.

Das Zinndoppelsalz des Chlornaphtylamins,



krystallisiert in grossen, schönen Krystallblättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Analyse des Salzes ergab 30.69 pCt. Zinn und 35.20 pCt. Chlor (berechnet 29.28 und 35.23 pCt.).

Chlornaphtylamin-hydrochlorat, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, wenn aus der Lösung des vorigen Salzes das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Es krystallisiert aus concentrirter Auflösung in langen, schönen Prismen oder bei zu schneller Krystallisation in flockigen Massen. Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser und verflüchtigt sich langsam. Aus der Auflösung des Salzes konnte mit Silbernitrat 15.43 pCt. Chlor ausgefällt werden (berechnet 15.80). Das bei 100° getrocknete Salz ergab durch Glühen mit Kalk einen Chlorgehalt von 32.84 pCt. (berechnet 33.17 pCt.).

Saures Chlornaphtylamin-sulfat, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClH}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, wird erhalten, wenn man eine Auflösung des Hydrochlorats mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit darauf durch Verdampfen sehr eingeengt wird. Das Salz krystallisiert in Bündeln von länglichen Blättern, die in Wasser langsam sich lösen. Von kochendem Wasser wird es zum Theil zersetzt, indem die freie Aminbase sich in geschmolzenem Zustande abscheidet. Dasselbe Verhalten findet sich in noch höherem Grade bei dem chlorwasserstoffsaurem Salze wieder. Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab 11.57 pCt. Schwefel (berechnet 11.02 pCt.).

Chlornaphtylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{N}$, in freiem Zustande durch Fällung des Hydrochlorats mit Ammon dargestellt, scheidet sich ab in weissen, flockiger Massen, die getrocknet bei 93 — 94° schmelzen,

Das Amin ist eine schwache Base, wie das Verhalten der Salze zu kochendem Wasser deutlich zeigt. Es hat keinen an α -Naphthylamin erinnernden Geruch. Die Salze geben mit Eisenchlorid graugrüne Färbung der Flüssigkeit und dann Fällung. Beim Glühen des Zinn-doppelsalzes mit Kalk wurden einige Tropfen eines Destillats bekommen, das den Geruch und die Eisenchlorid-Reaction des α -Naphthylamins zeigte, was dafür spricht, dass die Amidogruppe des Chlor-naphthylamins dieselbe Stellung besitzt, wie die Amidogruppe des α -Naphthylamins. Einen mehr entscheidenden Beweis dafür werde ich später anführen.

Das β -Dinitronaphthalin lieferte, wie ich früher (d. B. IX, 1188) gefunden habe, mit Phosphorpentachlorid statt eines Dichlornaphthalins hauptsächlich nur ein Trichlornaphthalin. In den beim Umkrystallisiren dieses Trichlornaphthalins entstehenden Mutterlaugen erwartete ich das gesuchte Dichlornaphthalin vielleicht auffinden zu können und habe ich darum dieselbe Reaction noch einmal in grösserem Maassstabe ausgeführt. Ungeachtet wiederholten Umkrystallisirens und genauer Sammlung und Untersuchung aller Mutterlaugen konnte ich nicht andere Krystallisationen als die das Trichlornaphthalin kennzeichnende bekommen. Erst wenn die letzten Mutterlaugen längere Zeit in der Ruhe gestanden hatten, fand ich darin ziemlich grosse, wohl ausgebildete, rhomboëdrische, in den langen Nadeln des Trichlornaphthalins eingebettete Krystalle angeschossen. Diese wurden herangelesen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten dann den Schmelzpunkt 88° . Die Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 35.57 pCt. (ber. 36.04 pCt.) und die Verbindung war also das gesuchte Dichlornaphthalin. Durch die Krystallform unterscheidet sich die neue Verbindung von den früher bekannten Chlornaphthalinen, und sie mag daher als ζ -Dichlornaphthalin bezeichnet werden. Der gefundene Schmelzpunkt derselben kann jedoch noch nicht als sicher angesehen werden, da bei der unbedeutenden Quantität der erhaltenen Substanz sie nur einmal umkrystallisirt werden konnte.

Ein Versuch wurde ferner gemacht, dasselbe Dichlornaphthalin durch Behandlung von geschmolzenem β -Dinitronaphthalin mit Chlorgas zu bereiten. Nachdem das Reactionsprodukt durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen von unangegriffener Nitroverbindung getrennt worden war, konnte jedoch darin durch fractionirtes Krystallisiren nur dasselbe Trichlornaphthalin nebst wenig über 160° schmelzendem Tetrachlornaphthalin nachgewiesen werden, aber kein Dichlornaphthalin. Ich habe übrigens aus dem oben beschriebenen mit β -Dinitronaphthalin vielleicht ähnlich constituirten Chlornaphthylamin ein Dichlornaphthalin herzustellen versucht, aber ohne guten Erfolg.

δ -Trichlornaphthalin, $C_{10}H_7Cl_3$. Dieses Hauptprodukt der Behandlung des β -Dinitronaphthalins mit Chlor oder Phosphorpen-

chlorid entsteht auch, wie ich früher angeführt habe (d. Ber. IX, 1187), durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitro- γ -dichlornaphtalin und α -Dinitrochlornaphtalin. Ich habe jetzt dieselbe Verbindung nach derselben Methode auch aus β -Dinitrochlornaphtalin bekommen und Hr. Widman hat im hiesigen Universitäts-Laboratorium gleichfalls dieselbe aus einer bei 92° schmelzenden Mononitroverbindung des β -Dichlornaphtalins dargestellt.

Das aus so vielen Verbindungen darstellbare Trichlornaphtalin lässt sich jedoch nicht ganz leicht in reinem Zustande darstellen. Aus Dinitroverbindungen bereitet ist es immer mit höheren Chlorverbindungen stark verunreinigt, und wenn man solche Präparate umkrystallisiert, bleiben diese Verunreinigungen nicht in den Mutterlaugen, sondern sammeln sich in den (doch wohlausgebildeten) Krystallen und erhöhen den Schmelzpunkt derselben. Solche Produkte kann man darum nur durch wiederholtes, fractionirtes Umkrystallisiren in größerem Maasstabe reinigen, was sehr lästig ist. Als Beispiel der Schwierigkeit solche Vermischungen zu trennen, will ich anführen, dass ich aus β -Dinitrochlornaphtalin mit Phosphorpentachlorid ein Produkt erhielt, das aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, schliesslich den constanten Schmelzpunkt 136° zeigte. Bei zwei Chlorbestimmungen fanden sich aber darin 49.17—49.44 pCt. Chlor, was einer Mischung von gleichen Molekülen des Tri- und Tetrachlornaphtalins entspricht (berechnet 49.95 pCt.). Durch Krystallisiren aus Eisessig konnte aber diese Substanz allmählich weiter zerlegt werden.

Am reinsten wird aber das δ -Trichlornaphtalin aus den Mononitroderivaten des β - und γ -Dichlornaphtalin bereitet. Diese erfordern nämlich für ihre Reaction auf Phosphorpentachlorid keine so hohe Temperatur wie die Dinitro-Verbindungen und werden darum nicht so leicht durch höhere Chlornaphtaline verunreinigt. Auch hier sind jedoch mannigfache Umkrystallisationen des Rohprodukts unvermeidlich um schliesslich eine reine Verbindung zu erzielen.

Das δ -Trichlornaphtalin zeigt im reinen Zustande den Schmelzpunkt 131°. (Der früher von mir angegebene Schmelzpunkt 129° muss für das angewandte Thermometer mit + 2° corrigirt werden.) Es krystallisiert, rein oder unrein, in sehr langen, weichen, platten Nadeln, die sich in Alkohol und Eisessig bei Erwärmung leicht lösen und beim Abkühlen gut anskrySTALLISIREN. Es wird von Salpetersäure leicht angegriffen. Das Produkt ist aber nur eine ölige Masse, woraus ich keine krystallisirbare Nitroverbindung darzustellen vermochte. Es liess sich jedoch daraus ein gelber Körper abscheiden, der die Lösungsmittel stark färbte und aus Alkohol in tiefgelben, stark glänzenden Nadeln anskrySTALLISIRTE. Nach den äusseren Eigenschaften des Körpers und nach einer (mit sehr wenig Substanz vorgenommenen) Chlorbestimmung (gef. 25.0 pCt., berechn. 26.1 pCt. Chlor) scheint die

Verbindung als ein Dichlornitronaphtochin aufgefasst werden zu dürfen. Bei der Behandlung mit Chromsäure scheint das Trichlornaphtalin gleichfalls ein Chinon zu geben, aber nur in sehr geringer Menge.

Um die Stellung der Chloratome des δ -Trichlornaphtalins näher zu bestimmen, habe ich dasselbe durch Erhitzen mit Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren in eine Phthalsäure übergeführt. Diese Säure, die ein schön sublimirendes Anhydrid lieferte, zeigte einen Chlorgehalt von 29.45 pCt. Sie war also eine Dichlorphthalsäure (berechnet 30.21 pCt. Chlor), woraus zu schliessen ist, dass von den Chloratomen des δ -Trichlornaphtalins nur zwei in derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls sich befinden.

465. Albert Atterberg: Ueber die Constitution einiger Naphtalinverbindungen.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Bei dem Fortgang meiner Untersuchungen über Naphtalinverbindungen habe ich einige Verhältnisse aufgefunden, die zur Beurtheilung der rationellen Constitution verschiedener Naphtalinverbindungen Mittel liefern können. Ich will das hierher Gehörige jetzt kürzlich zusammenstellen.

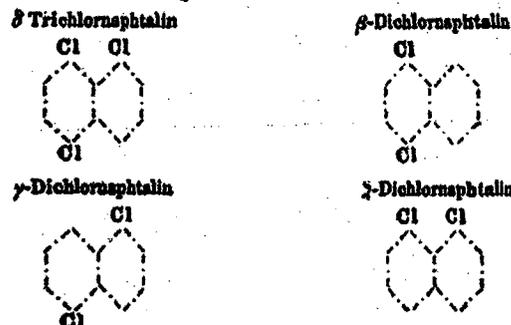
Das von mir dargestellte, bei 131° schmelzende δ -Trichlornaphtalin mag hierbei der Ausgangspunkt sein. Dieses Trichlornaphtalin kann dargestellt werden, nicht nur aus den Nitroverbindungen der β - und γ -Dichlornaphtaline sondern auch aus dem β -Dinitronaphtalin. Es befinden sich also in jener Verbindung die drei Chloratome in ganz derselben gegenseitigen Stellung wie die Chloratome des β -Dichlornaphtalins, des γ -Dichlornaphtalins und des von mir jetzt dargestellten ζ -Dichlornaphtalins.

Das β -Dichlornaphtalin aber ist von mir aus Nitronaphtol dargestellt, welche letzte Verbindung, wie Liebermann gezeigt hat, die beiden Seitenketten in der α -Stellung enthalten muss. Das γ -Dichlornaphtalin ist von Cleve kürzlich (Privatmittheilung) aus einer Nitroanilfonsäure dargestellt, die er sowohl aus Nitronaphtalin als aus α -Naphtalinsulfonsäure bekommen hat und die darum unzweifelhaft nur α -Stellungen enthält. Es sind darnach beide isomeren β - und γ -Dichlornaphtaline als α - α -Verbindungen aufzufassen und es müssen sich in dem Naphtalinmolekül wenigstens drei α -Stellungen vorfinden. Da aber das δ -Trichlornaphtalin diesen beiden Dichlornaphtalinen entspricht, so muss daraus gefolgert werden, dass in dem δ -Trichlornaphtalin alle die drei Chloratome α -Stellungen besitzen.

Durch die Ueberführung des δ -Trichlornaphtalins in eine Dichlorphthalsäure ist ferner in dem vorigen Aufsatz von mir der Nachweis

gegeben, dass die Chloratome des Trichlornaphtalins sich in beiden Hälften des Naphtalinmoleküls vorfinden. Da aber das α -Nitronaphtol nach Liebermann Phtalsäure giebt und das daraus darstellbare β -Dichlornaphtalin darum seine beiden Chloratome in derselben Naphtalinhälfte enthält, so müssen die beiden, dem δ -Trichlornaphtalin ebenfalls entsprechenden γ - und ζ -Dichlornaphtaline ihre Chloratome in verschiedenen Naphtalinhälften enthalten.

Die gegenseitige Beziehung der fraglichen Chlornaphtaline lässt sich darnach durch die folgenden Schemata verdeutlichen.



Durch verschiedene Uebergänge sind mit diesen Chlornaphtalinen mehrere Di- und Triderivate des Naphtalin verbunden, und es wird dadurch die Constitution derselben gleichzeitig aufgeklärt.

So entsprechen dem δ -Trichlornaphtalin folgende Verbindungen; das Nitro- β -dichlornaphtalin (Schmelzp. 92°), das Nitro- γ -dichlornaphtalin (Schmelzp. 142°), das α -Dinitrochlornaphtalin (Schmelzp. 106°) und das β -Dinitronaphtalin (Schmelzp. 180°).

Dem β -Dichlornaphtalin entsprechen: das Nitrochlornaphtalin (Schmelzp. 85°), das α -Nitronaphtol (Schmelzp. 164°), das α -Amidonaphtol, das α -Nitronaphtylamin (Schmelzp. 191°), das Naphtylendiamin Liebermann's, das Naphtochinon, das Naphtohydrochinon und die Naphtionsäure (nach Cleve).

Dem γ -Dichlornaphtalin entsprechen: das α -Dinitronaphtalin, das α -Diamidonaphtalin, das Dibromnaphtalin mit dem Schmelzp. 129° (aus dem α -Dinitronaphtalin dargestellt von Jolin. Privatmitth.), das Nitroamidonaphtalin mit dem Schmelzp. 119° , die von Cleve aus Nitronaphtalin dargestellten Nitro-, Amido- und Chlorsulfonsäuren.

Dem ζ -Dichlornaphtalin entsprechen bisher nur das β -Dinitronaphtalin nebst dem β -Diamidonaphtalin¹⁾.

¹⁾ Ich kann hier nicht unterlassen zu bemerken, dass das in den chemischen Handbüchern gewöhnlich als ein drittes Diamidonaphtalin beschriebene „Naphtyl-diamin“ Perkin's nach seiner Entstehungsart sicherlich dieselbe Constitution wie die neulich entdeckten Hydrazinverbindungen Fischer's besitzt.

Noch ein für die Naphtalintheorie wichtiger Schluss lässt sich aus den vorhandenen Thatsachen ziehen. Wie ich oben hervorgehoben habe, ist von Liebermann der Beweis für die Existenz der zweiten α -Stellung in dem Naphtalinmolekül und von Cleve der Nachweis der dritten gegeben. Es kann aber auch mit ziemlich grosser Gewissheit bewiesen werden, dass eine vierte α -Stellung ebenfalls existiren muss.

Aus dem α -Monochlornaphtalin habe ich nämlich nur ein Mononitrochlornaphtalin, das der β -Dichlornaphtalin-Reihe angehört, darstellen können. Dagegen entstehen aus dem α -Monochlornaphtalin zwei verschiedene Dinitro-Verbindungen, welche beide mit PCl_5 dasselbe δ -Trichlornaphtalin liefern. Wenn aber nur drei α -Stellungen existiren sollten, könnte nur eine solche Dinitro-Verbindung entstehen. Es müssen daher beim Naphtalin vier α -Stellungen existiren und zwar, wie aus der Constitution des δ -Trichlornaphtalins hervorgeht, zwei in jeder Naphtalinhälfte. Es ist dies eine Bestätigung der Ansicht Graebe's über die Constitution des Naphtalins, welche Ansicht vier symmetrische α -Stellungen voraussehen lässt.

Die Schärfe des oben gezogenen Schlusses wird ein wenig dadurch beeinträchtigt, dass es mir bisher nicht gelungen ist, die aus den Dinitrochlornaphtalinen gewonnenen Trichlornaphtaline von ganz constantem Schmelzpunkte darzustellen. Ich beabsichtige daher die Versuche in grösserem Maassstabe noch einmal zu wiederholen.

Upsala, im November 1876.

466. Victor Meyer: Erklärung.

(Kinegangen am 30. November; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner Abhandlung „Ueber die Einwirkung von Benzyljodid auf salpêtresäures Silber“ (diese Berichte IX, p. 1454) theilt Herr J. J. van Renesse ein Citat mit, welches aussagt, dass nach unveröffentlichten Versuchen von mir Benzyljodid bei der Einwirkung auf Silbernitrit Nitrobenzol erzeuge.

Dem gegenüber erkläre ich, dass ich ein solches Resultat niemals erhalten habe. Vielmehr zeigten Versuche, die vor 4 Jahren von Herrn Brunner' in meinem Laboratorium angeführt wurden, dass Benzyljodid, mit Silbernitrit behandelt, unter stromweisem Entweichen von Stickoxyd ein absolut stickstoffreies Oel liefert, welches wesentlich Bittermandelöl und Benzoesäure, daneben aber noch ein anderes, flüchtiges Produkt, enthält.

Die Urheber jenes Citates befinden sich also in einem Irrthum, für den ich nicht verantwortlich bin, da ich eine Mittheilung, wie sie das Citat enthält, niemals, ebenso wenig privatim als öffentlich gemacht habe.

Zürich, November 1876.

467. Karl Heumann: Apparat zur Demonstration der fabrikmässigen Schwefelsäuregewinnung.
(Eingegangen am 18. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte beschrieb Hermann Kämmerer eine Vorrichtung, welche den Zweck hat, den Schwefelsäurebildungsprocess durch einen Vorlesungsversuch zu demonstrieren. Wie jener Autor war auch ich der Meinung, dass die seither hierfür verwendeten Apparate nicht ganz den Anforderungen entsprechen, welche man an sie zu stellen berechtigt ist, und habe mir deshalb schon vor länger als Jahresfrist eine Vorrichtung zusammengestellt, welche in einem der nächsten Lieferungen meines so eben im Druck befindlichen Buches, betitelt: Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie ¹⁾, beschrieben ist.

Während der von Kämmerer mitgetheilte Apparat dem in den Lehrbüchern von v. Gorup-Besanes, Graham-Otto etc. beschriebenen sehr nahe steht, habe ich mich bemüht den Versuch in eingehenderer Weise der Fabricationsmethode anzupassen. Durchaus kein Freund complicirter Apparate glaube ich doch, dass wenn man einmal zu dem angegebenen Zweck grosse Glaskugeln anfertigen lässt, der Versuch so instructiv als möglich eingerichtet werden sollte. Indem ich auf die mit genauer Zeichnung versehene Beschreibung meines Apparats in dem erwähnten Buche hinweise, will ich einstweilen kurz das von mir angewandte Princip mittheilen.

Der den ganzen Apparat durchstreichende Luftzug wird mit Hilfe eines Aspirators hervorgebracht, welcher die Function des Fabrik-schornsteins versieht; den Schwefelofen repräsentirt eine kurze horizontale Glasröhre, in die ein brennender Schwefel enthaltendes Porzellanschiffchen (wie solche zur Elementaranalyse benutzt werden) eingeschoben ist. Das so erzeugte Schwefligsäureanhydrid gelangt gleichzeitig mit überschüssiger Luft zunächst in einen mit Coaksstücken gefüllten Glasthurm (gewöhnlicher Trockenthurm) und passirt hierauf nach einander drei grosse Glaskugeln, in deren erster sich ein kleines, etwas rauchende Salpetersäure enthaltendes Schälchen befindet. Wasserdampf kann durch passend angebrachte Röhren in alle drei Kugeln geleitet werden, während die gebildete Kammerersäure durch eine Röhre in den erwähnten Glasthurm zurückfliesst und hier dem schwefligsauren Gasstrom entgegen über die Coaksstücke herabrinnt (Denitrificator). Die aus der letzten Kugel austretenden Gase enthalten noch nitrose Verbindungen und werden deshalb durch einen zweiten Glasthurm geleitet, auf dessen Coaksstücke von oben herab conc. Schwefelsäure tropft (Gay-Lussac'scher Thurm). Zur Beobach-

¹⁾ Die erste Lieferung ist bereits (bei Vieweg & Sohn) erschienen.

tung, ob die in den Aspirator entweichenden Gase noch gelb gefärbt sind, dient eine kleine Glaskugel, welche zwischen jenem und dem letzten Coaksthurm eingeschaltet ist.

Bei diesem Apparat kann man zunächst die Kammerkrystalle erzeugen, welche in wenigen Minuten die Innenwände der Kugeln überziehen und bei schwachem Luftzutritt durch Einleiten von Dampf wieder zerstört werden. Verstärkt man jetzt den Luftzug, so veranlasst man das frei gewordene Stickoxyd intensive Braunfärbung der Kammergase und man hat es vollständig in der Hand durch Drehen des Aspiratorhahns die Nachteile unrichtiger Mengenverhältnisse von Schweflige Säuregas und Luft experimentell zu erläutern, oder bei richtiger Regulirung den Process beliebig lange fortzusetzen, wobei die in den hinteren Coaksthurm eintretenden Gase noch gelblich gefärbt, die von hier entweichenden Gase aber farblos erscheinen müssen.

So zeigt der Versuch unter Anwendung eines übersichtlichen Apparats die Wirkung des Schwefelofens, des Denitrificators, der Bleikammern und des Gay-Lussac'schen Thurms und giebt dem Studirenden ein solches Bild der Fabrication, dass er beim Besuche einer Schwefelsäurefabrik sofort die einzelnen Vorrichtungen und deren zusammenhängende Wirkung ohne weitere Erläuterung verstehen wird.

In dem oben citirten Buche habe ich mich bemüht auch für einige andere wichtige Processe die Fabricationsmethode mit sehr einfachen Vorrichtungen experimentell wiederzugeben, so z. B. die Fabrication des Leuchtgases, das Rösten der Erze, die Arsenikgewinnung und so fort und bin entschieden der Ansicht, dass es nicht ganz ohne Nutzen ist, wenn man praktisch wichtige Reactionen bei chemischen Vorlesungen auch in einer der Wirklichkeit etwas entsprechenderen Form vorführt, sofern dies mit leicht zu handhabenden Apparaten geschehen kann, deren Construction einfach und übersichtlich ist.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnicums.

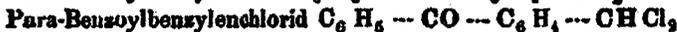
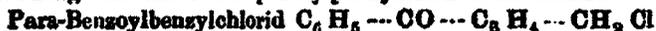
468. Wilh. Thörner: Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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

II.

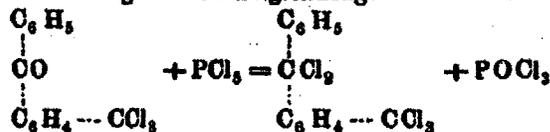
In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf p-Tolylphenylketon nach einander:



¹⁾ Diese Berichte IX, S. 482.

Para-Benzoylbenzotrithlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CCl_3$
entstehen.

Behandelt man das zuletzt genannte p-Benzoylbenzotrithlorid unter Erwärmen mit einer berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so wird auch noch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt indem Phosphoroxychlorid gebildet wird und man gelangt so nach folgender Formelgleichung:



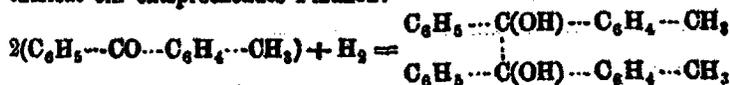
zu einem Ketopentachlorid.

Dasselbe wird durch Auswaschen mit Eiswasser, Ausziehen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und stellt rechteckige, diagonalgestreifte, dünne, glänzend weisse Blättchen dar, die constant bei $79-80^\circ C$ schmelzen. Das Pentachlorid ist leicht löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff u. a. w., unlöslich in Wasser und nicht sublimirbar. Beim Kochen mit Alkali oder beim Behandeln mit Salpetersäure wird es zu p-Benzoylbenzoesäure oxydirt.

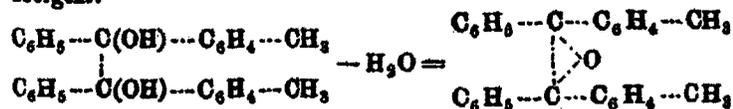
In der eingangs erwähnten Abhandlung theilte ich ferner mit, dass bei der Reduction des Para-Tolylphenylketons mit Zink und Essigsäure fast gleichzeitig zwei isomere Pinakoline gebildet werden und erlaube ich mir im Nachstehenden der Gesellschaft die Ergebnisse meiner Versuche zur Aufklärung dieser Isomerie in Kürze vorzulegen.

Beasson diese beiden Pinakoline wirklich eine chemisch verschiedene Constitution, so lag die Idee nahe, dass bei der Bildung derselben durch Reduction, des p-Tolylphenylketons eine Reaction in folgendem Sinne verlaufe.

Zuerst nehmen 2 Mol. Keton 2 Atome Wasserstoff auf und es entsteht ein entsprechendes Pinakon:



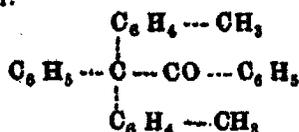
welches jedoch nur als Uebergangsprodukt auftritt und sofort unter Austritt von 1 Mol. Wasser ohne innere Umlagerung in das sich zuerst bildende, dem Pinakon nach analog constituirte α -Pinakolin übergeht:



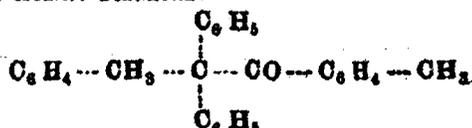
Dieses α -Pinakolin wird dann leicht bei längerer Andauer der reducirenden Einwirkung, oder bei langsam von Statten gehender Reduction durch innere Umlagerung der Moleküle in das den von

Butleroff¹⁾ eingehend studirten Pinakolinen der Fettreihe analog constituirte, isomere β -Pinakolin übergeföhrt.

Entstand nun aber das β -Pinakolin wirklich durch intramolekulare Umlagerung aus dem α -Pinakolin, so musste hier von vornherein auf die Bildung von zwei Isomeren Bedacht genommen werden. Denn je nach dem einer der beiden vorhandenen Phenyl- oder Tolyreste mit der Carbonylgruppe in directe Verbindung getreten war, so musste hier das Pinakolin:



oder das isomere Pinakolin:

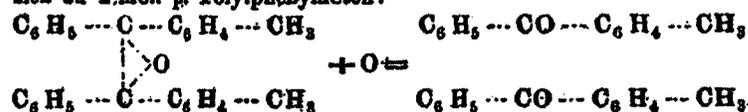


entstehen.

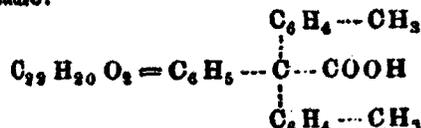
Trafen diese Voraussetzungen ein, so musste das α -Pinakolin gegen Reagentien auch ein ganz verschiedenes Verhalten wie das β -Pinakolin zeigen. Es war dann wahrscheinlich, dass:

1) Das reine α -Pinakolin durch richtig gewählte Reagentien unter innere Umlagerung der Moleküle in die isomere β -Modification übergehen würde.

2) Das α -Pinakolin durch vorsichtig geleitete Oxydation analog dem von Linnemann²⁾ näher untersuchten Pinakon und Benzpinakon sich zu 2.Mol. p. Tolyphenylketon:



regeneriren lassen würde, während hingegen das β -Pinakolin bei dieser Oxydation ein mit den von Butleroff³⁾ und Wisnogradsky⁴⁾ eingehend studirten Pinakolinen der Fettreihe gleiches Verhalten zeigen und je nach dem, welches der ebenbeschriebenen Isomeren vorlag, eine Pinakolinsäure:



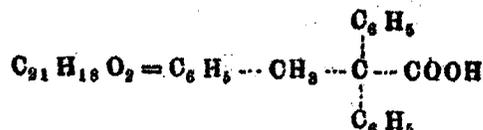
¹⁾ Ann. Ch. Ph. 173, 858; 174, 125.

²⁾ Ann. Ch. Ph. Suppl. 4, 174; 183, 1.

³⁾ Ann. Ch. Ph. 174, 125.

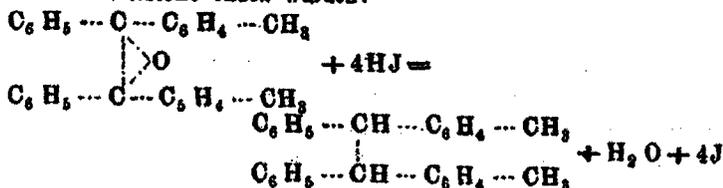
⁴⁾ Diese Berichte VIII, 541.

oder

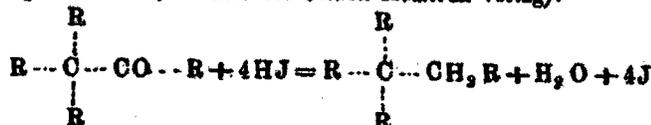


liefern musste und endlich

3) Beide Pinakoline bei der Reduktion nach der Gräbe'schen¹⁾ Methode durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor zwei isomere Kohlenwasserstoffe bilden würden:



und (ja nach dem, welches der beiden Isomeren vorlag).



Die dann wiederum durch ihr verschiedenartiges, chemisches Verhalten sich würden unterscheiden lassen.

Schon bei der Oxydation des α -Pinakolins mit Chromsäure und Eisessig zeigte es sich, dass eine intramolekulare Umlagerung bei demselben sehr leicht von Statten geht. Fast quantitativ verläuft diese Umwandlung des α -Pinakolins in die β -Modification beim Behandeln desselben auf dem Wasserbade mit Benzoylchlorid, oder beim Erhitzen desselben mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Eisessig in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150—180° C. Das β -Pinakolin bleibt bei allen diesen Reactionen unverändert.

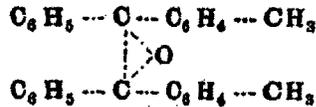
Die Mehrzahl der bekannteren Oxydationsmittel wirken auf die vorliegenden Pinakoline gar nicht, oder doch nur sehr langsam oxydierend ein. So konnten mit Salpetersäure, übermangansauren Kali, doppelchromsauren Kali und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure in wässriger Lösung keine Resultate erzielt werden. Als wirksamstes Oxydationsmittel sowohl für α - als auch β -Pinakolin erwies sich freie Chromsäure in Eisessig gelöst.

Behufs Oxydation des α -Pinakolins lässt man zu einer Lösung desselben in kochendem Eisessig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig sehr langsam zutreten. Dann destillirt man die Essigsäure auf einen kleinen Rest ab, wechselt die Vorlage und treibt sofort durch

¹⁾ Diese Berichte VII, 1625.

einen kräftigen Dampfstrom das gebildete *p*-Tolylphenylketon über, welches sich im wässrigen Destillate bei hinreichender Verdünnung quantitativ in weissen, flizigen Flocken ausscheidet. Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Zwei nach dieser Methode angestellte Versuche haben zweifellos ergeben, dass sich das α -Pinakolin bei richtig geleiteter Oxydation fast quantitativ zu 2 Mol. *p*-Tolylphenylketon spaltet. Ich glaube daher wohl mit Recht für das in Rede stehenden Pinakolin die hypothetische dem Tolylphenylketon oder Pinakon noch näher verwandte Constitution.



aufstellen zu dürfen.

Bei der Oxydation des β -Pinakolins mit Chromsäure und Eisessig entsteht eine Säure, die sich ihrer empirischen Zusammensetzung nach zum *p*-Tolylphenylketon verhält, wie die Trimethyllessigsäure¹⁾ zum Aceton.

Zur Anstellung dieses Versuchs lässt man zu einer kochenden Lösung des β -Pinakolins in Eisessig sehr langsam die essigsäure Lösung einer berechneten Menge Chromsäure zutreten. Ist die Reaction beendigt, so destillirt man den Eisessig auf ein kleines Quantum ab und treibt durch einen Dampfstrom den Rest des letzteren und die gebildete Benzoesäure über.

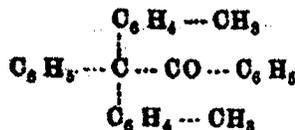
Der im Destillationskolben verbleibende, grüngefärbte Rückstand wird nach dem Zerreiben in einer Porzellanschale mit Natronhydrat gekocht und dann filtrirt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich eine gelbe, amorphe Masse aus. Diese wird durch wiederholtes Lösen in Alkali, Fällen durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure und zuletzt durch Lösen in sehr verdünntem, wässrigen Ammoniak und Fällen durch Einleiten von Kohlensäure sehr sorgfältig gereinigt.

Die Säure stellt getrocknet ein weisses, amorphes Pulver dar. Sie ist in Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten der Lösungsmittel als durchsichtige, amorphe Masse wieder aus. In Wasser ist dieselbe fast unlöslich. Die Alkalisalze der Säure sind umkrystallisirbar und wird aus den wässrigen Lösungen derselben die Säure durch Kohlensäure ausgefällt. Das Barium-, Calcium-, Magnesium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden gallertartige, umkrystallisirbare und in Wasser unlösliche Niederschläge.

Die Verbrennungen der Säure und auch des Silbersalzes derselben ergaben Zahlen, welche sich am besten der empirischen Formel

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 174, 126.

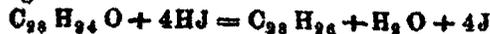
$C_{10}H_{16}O$, anpassen lassen und scheint hier somit das Isomere des β -Pinakolins:



vorsuliegen.

Bei der Reduktion des α -Pinakolins nach der Gräbe'schen Methode findet zuerst durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs eine Umwandlung desselben in die β -Modification statt und man erhält daher stets nur die Reduktionsprodukte des β -Pinakolins.

Erhitzt man dagegen das β -Pinakolin mit Jodwasserstoff und amorphen Phosphor in zugeschmolzenen Glasröhren 7–8 Stunden hierdurch auf 210–220° C, so tritt eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung ein:



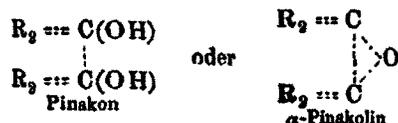
und man erhält den entsprechenden Kohlenwasserstoff. Die nach dem Erkalten in der Röhre befindliche krystallinische Masse wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Ausziehen mit Aether solange durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis die schneeweißen, kleinen Kryställchen constant bei 213–213½° C schmelzen.

Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Er löst sich ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in schön ausgebildeten, mikroskopisch kleinen, in den verschiedenen Combinationen vorkommenden Kryställchen fast vollständig wieder aus.

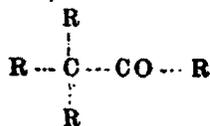
Fassen wir nun zum Schlusse das Verhalten der beiden (α und β) Pinakoline neben einander ins Auge, so können wir bei der β -Modification gewisse Analogien mit den Pinakolinen der Fettreihe nicht in Abrede stellen, während dagegen das α -Pinakolin ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt. Ich glaube daher für das β -Pinakolin nicht ohne Grund die oben angenommene, durch innere Umlagerung der Moleküle entstandene, mit den Pinakolinen der Fettreihe analoge Constitution aufstellen zu dürfen, während jedenfalls dem α -Pinakolin eine dem entsprechenden Pinakon oder Keton noch näher verwandte Structur zugesprochen werden muss.

Die vorstehenden Versuche gewinnen endlich noch dadurch an Interesse, dass hier der erste Fall vorliegt, wo bei der Reduction eines Ketons ein zwischen dem Pinakon und dem durch innere Umlagerung der Moleküle daraus entstehenden Pinakolin liegendes Zwischen- oder vielmehr Uebergangsprodukt festgehalten wurde, und ist es nicht un-

wahrscheinlich, dass auch bei den übrigen nach dieser Richtung hin untersuchten Ketonen bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reduction analoge Uebergangsprodukte aufgefangen werden können. Es darf daher wohl mit Recht der Schluss gezogen werden, dass bei der Reduction der Ketone eine intramolekulare Umlagerung erst bei der Pinakolinbildung selbst stattfindet und daher sowohl dem Pinakon wie auch dem zuerst entstehenden α -Pinakolin noch eine Aethylen-Structur:



zukommt, während nur dem β -Pinakolin die Aethyliden-Structur:



zuerkant werden darf.

Bonn im November 1876.

469. Heinrich Brunner: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bereits seit einigen Jahren mit dem Studium der Einwirkung von Silbernitrit auf Benzylhalogene beschäftigt, zwingt mich die Notiz von J. J. van Renesse in No. 16 dieser Berichte meine erzielten Resultate, so unvollständig dieselben auch sind, schon jetzt zu veröffentlichen.

Im Jahre 1873 habe ich, auf Veranlassung des Herrn V. Meyer in Zürich, angefangen, die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl zu studiren, in der Hoffnung, das vierte Nitrotoluol zu erhalten und ist in diesen Berichten VI, 965 darüber Notiz gegeben. Bald darauf Zürich verlassend, mussten practische Arbeiten lange Zeit gänzlich ruhen, da mein jetziges Laboratorium von Grund aus zu errichten war, demzufolge ein Stillstand in der erwähnten Untersuchung eintrat. Um jedoch von dem Stande der Arbeit, welche ich in Einverständnis mit Herrn V. Meyer weiter verfolge, nähere Kenntniss zu geben, machte ich im December 1874 der hiesigen naturforschenden Gesellschaft Mittheilung über die bis dahin erzielten Resultate, die nun auch hier, wenschon nur wenig vervollständigt, Platz finden mögen.

Im Allgemeinen stimmen meine Beobachtungen über die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl mit denjenigen van Renesse's

überein; auch ich constatirte Entweichen von NO, Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure; die Bildung eines in gelben Drüsen krystallisirenden Calciumsalzes habe ich jedoch nicht beobachtet, obgleich ich mit ziemlich grossen Quantitäten (150 Grm. Jodbenzyl) arbeitete. Auch mir ist es bis jetzt nicht gelungen, das Nitrobenzyl zu erhalten, dennoch aber lassen mich unter veränderten Bedingungen ausgeführte Versuche hoffen, ein der Meyer'schen Reaction entsprechendes, günstiges Resultat zu erzielen, worüber ich baldigt Mittheilung zu machen gedenke.

Einwirkung von Silbernitrit und Kaliumnitrit auf Chlorbenzyl.

Das unerwartete Resultat veranlasste mich schon in Zürich, den Versuch unter anderer Form zu controliren. Ich liess zu dem Behufe äquivalente Mengen von Silbernitrit und Chlorbenzyl aufeinander einwirken; die Reaction ist weniger lebhaft als diejenige mit Jodbenzyl, dennoch aber entweicht, auf dem Wasserbade erhitzt, etwas NO. Der Einwirkungsrückstand wurde mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand mit Chlorcalcium entwässert. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, angenehm riechende, stickstoffhaltige Flüssigkeit. Der fractionirten Destillation unterworfen, stieg der Siedepunkt bald auf 170°, bei welcher Temperatur plötzlich eine lebhaftere NO-Entwicklung statt fand, die bis zu 185° andauert; zwischen 185—200 und 200—260 gingen verhältnissmässig wenig stickstofffreie Destillate über; der dann bis zu 270° übergehende, ziemlich beträchtliche Antheil erstarrte im Destillationsrohr zu einer weissen, krystallinischen Masse. Es ist mir noch nicht gelungen diese hoch siedenden Theile hinreichend rein zu gewinnen um mit völliger Sicherheit eine Formel aufstellen zu können, da alle bisher ausgeführten Analysen noch nicht befriedigende Zahlen ergaben.

Einen anderen Versuch stellte ich mit Kaliumnitrit und Chlorbenzyl an. Äquivalente Mengen der Substanzen wurden mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Es entstand etwas Benzoesäure, Bittermandelöl, Anthracen sowie zwischen 180—200, 200—280 und über 280° siedende, stickstofffreie Flüssigkeiten deren Natur ebenfalls noch nicht mit genügender Schärfe festgestellt werden konnte.

Einwirkung von Silbernitrat auf Chlorbenzyl

Der Versuch bezweckte die Gewinnung des Benzylnitrates. Mit Quarzsand verriebenes Silbernitrat und Chlorbenzyl wurden zwei Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass erhebliche NO-Entwicklung wahrgenommen werden konnte, alldann wurde die Masse mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der

Rückstand entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg schnell auf 176°, dann erfolgte eine enorm stürmische Entwicklung rother Dämpfe, so stark, dass die Flamme entfernt werden musste, dennoch aber hörte die Zersetzung nicht auf sondern ohne weiteres Erhitzen stieg das Thermometer bis 200°. Es destillirte fast alles über, nur eine kleine Menge eines stickstofffreien, bei 265° siedenden Körpers blieb zurück. Das Uebergegangene erweist sich als ein Gemenge von Benzoesäure und Bittermandelöl. — Es entstand jedenfalls Benzylnitrat, welches bei der Destillation sich zersetzt und eine Oxydation der Seitankette des Benzyls veranlaast. —

Lausanne, im November 1876.

470. Reinhard von den Velden und E. Baumann: Zur Kenntniss des Verhaltens der Terpene im Organismus.

Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg. (Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der eine von uns hat kürzlich mitgetheilt, dass neben einer Anzahl anderer Substanzen gewöhnliches Terpentinöl¹⁾ im Thierkörper die Entstehung gepaarter Schwefelsäuren veranlasse und hatte an seinen (l. c.) Versuchen geschlossen, dass überhaupt Terpene eine Quelle der Bildung jener Säuren im Organismus seien.

Zahlreiche Versuche, die an Hunden, Kaninchen und am Menschen angestellt wurden, ergaben nun das durchaus übereinstimmende Resultat, dass reines Terpentinöl und andere der Klasse der Terpene zugehörnde ätherische Oele im Organismus keine gepaarten Schwefelsäuren erzeugen. Nach Einführung von Terpentinöl wurde sogar meist eine Verminderung in der Ausscheidung gepaarter Schwefelsäuren beobachtet.

Dicker Terpentin und sehr altes verharstes Terpentinöl bewirkten ebenso wenig eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren im Harn.

Dagegen giebt es in der That ätherische Oele, welche ähnlich wie Phenol mit der Schwefelsäure des Organismus ätherartige Verbindungen geben, und in dieser Form im Harn ausgeschieden werden; aber dieselben sind sauerstoffhaltig, und bestehen mehr oder weniger aus Substanzen wie das Thymol oder das Gaulteriaöl d. h. Phenolen. Körper, welche sich ähnlich wie diese im Organismus verhalten, scheinen hin und wieder Bestandtheile des käuflichen Terpentinöls zu sein, wie dies der Fall war bei dem Terpentinöle, welches der eine von uns zu seinen früheren Versuchen benützt hatte.

¹⁾ Pflüger's Archiv XIII, 307.

471. E. Baumann und E. Herter: Ueber das Verhalten der Phenole im Thierkörper.

Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg i. E. (Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem der eine von uns festgesetzt hatte, dass in den Thierkörper eingeführtes Phenol mehr oder weniger vollständig zu phenolschwefelsaurem Salz umgewandelt und als solches im Harn ausgeschieden wird, war es von Interesse, zu ermitteln, ob die grosse Zahl der Hydroxylderivate des Benzols ein analoges Verhalten im Organismus zeigt.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben, dass käufliches Kresol ebenso wie das aus Pferdeharn gewonnene sich dem Phenol durchaus ähnlich verhalten: in einem gewissen Verhältnisse zur Menge der in den Thierkörper eingebrachten Kresole nimmt die in Form von Sulfaten im Harn ausgeschiedene Schwefelsäure ab und verschwindet eventuell ganz, während die Menge der gepaarten Schwefelsäure entsprechend vermehrt wird. Dass in diesem Falle die im Harn auftretende gepaarte Schwefelsäure wirklich Kresolschwefelsäure ist, wurde durch folgenden Versuch constatirt. Einem Hunde wurden ca. 10 Gramm aus Pferdeharn gewonnenes Kresol (Städeler's Taurylsäure), in verdünntem Weingeist gelöst, innerhalb mehrerer Tage in kleinen Portionen auf die Haut gebracht. Der während dieser Zeit von dem Thiere entleerte Urin wurde nach der Methode¹⁾ verarbeitet, nach welcher das phenylschwefelsaure Kalium aus Menschenharn gewonnen wird. Dabei wurden mehrere Gramm kresolschwefelsaures Kalium erhalten, das sich in nichts von dem aus Pferdeharn dargestellten Salze unterschied.

Auch mehrfach substituirte Phenole, in welchen verschiedene Kohlenwasserstoffreste an die Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind, zeigen dasselbe Verhalten im Organismus wie das Phenol selbst. Einem Kaninchen, dessen Harn bei Fütterung mit Kohlblättern in 100 Ccm. 0,896 Gr. BaSO₄ aus Sulfaten und 0,036 aus gepaarten Verbindungen geliefert hatte, wurden 2 Gr. Thymol in den Magen eingeführt. 100 Ccm. des darauf entleerten Harnes gaben 0,458 Gr. BaSO₄ aus Sulfaten und 0,442 aus gepaarten Schwefelsäuren. Am anderen Tage erhielt das Thier noch 3 Gr. Thymol. 100 Ccm. Harn gaben jetzt 0,283 Gr. BaSO₄ aus schwefelsauren Salzen und 0,480 aus gepaarten Verbindungen.

Die Aetherschwefelsäuren dieser substituirten Phenole sind noch leichter zersetzlich als die Phenylschwefelsäure. Ihre trockenen Salze zerlegen sich allmählig an der Luft.

¹⁾ Pflüger's Archiv, XIII. p. 294.

Die Dihydroxyderivate des Benzols und seiner Homologen bilden ebenfalls gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Durch Einführung grösserer Mengen von Resorcin¹⁾ konnten die schwefelsauren Salze im Hundeharn zum Verschwinden gebracht werden.

Ganz anders hingegen verhalten sich die Phenole, in denen Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind (aromatische Oxy Säuren, sowie überhaupt die Phenolverbindungen, welche durch Eintritt irgend welcher Atomgruppen den Charakter einer Säure erhalten haben. Hierbei ist zu bemerken, dass es keinen Unterschied macht, ob die Säuren in freiem Zustand oder in Form von Salzen eingeführt werden.

Ein Versuch mit Salicylsäure wurde am Menschen angestellt. Bei genau gleicher gemischter Kost wurde 4 Tage hintereinander die Menge der in je 24 Stunden mit dem Harn entleerten Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden ausgeschieden:

	a) in Form von Salzen	b) in gepaarten Verbindungen
1. Tag:	3.5028 H ₂ SO ₃	0.2782 H ₂ SO ₄
2. -	3.4857 -	0.2695 -
3. -	4.1193 -	0.3621 -
4. -	3.5494 -	0.3186 -

Am dritten Tage waren 7.8 Gr. Salicylsäure eingenommen worden. Wie obige Zahlen lehren, wurde dadurch keine wesentliche Aenderung in dem Verhältnisse der in beiden Formen ausgeschiedenen Schwefelsäuremengen bewirkt.

Mit Tannin und Gallussäure angestellte Versuche ergaben dasselbe Resultat. Ebenso verursacht paraphenolsulfosaures Kalium durchaus keine Zunahme der gepaarten Schwefelsäure.

Um festzustellen, ob das abweichende Verhalten dieser Phenolverbindungen wirklich durch den sauren Charakter derselben bedingt ist führten wir Fütterungsversuche mit Salicylamid und Gaultheriaöl aus, und es zeigte sich in der That, dass, wenn den substituirten Phenolen die Eigenschaft einer Säure genommen ist, im Thierkörper eine Paarung derselben mit Schwefelsäure wie beim Phenol stattfindet.

Wir werden durch Ausdehnung unserer Versuche auf eine grössere Anzahl von substituirten Phenolverbindungen die Grenzen der Gültigkeit für obiges Gesetz zu bestimmen haben, welches einen interessanten Einblick in den Chemismus des Thierkörpers gewährt, und da durch frühere Beobachtungen festzustehen scheint, dass einige Kohlenwasserstoffe im thierischen Körper zu Phenol, resp. zu aromatischen Säuren

¹⁾ Das Resorcin ebenso das Orcin zeigen erhebliche giftige Eigenschaften, auf die wir später zurückkommen werden

umgewandelt werden, so beabsichtigen wir auch das Schicksal der Kohlenwasserstoffe im Organismus in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

472. P. Hunäus: Beiträge zur Kenntniss der Citronensäure und Aconitsäure.

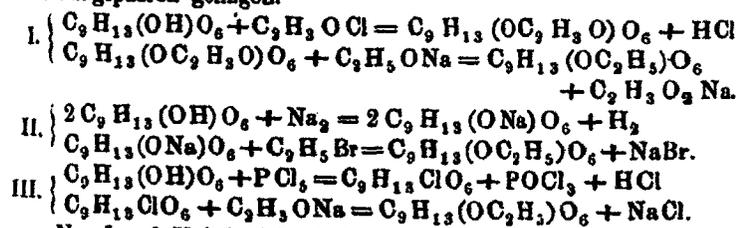
Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 27. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der Citronensäure habe ich einige Thatsachen beobachtet, die ich glaube der Gesellschaft mittheilen zu sollen, wenn auch die Untersuchung, deren Gedankengang mir gestattet sei kurz anzuführen, vorläufig nicht zum Abschluss gelangt ist.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen weit beständiger werden, wenn ihr Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird. Man darf daher annehmen, dass Letztere besonders in den Fällen in höherer Temperatur beständiger sind, wo die Hydroxylgruppe geneigt ist, unter Bildung von doppelter Kohlenstoffverbindung als Wasser auszutreten. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, glaubte ich die Darstellung der Aethylcitronensäure $[C_9H_9(O_2H_3)]$ versuchen zu sollen. Gelang es mir diese zu erhalten, so hoffte ich durch das Studium ihrer Zersetzungsprodukte einen Beitrag zur Kenntniss der Citronensäure liefern zu können. Ich beabsichtigte hauptsächlich die Salze der Aethersäuren mit Aetzkali zusammen zu schmelzen und successive Kohlensäure fort zu nehmen, um so zu einer Oxybuttersäure zu gelangen, in welcher die Stellung der Hydroxylgruppe leicht nachweisbar ist.

Die Darstellung der Aethylcitronensäure konnte nach folgenden Gleichungspaaren gelingen.



Nur I und II habe ich bis jetzt zu realisiren versucht, aber ohne das gewünschte Resultat zu erhalten.

Citronensäuretrimethyläther $C_9H_{14}O_7$

wurde dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Aethylalkohol mit Salzsäuregas unter Erwärmen. Beim Erkalten

schied sich der Aether in barten, dem Milchsucker ähnlichen Krusten aus, die durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten; die Mutterlaugen enthalten neben viel neutralem Aether auch die beiden Säuren, die aber schwer zu trennen sind, da sie nicht fest zu sein scheinen und sich bei der Destillation zersetzen. Die Zersetzungsprodukte wurden noch nicht näher untersucht. Auch eine Trannung der Kalksalze konnte nicht erzielt werden. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt der Aether in wohl ausgebildeten, triklinen Krystallen, die bei 78.5 bis 79° schmelzen. Der Aether siedet bei 283 bis 287° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Aconitssäuretrimethyläther 270 bis 273°; andere Zersetzungsprodukte treten nicht auf. Beim Kochen mit Wasser wird der Aether verseift. Um die sauren Aether zu erhalten, wurde der neutrale mit berechneten Mengen von Aetzkali gekocht, wobei die Verseifung stets vollständig war. Neben unzersetztem Aether wurde nur neutrales citronensaures Kalium erhalten.

Acetylcitronensäuretrimethyläther $C_{11}H_{16}O_3$

wurde durch Erhitzen von Citronensäuremethyläther mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler als farblose, bei 280 bis 282° siedende Flüssigkeit erhalten.

Monochlortricarballylsäuretrimethyläther $C_9H_{13}ClO_3$.

Ein Molekül Citronensäuremethyläther und ein Molekül Phosphor-pentachlorid wurden unter Abkühlen zusammengebracht, nach beendeter Reaction wurde in Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und verdunstet. Es blieb ein farbloses, dickflüssiges Oel zurück, das beim Erwärmen Salzsäure abspaltet und in bei 270 bis 272° siedenden Aconitssäuremethyläther übergeht. Um den so erhaltenen Aether mit Aconitssäuremethyläther vergleichen zu können, stellte ich mir letzteren dar, indem ich eine Lösung von Aconitssäure in Methylalkohol mit Salzsäure sättigte. Der erhaltene Aether siedet bei 270 bis 271°.

Versuche der Darstellung der Aethylcitronensäure.

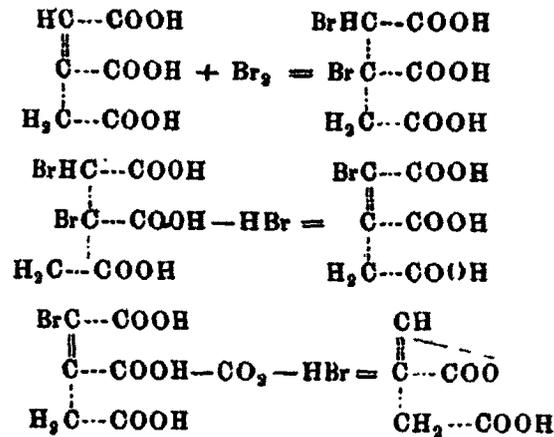
1) Acetylcitronensäuremethyläther wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat am Rückflusskühler gekocht. Nach zweistündigem Kochen wurde vom essigsauren Natrium abfiltrirt und der Alkohol verdunstet; es hinterblieb eine dickflüssige Masse, die bei tagelangem Stehen über Schwefelsäure nichts Festes ausschied. Sie wurde deshalb in alkoholischer Lösung mit Aetzkali verseift und mit concentrirter Salzsäure übersättigt; aus der alkoholischen Lösung krystallisirte die Säure in körnigen Krystall-

¹⁾ Bei einem Versuch, der mit ätherbernsteinsaurem Kalium ausgeführt wurde, konnte die Bildung von Propionäure mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden.

massen die bei 139 bis 141° schmolzen. Eine Verbrennung gab ziemlich gute Zahlen für Aconitsäure.

2) 10 Gr. Citronensäuremethyläther wurden auf dem Wasserbade geschmolzen und 1 Gr. Natrium zugefügt. Es trat energische Reaction ein, die Masse färbte sich braun und Wasserstoff entwich. Als kein Wasserstoff mehr entwich, wurde mit überschüssigem Bromäthyl gekocht. Aus dem Reactionsprodukte konnten mit Aether nur harzartige Produkte ausgezogen werden; im Rückstande war Bromnatrium.

Um auch noch von anderer Seite Anschluss über die Constitution der Citronensäure zu erhalten, habe ich die Additionsfähigkeit der Aconitsäure gegen Brom und Bromwasserstoff in Untersuchung gezogen. Wird Aconitsäure mit Brom auf 100° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms und es resultirt eine dickflüssige Masse, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Wird der Bromwasserstoff mit überschüssigem Silbernitrat entfernt und das Filtrat erwärmt, so tritt nochmals eine Fällung von Bromsilber ein. Wird die Aconitsäure aber bei Gegenwart von Wasser auf 100° erhitzt, so geht die Reaction weiter. Beim Öffnen der Kohre entweicht Kohlensäure und Bromwasserstoff. In der wässrigen Lösung ist neben Bromwasserstoff eine bromhaltige Säure, die beim Kochen mit kohlensaurem Natrium ihr Brom abgibt. Eine Analyse des Kupfersalzes der bromfreien Säure stimmt annähernd auf Aconsäure. Ich glaube daher mit einem gewissen Vorbehalt annehmen zu dürfen, dass die Reactionen in folgendem Sinne verlaufen.



Die Aconitsäure stellte ich auf einem Wege dar, der mir zur Darstellung im Grösseren sehr empfehlenswerth scheint. Ich erhitzte Citronensäure im Paraffinbade auf 140° und leitete Salzsäuregas durch. Nach eintägigem Einleiten löste ich in wenig Wasser, dampfte zur Trockne ein und verfuhr dann wie Pawolleck Ann. Ch. u. Ph. 178,

154 angiebt. Es wurden so leicht grössere Mengen von Säure rein erhalten.

Die hier mitgetheilten Versuche beabsichtigte ich fortzusetzen.

Bonn, Sommersemester 1876.

473. Arthur Michael und Thomas H. Norton: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCV.)

Seit den ersten Versuchen Stenhouse's¹⁾ über die Einwirkung des einfachen Chlorjods auf organische Verbindungen, ist wenig mit diesem für die Darstellung der Jodverbindungen so gut geeigneten Reagens gearbeitet worden.

In der Hoffnung den Körper $C_6HJ_3(O)_2$ zu erhalten, untersuchten wir die Einwirkung des Chlorjods auf eine wässrige Lösung von Resorcin. Das Chlorjod wurde nach der bekannten Methode dargestellt, durch Einleiten von Chlor in eine Jod enthaltende Flasche bis die Maase flüssig geworden war, und nachherige Destillation. Die Lösung des Chlorjods in Wasser, obgleich den Vortheil bietend, das kein freies Jod anwesend ist, schien nicht so gute Resultate zu geben wie die braune, dicke, durch Destillation gewonnene Flüssigkeit.

Das Resorcin wird in viel Wasser aufgelöst, und in der Kälte das Chlorjod tropfenweise hineingegossen. Wie bei der Darstellung des Trijodorcins findet zuerst eine röthliche Färbung der Lösung statt, die wahrscheinlich durch die Bildung eines Zwischenprodukts veranlasst wird. Zunächst fällt das $C_6HJ_3(O)_2$ hinunter, als ein flockiger Niederschlag, der nach Umschütteln und Umrühren sich auf dem Boden als ein schweres rosenrothes Pulver sammelt. Endlich wird ein Punkt erreicht, wo ein weiterer Zusatz des Chlorjods nur seine Ausscheidung von Jod hervorbringt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und alsdann in Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Bei der nachherigen Filtration bleibt ein brauner Körper zurück, der in Alkohol leicht löslich, aber nicht daraus zu krystalliairen ist, und dessen Schmelzpunkt über 350° liegt. Aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt das Trijodresorcin beim Eindampfen in langen rosenrothen Nadeln aus, die durch Wiederholung der Operation oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit einer Jodkalium-Lösung oder Thierkohle ganz frei von Jod zu erhalten sind.

Zwei Analysen der so bereiteten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben die Formel $C_6HJ_3(O)_2$.

Die Krystalle schmelzen bei 145° (uncorr.), und bei 190° treten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 210.

Sublimation und Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen ein. Das Trijodresorcin ist in Wasser vollkommen unlöslich. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether mit tiefrother Farbe und krystallisirt daraus in langen schwach rosenrothen Nadeln. In kaltem Eisessig ist es ziemlich löslich, ebenfalls mit rother Farbe. In Alkalien, alkalischen Carbonaten und Anilin ist es leicht löslich mit brauner Farbe, und erleidet Zersetzung. Salzsäure hat gar keine Einwirkung; Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; in der Wärme wird es verkohlt. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme langsam auf.

Bemerkenswerth aber ist die Verwandlung, die beim Kochen des Trijodresorcins mit Salpetersäure eintritt. Joddämpfe werden reichlich abgegeben, und beim Eindampfen der Lösung erhält man die gelben Krystalle der Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, S. P. 173⁰⁵. Bei den Benzolhalogenen sind unseres Wissens bis jetzt nur wenige Fälle einer derartigen Umsetzung bekannt.

Ein Versuch um die Pyrogallussäure $C_6H_3(OH)_3$, ebenfalls vermittelt Chlorjod zu jodiren gab keine Resultate.

474. Otto Fischer: Ueber die Phtalöine von tertiären aromatischen Basen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 29. November.)

Michler¹⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass man in Dimethylanilin die Gruppe $COCl$ mit Leichtigkeit einführen kann unter Bildung des Körpers



Das Dimethylanilin verhält sich also bei dieser Reaction wie Phenol bei der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure und der Reimer'schen Bildungsweise des Salicylaldehyds. Sowie bei diesen Reactionen die in das Phenol eintretenden Gruppen CO_2 und COH mit ihrem C in den Kohlenstoff des Benzolkernes eingreifen, so geschieht dasselbe bei der Michler'schen Synthese in Bezug auf Dimethylanilin.

Zweck vorliegender Arbeit ist es nun zu zeigen, dass die Uebereinstimmung im Verhalten zwischen Dimethylanilin und Phenol noch weiter geht, indem sich das Dimethylanilin auch in Bezug auf die von Bayer entdeckte Phtalöinreaction genau wie Phenol verhält:

¹⁾ Diese Berichte IX. S. 400 u. 716.



Das Phtalein des Dimethylanilin wird erhalten durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid und Chlorsink, auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phtalsäureanhydrid. Besser jedoch bedient man sich zur Darstellung desselben des Chlorides der Phtalsäure.

Bringt man zu Dimethylanilin das Chlorid der Phtalsäure, so erwärmt sich das Gemisch lebhaft und färbt sich dunkelbraun. Setzt man die Erwärmung noch eine kurze Zeit fort, so geht die Farbe des Gemisches sehr bald in gelbgrün über, und es tritt nach einigen Minuten ein heftiges Aufschäumen ein, während sich die verdickte Masse schön dunkelgrün färbt. Kleine Mengen von Zinkstaub erleichtern die Reaction. Sobald ein solches Aufschäumen eingetreten ist, giesst man Wasser zu, um tiefer gehende Einwirkung zu verhindern, die bei zu starkem Erhitzen die Farbe von grün in violett umschlagen lässt. Verjagt man nun das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen, so bleibt nach dem vollständigen Entfernen desselben eine halb feste Masse zurück, welche beim Erkalten zu einem spröden Harz mit rötlichem Oberflächenschimmer erstarrt und sich zu einem tiefgrünen Pulver zerreiben lässt.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Essigsäure mit schön grüner Farbe, schwer in Wasser ebenfalls mit grüner Farbe, ist dagegen in Aether so gut wie unlöslich und besitzt alle Eigenschaften eines Farbstoffes.

Zur Reinigung kocht man das Rohprodukt mehrere Male mit Aether aus, löst in wenig Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser. Der Farbstoff fällt aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, den man durch Umkrystallisiren aus Chloroform zur Analyse rein erhält.

Der Körper krystallisirt aus Chloroform, sowie aus Alkohol in kleinen Nadeln von grünlich gelbem Glanz und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	70.56 pCt.
H	6.1 -
N	6.9 -
Cl	8.5.

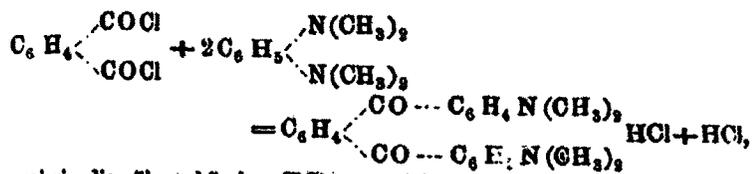
Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel:



welche verlangt:

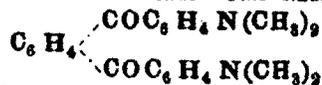
C ₂₄	70.50	pCt. C
H ₂₆	6.1	- H
O ₂	7.9	- O
N ₂	6.8	- N
Cl	8.7	- Cl
	100.0	

Hieraus lässt sich die Bildung des grünen Körpers in folgender Weise veranschaulichen:



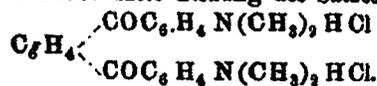
wobei die überschüssige HCl entweicht oder bei Anwendung von Zinkstaub, durch das Zn entfernt wird.

Der Körper ist also das salzsaure Salz einer Base



das Phtaloin vom Dimethylanilin; welche Basis man aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit Alkalien in grünlich weissen, beim Filtriren farblos werdenden Körnern erhält, die sich aber beim Trocknen stets wieder grün färben. Die Basis wurde bisher noch nicht analysirt, dagegen ergibt sich ihre Formel mit Gewissheit aus der Analyse einer Reihe ihrer Salze.

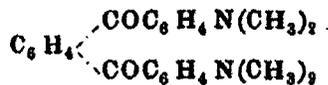
Versetzt man den grünen Körper mit conc. HCl so löst er sich darin mit gelbrother Farbe unter Bildung des Salzes



Man erhält letzteres Salz rein, indem man in die sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung der Basis trockne HCl einleitet, als gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, der äusserst hygroskopisch ist.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ N ₂ Cl ₂ O ₂ .		Gefunden.	
C ₂₄	64.7 pCt. C	C	64.9 pCt.
H ₂₆	5.8 - H	H	5.8 -
N ₂	6.3 - N	N	6.1 -
Cl ₂	15.9 - Cl	Cl	15.8 -
O ₂	7.2 - O		
	100.0		

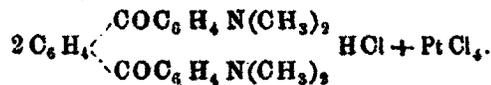
Man sieht, aus der Zusammensetzung der beiden HCl-Salze, dass die Basis



im Stande ist zwei Reihen von Salzen zu bilden, so wie dies ja auch beim Rosanilin bekannt ist. Das gelbrothe Salz ist jedoch bei weitem nicht so beständig als das grüne und verliert schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade HCl um in das grüne überzugehen.

Diesen beiden salzsauren Salzen entsprechen denn auch die übrigen Salze.

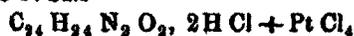
1) Grünes Pt-Salz.



Man erhält dieses Salz als blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, wenn man alkoholische PtCl₄ Lösung in eine alkoholische Lösung des grünen Salzes einträgt. Der Körper lässt sich mit Alkohol und Aether auswaschen, löst sich aber leicht in Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	17.08 pCt.	17.08 pCt.
C	49.8 -	49.6 -
H	4.3 -	4.4 -
N	4.8 -	5.0 -
Cl	18.3 -	18.5 -

2) Gelbrothes Pt-Salz

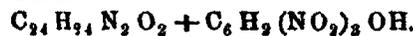


Man erhält dieses Salz als gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, wenn man die Lösung des Farbstoffes in conc. HCl in alkoholisches PtCl₄ einträgt. Auch dieses Salz ist in Wasser leicht, in Aether sowie Alkohol schwer löslich.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₂₄	36.7 pCt. C	36.7 pCt.
H ₂₄	3.3 - H	3.5 -
N ₂	3.5 - N	3.7 -
O ₂	4.1 - O	—
Cl ₆	27.2 - C	27.05 -
Pt	25.1 - Pt	25.0.

Ebenso existiren 2 Pikrate:

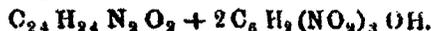
1) Grünes Pikrat:



Trägt man in die alkoholische Lösung des HCl-Salzes eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

	Berechnet.	Gefunden.
C	59.9 pCt.	59.7 pCt.
H	4.5	4.4

2) Gelbes Pikrat:



Wenn man die Lösung des gelbrothen Salzes



in wässrige Pikrinsäure einträgt, so wird ein dunkelgelber Niederschlag abgeschieden, der nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, folgende Zahlen gab:

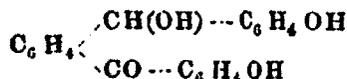
Gefunden.	Berechnet.
52.04 pCt. C	52.05 pCt.
3.9 - H	3.6 -

In ähnlicher Weise kann man auch die anderen Salze der Basis darstellen, die zum Theil auch gut krystallisiren.

Da das Phtalëin des Dimethylanilin wie das Phenolphthalëin den Phtalsäurerest

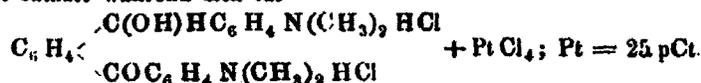


enthält, so war zu erwarten, dass sich in Bezug auf diesen Rest ein übereinstimmendes Verhalten beider Körper zeige. In der That ist dies der Fall. Sowie das Phenolphthalëin leicht 2H aufnimmt und den Körper



bildet, findet auch beim Phtalëin des Dimethylanilin dieses statt. Reducirt man die saure Lösung von Letzterem mit Zink-Staub, so tritt bald Entfärbung ein. Natronlauge scheidet eine farblose Basis ab, deren Salze anfangs farblos sind, sich jedoch leicht wieder zu grünen Salzen oxydiren.

Die reducirte Basis bildet ein hellgelbes Pikrat. Ihre Lösung in HCl bildet mit $PtCl_4$ einen fast farblosen Niederschlag der 24.9 pCt. Pt enthält während sich für



berechnet.

Mit diesen Reactionen bin ich zur Zeit beschäftigt und will nur noch bemerken, dass auch andere tertiäre aromatische Basen in gleicher Weise wie Dimethylanilin auf Phtalsäure reagiren. So giebt z. B. das Methylphenylamin ebenfalls einen grünen Farbstoff. Auch gedenke ich die Einwirkung von Phtalylechlorid auf andere Körper zu studiren, wie Azobenzol, Benzonitril etc. Es reagirt mit allen diesen Körpern äusserst heftig unter Bildung von zum Theil gut krystallisirenden Verbindungen.

475. W. Staedel und L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 1. December.)

In diesen Berichten (IX, 563) haben wir einen Körper beschrieben, der sich beim Kochen von Chloracetylbenzol



mit wässrigem Ammoniak bildet und nach den Analysen mit dem Indol ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$) isomer ist. Wendet man statt des wässrigen Ammoniaks, wie wir bereits (diese Ber. IX, 788) mittheilten, alkoholisches an und lässt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so findet man unter den Produkten einen stickstofffreien Körper. Die merkwürdige Reaction, welcher dieser letztere seine Entstehung verdankt, erwies sich bei näherem Studium von so hohem Interesse, dass wir bis zu deren Klarstellung die weitere Untersuchung des stickstoffhaltigen Körpers unterliessen und sie erst jetzt wieder in Angriff nehmen werden.

Vor unserer letzten Publikation über diesen Gegenstand hatten wir den Versuch der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte unter Anwendung kleiner Mengen von Material angestellt; es war uns deshalb nur möglich einen der gebildeten Körper so weit rein zu erhalten, dass wir aus einer Analyse richtige Resultate erwarten konnten. Der so gewonnene Körper krystallisirte in Nadeln, die entweder sternförmig gruppirt oder zu moosartigen Gebilden vereinigt waren; er schmolz bei 116 bis 118°. Seine Analyse lieferte 70,47 pCt. C und 5,33 pCt. H, Zahlen, welche zur Formel des Benzoylcarbinols, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$, passten, die 70,59 pCt. C und 5,88 pCt. H verlangt. Die Bildung des Benzoylcarbinols liess sich nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$

erklären. Die Substanz war durch eine geringe Verunreinigung schwach grünlich gefärbt und in dieser glaubten wir die Ursache dafür erblicken zu dürfen, dass die Wasserstoffbestimmung unserer Analyse 0,5 pCt. zu niedrig ausgefallen war und die Substanz sich bei einer qualitativen Prüfung auf Chlor in geringer Menge chlorhaltig zeigte. Zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge der Substanz nicht aus. Wir schritten deshalb zur Darstellung derselben in grösserem Maassstabe, prüften jedoch vorher das zur Reaction dienende Chloracetylbenzol auf einen etwaigen Gehalt an höher gechlorten Produkten, weil es möglich schien den Chlorgehalt unserer neuen Verbindung auf eine solche Verunreinigung unseres Chloracetylbenzols zurückzuführen. Eine Bestimmung des Chlors im Chloracetylbenzol zeigte je-

doch dessen völlige Reinheit. Die Analyse ergab 22,98 pCt. Cl; die Formel $C_6H_5COCH_2Cl$ verlangt 22,98 pCt.

50 Gr. Chloracetylbenzol wurden nunmehr mit soviel gesättigtem alkoholischem Ammoniak übergossen als zur Lösung erforderlich war; die Lösung wurde alsdann unter häufigerem Umschütteln sich selbst überlassen. Sehr bald begann die Abscheidung von Salmiakkrystallen, die sich rasch vermehrten. Nach acht Tagen wurde die ganze Masse mit Wasser versetzt und die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher von den organischen Verbindungen alles mit Ausnahme einer kleinen Menge der Verbindung auflöste, welche wir beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässrigem Ammoniak zuerst entstehen sahen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, welche eine kleine Menge einer basischen Verbindung auflöst, und hierauf abdestillirt. Der Rückstand enthielt noch ziemlich viel unverändertes Chloracetylbenzol und wurde daher nochmals mit alkoholischem Ammoniak behandelt und wie eben beschrieben weiter verarbeitet. Wir erhielten so schliesslich eine Substanz aus welcher durch Krystallisation mit Alkohol zwei in Nadeln krystallisirende, aber sowohl durch Aussehen als auch durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander unterscheidbare Körper gewonnen wurden. Das hier beschriebene Verfahren war jedoch mit dem Uebelstande behaftet, dass, wohl in Folge der Berührung von Chloracetylbenzol mit Ammoniak und Wasser, eine bedeutende Menge von harziger Masse auftrat, welche die Reingewinnung der krystallisirenden Produkte sehr erschwerte. Sehr glatt und fast ohne Bildung von harzigen Nebenprodukten verläuft die Reaction, wenn man anstatt des Alkohols absolut wasserfreien Aether anwendet.

Reines trockenes Chloracetylbenzol wurde in wenig Aether gelöst und in diese Lösung in Intervallen von 10 bis 12 Stunden mehrere Male trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Von Zeit zu Zeit schien sich die Masse etwas zu erwärmen, sie wurde deshalb zeitweilig abgekühlt; jedoch war es auch hier nicht zu vermeiden, dass sich dieselbe roth färbte, was auf die Bildung, allerdings nur kleiner Mengen von Nebenprodukten hinweist. Während des ca. 5—7 Tage langen Stehens dieser ätherischen Flüssigkeit hatten sich nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen abgeschieden; die ätherische Lösung wurde von den Krystallen getrennt und verdunstet. Die Krystalle waren ein Gemisch von Salmiak mit einer organischen Verbindung, die sich leicht durch Krystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten liess; ebenso konnte aus dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung wieder der schon erwähnte stickstofffreie Körper abgeschieden werden. Ausser Salmiak, einer kleinen Menge unveränderten Chloracetylbenzols und einer Spur harziger, rother Materie fanden sich als die Produkte der Einwirkung kalten, äther-

ischen Ammoniaks auf Chloracetylbenzol nur zwei organische Verbindungen, welche sich bei näherer Untersuchung beide als chlorhaltig und nach der Formel $C_{16}H_{13}O_2Cl$ zusammengesetzt erwiesen.

Der erste Körper, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, schmilzt bei 117° ; löst sich ziemlich in Alkohol, Aether und derartigen Lösungsmitteln und krystallisirt in den oben schon beschriebenen Formen.

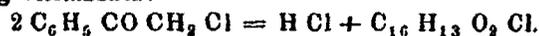
Der zweite Körper, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, schmilzt bei 154 bis 155° , ist in Alkohol, Aether und derartigen Lösungsmitteln schwerer löslich, als der erste Körper und krystallisirt aus Alkohol in isolirten, säulenförmigen Krystallen.

Beide Körper unterscheiden sich ausserdem noch durch ihr Verhalten beim Erhitzen — der letztere sublimirt leicht unzersetzt, während der erstere eine theilweise Zersetzung zu erleiden scheint — und gegen chemische Reagentien, vor Allem gegen Oxydationsmittel, welche den ersteren leicht unter Bildung von Benzoesäure angreifen, während der letztere ihrer Wirkung länger widersteht und wie es scheint ausser Benzoesäure noch eine andere aromatische Säure liefert.

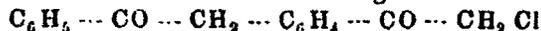
Die Analysen der beiden isomeren Verbindungen gaben folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
	Schmp. 117° .	Schmp. 154 bis 155° .	$C_{16}H_{13}O_2Cl$
C	70.47 pCt.	70.21 pCt.	70.46 pCt.
H	5.35 -	5.24 -	4.77 -
Cl	12.81 -	12.99 -	13.03 -

Die Entstehung dieser beiden Verbindungen wird aus folgender Gleichung verständlich:



Ob nun beim Austritt der Salzsäure aus zwei Molekülen Chloracetylbenzol das Wasserstoffatom aus der Seitenkette oder aus dem Kern des einen Moleküls genommen wird, können wir noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden; jedoch scheint uns das Letztere deshalb wahrscheinlicher, weil sich so die Bildung zweier Isomeren leicht verstehen lässt. Wir möchten daher die folgende Formel



der anderen



vorziehen.

Naheliegende Speculationen über die Art und Weise der Bildung dieser Körper, welche mit dem Vorgange einer Dissociation Aehnlichkeit hat und sich wohl am einfachsten mit Hilfe der Pfandler'schen Auffassung der Dissociation verstehen lässt, sowie Betrachtungen darüber, in welcher Beziehung die neue Methode der Synthese zu anderen, z. B. der von Michler kürzlich beobachteten Synthese der

aromatischen Ketone steht, unterdrücken wir heute noch und bemerken nur, dass wir damit beschäftigt sind, diese interessante Synthese, die wohl so glatt und einfach wie keine andere im ganzen Gebiete der organischen Chemie verläuft, zu verallgemeinern und zu untersuchen, welchen Einfluss die dabei in Anwendung kommenden Reagentien auf den Verlauf derselben haben. Wir hoffen, dass uns dieses Gebiet noch einige Zeit überlassen bleibe.

Die Einwirkung des Chloracetylbenzols auf Amide hat Herr A. Götter zu untersuchen begonnen und bereits aus Harnstoff und Chloracetylbenzol einen prachtvoll krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper erhalten, der sich in gleicher Weise durch seine chemischen, wie seine physikalischen Eigenschaften auszeichnet. Interessant erscheint an dieser Reaction, dass das Chloracetylbenzol, welches sich im Allgemeinen wie ein Alkoholchlorid verhält, Harnstoff gegenüber ähnlich wirkt wie Säurechloride.

476. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 30. November.)

I. Ueber Benzylisoxylol und Benzylisophtalsäure von A. Blatzbecker.

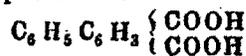
In diesen Berichten (1875 S. 319) habe ich als Ergänzung älterer Notizen eine kurze Mittheilung über eine Säure gemacht, welche ich durch Reduction der Benzoylisophtalsäure erhalten hatte, ohne ausführlicher auf die Darlegung meiner Resultate einzugehen, weil mir eine Wiederholung resp. Weiterführung der Versuche wünschenswerth erschien. Diese ist jetzt von Herrn Blatzbecker ausgeführt worden und stelle ich im Folgenden die gewonnenen Resultate zusammen.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzylisoxylol war aus dem käuflichen Xylol durch Einwirkung von Benzylchlorid und feinvertheiltem Kupfer dargestellt worden, war also höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Benzyliso- und paraxylol; es kochte nach wiederholtem Destilliren über metallischem Natrium bei 283° (Thermometerkugel im Dampf) und bildete eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.¹⁾

¹⁾ Bei meinen ersten Versuchen über Benzylisoxylol konnte ich mich eines fast ganz reinen Isoxylols bedienen, das in einer französischen Fabrik aus rohem Xylol mit Hilfe der Sulfosäure dargestellt worden war. Das erhaltene Benzylisoxylol kochte bei 285° und wenn das Thermometer sich ganz im Dampf befand bei 295—296°. Mit diesem Kohlenwasserstoff sind die ersten Versuche ausgeführt worden und konnte deshalb jetzt, da die Eigenschaften der in Rede stehenden Säuren bekannt waren, ein gewöhnliches an Isoxylol reiches Xylol benutzt werden. Ich habe übrigens viel-

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs wurde mit dem bekannten Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure ausgeführt; bei längerem Kochen mit dieser Mischung verwandelte sich der Kohlenwasserstoff in einen grauen harzigen Körper, welcher die entstandenen Säuren neben Chromoxyd und kleinen Mengen von Ketonen und unzersetztem Kohlenwasserstoff enthielt. Durch längeres Digeriren mit Natronlauge wird das Harz unter Abscheidung von grauem Chromoxyd zersetzt und aus der Natronflüssigkeit kann dann nach dem Abheben des Ketons die Säure gefällt werden. Man erhält sie hierbei stets in Gestalt eines sehr dickflüssigen Oeles oder zähen Harzes, dessen weitere Verarbeitung anfangs grosse Schwierigkeiten bereitete; durch Binden der Säuren an Baryt, Natron oder Ammoniak, Kochen mit Thierkohle, Eindampfen und Behandeln der Salze mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln kommt man in keiner Weise zum Ziel, man erhält entweder harzige Salze oder Lösungen, aus denen auf Zusatz von Salzsäure wieder das ursprüngliche Harz gefällt wird. Am besten gelingt die vorläufige Reinigung, wenn die harzigen Säuren einfach in wenig Toluol oder Chloroform gelöst werden und diese Lösung verschlossen sich selbst überlassen bleibt; es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein weisses, körniges Pulver aus, welches jetzt in Chloroform oder Toluol fast ganz unlöslich ist und vorzugsweise die Benzoylisophtalsäure enthält. Nach dem Auswaschen mit Toluol wird kalt in Barytwasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und das Filtrat eingekocht; hierbei scheidet sich der Benzoylisophtalsäure Baryt, welcher in heissem Wasser viel schwerer löslich ist, als in kaltem, in schönen Nadeln aus und kann dann leicht durch mehrmaliges Lösen in kaltem Wasser und Erhitzen der Lösung, oder auch durch Ausfällen mit Alkohol weiter gereinigt werden.

Die Benzoylisophtalsäure

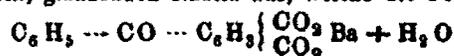


aus einer Lösung des Barytsalzes gefällt, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem und heissem Wasser, in Chloroform und Toluol ist sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und in Alkohol. Aus einer mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung

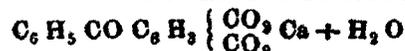
sache Versuche anstellen lassen, um aus käuflichem Xylol wenigstens einen der beiden Componenten zu erhalten und zweifle auch nicht, dass dieses für das Isoxylol, wenn man ein daran sehr reiches Xylol unter Händen hat, gelingen wird. Die besten Resultate scheinen die Sulfosäuren zu geben; es ist allerdings nicht gelungen, aus den rohen Sulfosäuren ein einheitliches Salz zu gewinnen, aber die directe Zersetzung der rohen Säure hat doch ein an Isoxylol bedeutend reicheres Xylol geliefert, welches bei einer zweiten Behandlung sich noch verbesserte. Ich habe diese Versuche nicht fortsetzen lassen, da sich inzwischen Gundelach mit der Untersuchung von Isoxylol beschäftigt hat, welches er durch Behandeln des rohen Xylols mit verdünnter Salpetersäure rein erhalten haben will, nur die Untersuchung der wenig bekannten α Xylolsäure lasse ich noch fortsetzen. Th. Z.

krystallisirt sie in dicken Krusten, die aus einem Aggregate prismatischer Krystalle bestehen. Die Säure schmilzt bei 278—280° und sublimirt in höherer Temperatur fast ganz unzersetzt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr schönen, anscheinend quadratischen Tafeln. Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser leicht, in heissem schwer löslich; beim Versetzen der wässrigen Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol scheidet es sich in schönen, glänzenden Nadeln aus, welche der Formel:



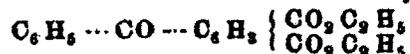
entsprechen. Das in der Siedhitze aus der wässrigen Lösung ausgeschiedene Salz scheint wasserfrei zu sein, nimmt aber beim Liegen an der Luft sehr rasch Wasser auf. Das Calciumsalz



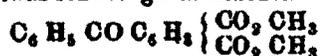
scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln oder Blättchen aus; es ist löslicher wie das Bariumsalz. Das Silbersalz



bildet ein in Wasser unlösliches Pulver. Der Aethylaether

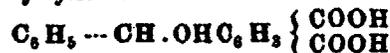


aus dem Silbersalz mit Jodaethyl bereitet, krystallisirt in langen, farblosen, bei 95° schmelzenden Nadeln, er ist in Aether und in Chloroform leicht löslich, etwas schwieriger in Alkohol. Der Methylaether

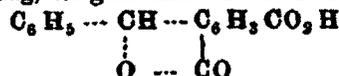


in analoger Weise bereitet, gleicht im Aeußern dem Aethylaether, ist aber weniger leicht löslich und schmilzt bei 117—118°.

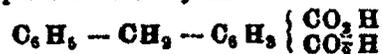
Gegen nasirenden Wasserstoff verhält sich die Benzoylisophtalsäure ähnlich wie die β Benzoylbenzoesäure, die Gruppe CO wird je nach der Art der Einwirkung in CH.OH oder in CH₂ umgewandelt. Zink und Salzsäure führen die erstere Umwandlung herbei, aber die entstehende Benzhydrylsäure



ist nicht existenzfähig, sie geht sofort in ihr inneres Anhydrid in

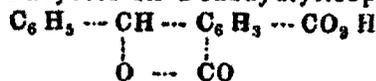


über, während Natriumamalgam die Reduction weiter führt und zur Bildung der entsprechenden Benzylsäure



Veranlassung giebt.

Das einbasische Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure



erhält man am einfachsten durch Erwärmen einer wässrig-alkoholischen Lösung der Benzoylsäure mit Zink- und Salzsäure; nach dem Verdampfen des Alkohols wird es abfiltrirt und zweckmässig durch Darstellung des Bariumsalzes gereinigt, welches in heissem Wasser viel leichter löslich ist wie in kaltem.

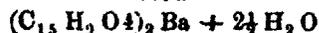
Das Anhydrid krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, feinen Nadeln, aus heissem, absoluten Alkohol, worin es leicht löslich ist, schiessen dickere Nadeln an; auch in Aether und Chloroform ist das Anhydrid löslich, indessen weniger leicht wie in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 206—207°; in höherer Temperatur tritt Sublimation ein, doch scheinbar nicht ohne Zersetzung, da das Sublimat etwas niedriger schmilzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid ohne Färbung.

Der oben gegebenen Formel zufolge haben wir es hier mit einem Körper zu thun, welcher der Terebinsäure gleicht; er enthält wie diese die Gruppen



aber die letztere Gruppe ist hier nur unter besonderem Verhältniss fähig in die Carboxylgruppe überzugehen und Veranlassung zur Bildung zweibasischer Salze zu geben. Nur wenn das einbasische Anhydrid andauernd mit grossem Ueberschuss von ätzendem oder kohlensaurem Alkali behandelt wird, tritt Lösung der Anhydridbindung ein, die entsprechenden Salze sind aber sehr unbeständig, sie können nur in alkoholischer Lösung bestehen und zerfallen bei Gegenwart von Wasser in freies Alkali und das Salz der einbasischen Säure. In dieser Beziehung gleicht also die Benzhydrylisophtalsäure vollständig dem Reductionsprodukt der β Benzoylbenzoesäure.

Von Verbindungen, der einbasischen Säure entsprechend, sind dargestellt worden: Das Bariumsalz



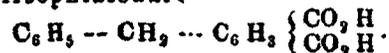
welches aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirt, und in verdünntem Alkohol schwer löslich ist; das wenig charakteristische Calciumsalz, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte fällbar, die bei längerem Stehen körnig wird; das Silbersalz $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{Ag}$, welches durch Fällung als ein weisses Pulver erhalten wird und der Aethylaether



welcher aus dem Silbersalz erhalten wurde; er krystallisirt in schönen, glänzenden Täfelchen oder grösseren, prismatischen Krystallen, welche

bei 114—115° schmelzen; in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform ist er leicht löslich.

Die Benzylisophtalsäure



kann aus der Benzoylsäure oder aus deren Reductionsprodukt durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten werden; die Einwirkung muss 6—7 Tage andauern und zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird mit Hilfe des Bariumsalzes, welches dem Salz der Benzoylisophtalsäure gleicht, gereinigt.

Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem und heissem Wasser ist sie fast unlöslich; in Toluol und Chloroform schwer löslich, leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceion. Aus heissem, verdünnten Alkohol scheidet sie sich in Flocken aus, die aus feinen Nadelchen bestehen und bei 242—243° schmelzen. Das Bariumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$ bildet ein weisses, schönes krystallinisches Pulver; es ist in heissem Wasser schwerer löslich wie in kaltem; durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt. Das Calciumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ gleicht in seinem Verhalten und Aussehen völlig dem Bariumsalz. Das Silbersalz lässt sich durch Fällung als weisses Pulver erhalten. Der Aethylaether $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet ein dickes, farbloses Oel, welches auch nach monatelangem Stehen nicht fest geworden ist.

Bei der Oxydation des Benzylxylols entstehen, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzyltoluols, in grosser Menge harzige Produkte, welche die Reinigung der Benzylisophtalsäure sehr erschweren. Diese Harze besitzen den Charakter einer Säure und scheinen im Wesentlichen ein Gemenge von Monocarbonsäuren in einem besonderen molekularen Zustand zu sein; die Analyse eines Siebersalzes stimmt für diese Auffassung und bei fortgesetzter Oxydation liefert das Harz weitere Mengen der Bicarbonensäure, aber der grösste Theil bleibt doch harzartig.

Neben der beschriebenen zweibasigen Säure findet sich unter dem Oxydationsprodukt noch eine zweite Bicarbonensäure, welche sich wahrscheinlich vom Paraxylol ableitet; wir haben diese Säure vorläufig nicht näher untersucht, da sie sich leichter und in grösserer Menge aus dem Benzylcymol wird darstellen lassen.

Die Benzoylisophtalsäure verhält sich gegen Reductionsmittel, wie aus den obigen Versuchen folgt, genau wie die β Benzoylbenzoesäure; beide Säuren nehmen zunächst 2H auf, erleiden aber dann unter H_2O Austritt einer Art von Condensation und man greift gewiss

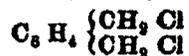
nicht fehlt, wenn man annimmt, dass bei beiden Säuren die Veranlassung zu dieser Condensation ein und dieselbe ist. Die β Benzoylbenzoesäure wird der Orthoreihe gezählt, d. h. man nimmt an, dass die Ketten C_6H_5 , CO und CO_2H an dem bekannten Benzolring 2 benachbarte Wasserstoffatome ersetzen und diese Stellung am Benzolring wird man wohl zunächst als Ursache der Condensation in Betracht zu ziehen haben. In der That haben Versuche von Hobrecker, Hübner, Ladenburg und Anderen ergeben, dass in Körpern der Orthoreihe durch Abspaltungen gewisser Gruppen innere Bindung eintreten kann und es erscheint sogar wahrscheinlich, dass alle Orthoverbindungen ein derartiges Verhalten zeigen werden. Immerhin schienen mir weitere Versuche nothwendig, ehe eine derartige allgemeine Reaction angenommen werden konnte und ich habe daher im Anschluss an die hier besprochenen Versuche einige Untersuchungen begonnen, die ich allerdings jetzt nicht soweit ausdehnen kann, wie anfangs beabsichtigt wurde, da Ladenburg (diese Ber. IX, 1524) mit ganz ähnlichen Versuchen beschäftigt ist.

II. Ueber Para-Xylendicarbonensäure (p-Xylensäure) von L. Klippert.

(Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Xylolmonochlorid



aus künstlichem Xylol erhielt ich als Nebenprodukt eine nicht unerhebliche Menge des zuerst von Lauth und Grimaux²⁾ beschriebenen, der Parareihe angehörenden Dichlorids



(Schmelzp. 100^0). Grimaux hat dieses Chlorid später³⁾ in den zugehörigen zweiwerthigen Alkohol übergeführt und einige Derivate desselben kennen gelehrt, welche er nicht ganz passend als Tollylenderivate bezeichnet. Weitere Umwandlungsprodukte sind aus dem Chlorid nicht dargestellt worden, wie denn überhaupt unsere Kenntniss der Xylolderivate mit substituirten Seitenketten noch sehr lücken-

¹⁾ Das Xylolmonochlorid sollte zur Darstellung der Meta-Benzoylbenzoesäure benutzt werden; durch Einwirkung von Benzol und Zink hoffte man daraus den Kohlenwasserstoff $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2$ (ein Gemenge von Para- und Meta-Benzyltoluol) zu gewinnen, aus dem dann leicht die genannte Säure zu erhalten gewesen wäre. Der Versuch hat den Erwartungen nicht entsprochen, das Chlorid reagirt unter HCl-Entwicklung zwar lebhaft mit Benzol und Zink, aber das Benzol bleibt fast ganz unangegriffen, die Reaction vollzieht sich zwischen den Molek. des Chlorids und führt in Folge dessen zu dicken, harzigen Kohlenwasserstoffen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 116.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 338.

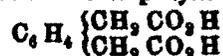
haft ist. Ich habe jetzt, da mir genügend Material zur Verfügung stand, einige dieser Lücken auszufüllen versucht und aus dem Chlorid das zugehörige Cyanid, die Dicarbonsäure, das Amid und Sulfamid dargestellt, welche ich sämtlich als p-Xylenderivate bezeichnen will.

Das p-Xylendicyanid



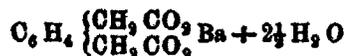
entsteht leicht beim Kochen des Chlorids mit Cyankalium und Alkohol. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heissem löst es sich etwas und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln; in heissem Alkohol, in Aether, in Chloroform ist es leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schön glänzenden Nadeln oder Blättchen; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels werden auch grössere, leidlich gut ausgebildete Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°¹⁾. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Cyanid leicht in die Dicarbonsäure übergeführt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst das Amid der Säure; Schwefelwasserstoff addirt sich in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit dem Cyanid und verwandelt dasselbe in das Sulfamid.

p-Xylendicarbonsäure oder p-Xylensäure



ist in kaltem Wasser, in Chloroform, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen, flachen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 244° schmelzen und ohne Zersetzung sublimirt werden können.

Das Kalium- und Ammoniumsals sind in Wasser leicht löslich; das Bariumsals



krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln, in Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol, selbst in verdünntem schwer löslich. Das Calciumsals



ist in kaltem und in heissem Wasser ziemlich gleich löslich, beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet es sich in dünnen Blättchen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung in Form kleiner, feiner Nadelchen mit 3 Mol. Krystallwasser gefällt.

¹⁾ In Fittig's Grundriss wird der Schmelzpunkt zu 88—90° angegeben.

Das Kupfersalz



bildet ein schön grünes, aus feinen Kryställchen bestehendes Pulver, in Wasser ist es fast unlöslich.

Das Zinksalz



ist amorph, in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Das Silbersalz



bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Der Methyläther



krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 56.5—57° schmelzen, in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Der Aethyläther



gleich im Aeussern vollständig dem Methyläther und schmilzt nahezu bei derselben Temperatur, bei 57.5—58°. Das Chlorid bildet ein nicht unzeretzt flüchtiges Oel.

p-Xylensäureamid



scheidet sich beim Kochen des Cyanids mit alkoholischem Kali als weisses krystallinisches Pulver aus; es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser reinigen. Es bildet kleine weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln und schmilzt erst über 290°. Benzoylchlorid und Acetylchlorid reagiren beide bei höherer Temperatur auf das Amid; ersteres wirkt unter Bildung von Benzoesäure nur wasserentziehend und regenerirt Cyanid, während das Acetylchlorid eine Acetylverbindung zu erzeugen scheint, deren Reinigung jedoch nicht völlig gelang.

p-Xylensäuresulfamid



bildet sich, wenn eine mit H₂S gesättigte alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Cyanids längere Zeit steht oder einige Stunden in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt wird. Das Sulfamid scheidet sich dann in gelben, harten Krystallkrusten aus; es kann durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure gereinigt werden und bildet dann kleine,

harte, gelbliche Krystalle; in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°, doch tritt gleichzeitig unter Aufschäumen und Entwicklung von H_2S Zersetzung ein. Mit alkoholischem Kali erwärmt, geht es rasch in Lösung; es entwickelt sich NH_3 , und die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium und das Kaliumsalz der p-Xylensäure. Neben dem Sulfamid bildet sich bei der obigen Reaction auch bei ungehindertem Luftzutritt kein weiteres Produkt, dasselbe geht, da es sich sofort ausscheidet durch Oxydation nicht in ein Amimid über, wie dieses Bernthsen¹⁾ vor Kurzem beim Phenylacetsulfamid beobachtet hat.

III. Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoin. — Ueber Pinakone und Pinakoline von Th. Zincke.

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Alkohole der Stilbeneihe ist zuerst von Limpricht und Schwanert²⁾ studirt worden; ausser öligen, nicht genauer untersuchten Körpern erhielten sie bei dieser Reaction zwei gut krystallisirende Verbindungen, welche nach der Formel: $C_{14}H_{12}O$ zusammengesetzt waren; der Stilbenalkohol lieferte bei 125° schmelzende Nadeln, der Toluylenalkohol ähnliche Krystalle von 95° Schmelzpunkt und der Isotoluylenalkohol gab als Hauptprodukt ein Öl, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{14}H_{12}O$ entsprach, neben wenigen bei 95° schmelzenden Krystallen.

Die später von Forst und mir³⁾ ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht drei, sondern nur zwei Stilbenalkohole — Hydro- und Isohydrobenzoin aus dem Bittermandelöl resp. dem Stilbenbromid darstellbar sind und die beiden von Limpricht und Schwanert erhaltenen Körper $C_{14}H_{12}O$ werden daher ohne Frage von diesen beiden Alkoholen abgeleitet werden müssen.

Mir schienen diese durch Wasserabspaltung entstandenen Körper von grosser Wichtigkeit für die Beurtheilung der Constitution der beiden Hydrobenzoinen zu sein und ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Breuer eine Untersuchung derselben vorgenommen. Unsere Versuche sind allerdings noch nicht abgeschlossen, doch haben dieselben bereits einige Resultate von allgemeinerem Interesse ergeben, welche namentlich für eine in neuerer Zeit mehrfach studirte Körperklasse, für die Pinakoline von Belang sein dürften.

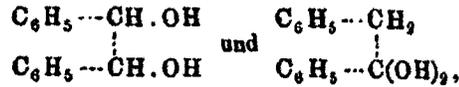
Aus dem Verhalten des Hydro- und Isohydrobenzoinen bei der Oxydation ergibt sich, dass in beiden Alkoholen die Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1819.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 160, 177.

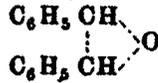
³⁾ Ebendas. 182, 243.

gruppierung die gleiche ist, dass also die Isomerie, wenn man von jeder weiteren Speculation über Molekular- oder besonderer Atomisomerie absehen will, durch die Formeln:

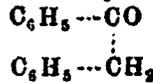


welche sich auch mit der Bildung der Alkohole in Einklang bringen lassen, ausgedrückt werden muss. Die erstere Formel würde aus verschiedenen Gründen dem Hydrobenzol und die zweite dann dem Isohydrobenzol zuerkannt werden müssen.

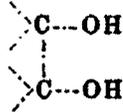
Es liegt nun die Vermuthung sehr nahe, dass in Körpern, wie sie durch jene Formeln ausgedrückt werden sollen, der Wasser- austritt in verschiedener Weise erfolgen wird; die erste Formel lässt zunächst an ein ätherartiges Anhydrid, an



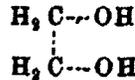
denken und die zweite an einen Körper.



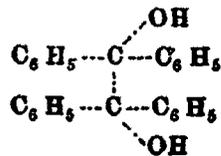
Aber bei diesen Betrachtungen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass das Hydrobenzol, wenn es obiger Formel entspricht, einer besonderen Klasse von zweierthigen Alkoholen, den Pinakonen angehört, welche sich durch die Gruppe



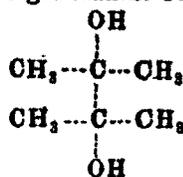
charakterisiren. Das Hydrobenzol ist allerdings kein gewöhnliches Pinakon (Keton-Pinakon), sondern ein Aldehyd-Pinakon; es enthält 2 Atom H neben 2 Kohlenwasserstoffresten, während die gewöhnlichen Pinakone 4 derartige Reste enthalten, es steht gewissermassen in der Mitte zwischen dem einfachsten Pinakon der Fettreihe, dem Aethylenalkohol



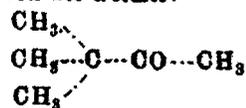
und dem Pinakon der aromatischen Reihe dem Benzpinakon



Bei den Pinakonen mit 4 Kohlenwasserstoffresten scheint der Wasseraustritt niemals in einfacher Weise zu erfolgen, d. h. er führt nicht zu den ätherartigen Anhydriden, sondern zu wahren Ketonen (Pinakolinen) und ist daher von einer sogenannten intramolekularen Umlagerung begleitet; das gewöhnliche Pinakon

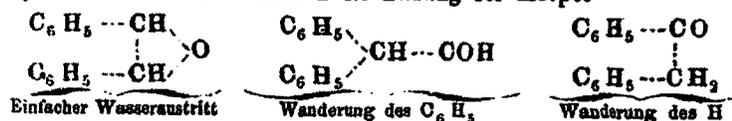


liefert z. B. ein Keton von der Formel:



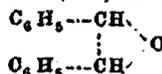
indem die eine Methylgruppe sich löst und an ein anderes Kohlenstoffatom tritt.

Eine ähnliche Reaction musste neben oder anstatt der einfachen Anhydridbildung auch bei dem Hydrobenzoin erwartet werden und dieses um so mehr als bereits in der Bildung der Benzilsäure aus Benzil eine derartige Umlagerung vorliegt, nur erscheint hier die Sache im Vergleich zu dem gewöhnlichen Pinakon insofern complicirter, als zwei verschiedene Seitenketten (C_6H_5 und $2\text{C}_6\text{H}_5$) vorhanden sind, so dass nicht ein sondern zwei Pinakoline sich bilden können, je nachdem 1 Atom H oder 1 C_6H_5 die Wanderung antritt. Aus dem Hydrobenzoin konnte demnach die Bildung der Körper



erwartet werden, während das Isohydrobenzoin als ein Aethylidenalkohol aller Wahrscheinlichkeit nach nur zur Bildung eines der dritten Formel entsprechenden Körpers Veranlassung geben konnte. Diese dritte Formel erkennen wir jetzt auf Grund verschiedener Versuche¹⁾

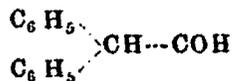
¹⁾ Ich habe früher (d. Berichte IV, 886) für das Desoxybenzoin die Formel:



angenommen, halte aber jetzt die von Radziszewski gegebene (ebendas. VIII, 756) für die richtige. Diese Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_5$ stimmt mit eigenen, schon vor längerer Zeit mit Hrn. Forst ausgeführten Versuchen völlig überein; wir haben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzol und Phenylacesssäure einen Körper erhalten, welcher sich als völlig identisch mit der von Radziszewski dargestellten und uns freundlichst zur Vergleichung über-

dem Desoxybenzoin zu, welches demnach ebenfalls als ein Pinakolin des Hydrobenzoin's erscheint, eine Auffassung, welche schon früher von Fittig geäußert worden ist.

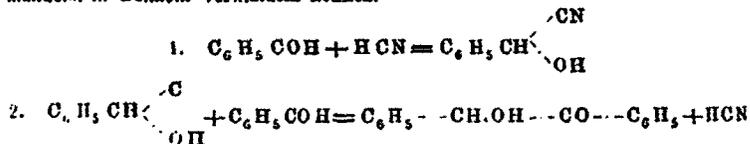
Unsere bezüglichen Versuche haben nun ergeben, dass beide Hydrobenzoin'e mit grosser Leichtigkeit Wasser abspalten und in Pinakoline übergehen; aus jedem der zweiwerthigen Alkohole entstehen bei dieser Reaction 2 verschiedene Körper, ein flüssiger, mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger, schön krystallisirender. Die aus den beiden Alkoholen erhaltenen flüssigen Verbindungen sind, soweit es sich bis jetzt beurtheilen lässt, völlig identisch; beide stellen farblose, dickflüssige, beim Stehen an der Luft gelblich werdende Orte dar, welche sich bei der Oxydation mit Chromsäuremischung glatt und ohne Nebenreaction in CO_2 und Benzophenon spalten. Die flüssige, aus beiden Alkoholen entstehende Verbindung muss demnach der Formel:



entsprechen, sie ist der Aldehyd der Diphenyllessigsäure und diese Säure wird sich daraus bei gelinder Oxydation erhalten lassen¹⁾.

undten Verbindung herausstellte. Die Reaction verläuft hier nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$; die Ausbeute ist aber keine reichliche und wir haben deshalb eine Publication unterlassen, um die richtigen Bedingungen zu finden und die Reaction überhaupt weite auszudehnen.

Mit dem Desoxybenzoin steht das Benzoin in innigem Zusammenhang und auch für diesen Körper halte ich die von Radziszewski angenommene, übrigens zuerst von Grimaux (d. Ber. II, 280) aufgestellte Formel für die richtige. Sie steht vor allen Dingen, worauf bis jetzt nicht aufmerksam gemacht worden ist mit der Bildung des Benzoin's aus Bittermandelöl in völliger Uebereinstimmung; sie folgt gewissermassen aus dieser Bildung. Bekanntlich entsteht das Benzoin aus dem Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium; ich glaube, dass diese Reaction sich nur in der folgenden Weise interpretiren lässt, welche auch Rechen-schaft darüber giebt, warum kleine Mengen von KCN grössere Mengen von Bittermandelöl in Benzoin verwandeln können.



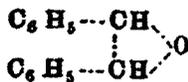
Der KCN wirkt hier natürlich als $\text{KOH} + \text{HCN}$ und dem entsprechend entstehen bei der Reaction stets kleine Mengen von Benzoesäure. Ich will übrigens nicht unerwähnt lassen, dass es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, KCN das Bittermandelöl in Benzoin umzuwandeln.

¹⁾ Auch Limpriicht und Schwanert haben bei der besprochenen Reaction ölige Produkte beobachtet, welche bei den Analysen Werthe geben, aus denen annähernd die Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ folgt; unsere Analysen haben ebenfalls keine stimmenden Zahlen gegeben, was an der leichten Oxydirbarkeit des Produktes durch den Sauerstoff der Luft zu liegen scheint.

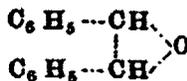
Die nicht flüchtigen, festen Körper $C_{14}H_{12}O$ sind verschieden, der aus Hydrobenzoin erhaltene krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 131 bis 132° schmelzen; er ist in kaltem Alkohol verhältnissmässig schwer, in Aether leichter löslich, aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt er in grossen, schön ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Der aus Isohydrobenzoin sich bildende Körper schmilzt bei 100 bis 101°; er ist in Alkohol und in Aether leichter löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in kugelligen, aus kleinen, glänzenden Kryställchen bestehenden Aggregaten, aus Aether werden prachtvolle, grosse monokline Krystalle erhalten, welche grosse Aehnlichkeit mit kleinen Gypskrystallen besitzen.

Gegen Oxydationsmischungen verhalten sich beide Körper scheinbar ganz gleich; von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure werden sie nur langsam angegriffen, erst bei längeren Kochen entstehen kleine Mengen von Benzoesäure. Energischer wirkt eine Lösung von Chromsäure in Eisessig; aber auch hier tritt keine tiefere Spaltung des Moleküls ein, man erhält gut krystallisirende, indifferente Oxydationsprodukte von annähernd gleichem Schmelzpunkte, während Bittermandelöl oder Benzoesäure, deren Bildung erwartet werden konnte, nur in ganz untergeordneter Menge entstehen.

Die mitgetheilten Daten genügen, um zu zeigen, dass von einer Identität der beiden aus den Hydrobenzoinen entstehenden Derivate mit dem Deoxybenzoin nicht die Rede sein kann; die Formel: $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$ wird demnach nicht weiter in Betracht kommen und man wird für die Verbindung aus dem Hydrobenzoin die Formel:

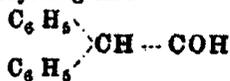


annehmen müssen, welche sehr wohl mit der Beständigkeit des Körpers den oben genannten Oxydationsmitteln gegenüber in Einklang steht. Schwieriger ist es, für das sich ganz gleich verhaltende Isohydrobenzoinderivat einen Ausdruck zu finden; es bleibt eigentlich nur die Formel $C_6H_5 \cdots COH \cdots CH \cdots C_6H_5$ über, da man von tiefer greifenden Veränderungen bei dieser Reaktion absehen muss. Uns scheint diese Formel ganz unzulässig, sie steht nicht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Körpers bei der Oxydation und wir sind deshalb geneigt, auch für das Anhydrid des Isohydrobenzoin, trotz seiner äusseren Verschiedenheit von dem entsprechenden Hydrobenzoinderivat die Formel:

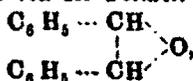


anzunehmen; wir sind also der Ansicht, dass sich beide Alkohole

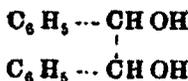
gegen verdünnte Schwefelsäure völlig gleich verhalten, beide geben den Aldehyd der Diphenyllessigsäure



und ein inneres Anhydrid von der Formel:



welches aber in 2 physikalisch verschiedenen Zuständen erhalten wird. Es ist klar, dass bei dieser Annahme auch die beiden Alkohole als verschiedene Zustände ein und desselben Körpers, welcher durch die Formel



ausgedrückt werden muss, erscheinen, dass sie mit anderen Worten als Verbindungen angesehen werden müssen, deren Isomerie durch unsere Formeln nicht erklärt werden kann. Eine weitere Untersuchung der beiden Anhydride, für die es vorläufig noch an Material fehlt, wird lehren, ob diese Annahmen richtig sind oder ob verschiedene chemische Körper vorliegen; ich halte das Letztere nicht für wahrscheinlich, da ich verschiedene Beobachtungen gemacht habe, welche für die beiden Hydrobenzöine kaum eine andere Auffassung zulässig erscheinen lassen, wie die eben erwähnte.

Die mitgetheilten Beobachtungen verdienen noch nach anderer Seite hin Interesse und grade dieses veranlasst mich, dieselben schon jetzt der Gesellschaft vorzulegen, da ich mir die Weiterführung der Versuche nach verschiedenen Richtungen sichern möchte.

Nach dem oben Gesagten gehört das Hydrobenzöin (und jetzt auch das Isohydrobenzöin) den Pinakonen an und es liegt daher die Vermuthung nahe, dass das bei den beiden Alkoholen beobachtete Verhalten sich auch bei andern Pinakonen finden wird, dass mit andern Worten sämtliche Pinakone beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zwei eventuell sogar drei, um $1\text{H}_2\text{O}$ ärmere Körper liefern werden, je nachdem sie identische oder verschiedene Seitenketten enthalten; der eine der entstehenden Körper wird ein Anhydrid sein, der andere oder die beiden andern werden zur Classe der Ketone gehören und nur wenn in dem Pinakon an Stelle von 2 Kohlenwasserstoffresten 2H vorkommen, wird auch die Bildung von Aldehyden möglich sein.

In der That liegen aus der neusten Zeit Versuche vor, welche diese Verallgemeinerungen zu bestätigen scheinen: Thörner (diese Berichte IX, 482) hat bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure

auf eine alkoholische Lösung von Tolyphenylketon direct 2 Pinakoline erhalten, welche sich wahrscheinlich aus dem zunächst entstandenen Pinakon durch die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks gebildet haben. Allerdings fehlt bei diesem Versuch der einheitliche Ausgangspunkt, das Pinakon, doch darf den obigen Erfahrungen zufolge wohl kaum eine andere Interpretation zulässig erscheinen.

Auch in der älteren Litteratur finden sich hier und da Andeutungen, aus denen man schliessen kann, dass die sogenannte Pinakolinreaction nicht so einfach verläuft, wie bisher angenommen wurde, wenn auch nirgends ein directer Hinweis verliegt, dass zwei Verbindungen entstanden sind. Möglicher Weise hat sich bei den Reactionen in der Fettreihe das entstandene Anhydrid dadurch der Beobachtung entzogen, dass es mit der Schwefelsäure verbunden resp. in ihr gelöst blieb und in der aromatischen Reihe ist die Pinakolinreaction überhaupt noch wenig studirt worden.

Ich habe jetzt eine Reihe von Versuchen begonnen, die diese Fragen hoffentlich aufklären werden, namentlich sollen die Pinakone mit verschiedenen Seitenketten einer Prüfung unterzogen werden, da sich bei diesen etwaige Gesetzmässigkeiten am leichtesten werden constatiren lassen. Auch die Einwirkung des Chlorzinks kommt bei diesen Versuchen in Betracht, da, wie ich vorhin erörtert habe, das Desoxybenzoin ungewungen als Pinakolin erscheint, und dann natürlich der Einwirkung von Chlorzink auf vorher entstandenes Hydrobenzoin seine Entstehung verdankt.

477. C. Liebermann und M. Waldstein: Emodin aus *Rhamnus frangula* Rinde.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, die Frangulinsäure, welche Faust zuerst aus der Rinde von *Rhamnus frangula* isolirt und als Anthracenderivat erkannt hat, näher mit den übrigen Isomeren des Alizarins zu vergleichen, bedienten wir uns einer Substanz, welche Herr Dr. Merck in Darmstadt zu diesem Zwecke aus einer grösseren Menge Frangulariude für uns extrahirt hatte. Zur Darstellung war die Rinde mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht und durch Salzsäure gefällt worden. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag war mit kochendem absoluten Alkohol aufgenommen und wiederholt aus diesem Lösungsmittel krystallisirt worden. Die Methode unterscheidet sich im Ganzen nur dadurch von der, welche Faust angiebt, dass dieser vor dem Umkrystallisiren noch eine Reinigung durch das Bleisalz eintreten lässt.

Die Merck'sche Substanz, welche ein rothes, unter der Lupe in kleinen Nadelchen erscheinendes, Pulver darstellte, enthielt noch geringe Mengen eines Glycosid beigemischt, wie sich durch Kochen von 5—10 Gr. der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, nach Abstumpfen des Filtrats, mittelst der Trommer'schen Probe zeigen liess. Diese Mengen waren jedoch zu gering, um die Zuckerart in Substanz darstellen und bestimmen zu können.

Die Hauptmenge der Substanz liess sich nach vorhergehendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Eisessig rein erhalten. Aus letzterem Mittel erschien sie in schönen orangen, seidenglänzenden Nadeln, welche Essigsäure und Wasser enthalten, und unter Verlust derselben beim Trocknen auf 140° matt werden. In ihren Eigenschaften glich sie fast durchweg Faust's Frangulinsäure, nur dass neben den Nadeln nie die gleichzeitig von Faust wahrgenommenen Tafeln beobachtet wurden.

Faust stellt für die lufttrockene Frangulinsäure die Formel $C_{14}H_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ auf, und giebt an, dass 1 Mol. H_2O bis 120° entweiche. Das letzte halbe Molekül sei aber erst bei 180° austreibbar. Daher gab ihm nur eine oberhalb dieser Temperatur getrocknete Probe zu den für ein Dioxyanthrachinon berechneten (70,0 pCt. C und 3,3 pCt. H) stimmende Zahlen, während die niedriger getrockneten Proben im Mittel von 5 Analysen 67,3 pCt. C und 4,0 pCt. H zeigten.

Unsere Analyse der aus der Frangularinde stammenden wie oben gereinigten Verbindung ergaben nun stets den letzteren sehr nahe Zahlen (Anal. I, II), ohne dass wir selbst durch Trocknen bis 190°, wobei die Substanz durch Sublimation einen geringen Gewichtsverlust erleidet und unansehnlich wird, ein anderes Resultat erreicht hätten (Anal. III, IV). Um jeden Wassergehalt auszuschliessen wurde unter Aufopferung einer ansehnlichen Menge Substanz die Verbindung sublimirt, das Sublimat aus absolutem Alkohol krystallisirt und bei 150° getrocknet. Wir erhielten auch hierbei dieselben Zahlen (Anal. V).

Gefunden					Berechnet
I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{14}H_2O_4$
C. 67.0	67.4	66.7	67.2	67.1 pCt.	66.7 pCt.
H. 4.3	3.9	3.9	4.1	3.7 "	3.7 "

Unsere Resultate stimmen zu der Formel $C_{14}H_2O_4$ des Emodins, der Kohlenstoff ist jedoch um ein Geringes (0,4 pCt. im Durchschnitt) zu hoch gefunden worden.

Die Acetylverbindung unserer Substanz, wenigstens die ganz acetylirte, bildet sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als mit Chloracetyl nur schwierig. Am besten erhitzt man mit Essigsäureanhydrid auf 180°. Zur Reinigung zieht man so lange mit verdünntem Alkali aus, als dieses noch bei einigem Stehen mit der Substanz gefärbt wird.

Man erhält dann die Substanz beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei $c. 193^{\circ}$ schmelzen und bei 115° getrocknet, die, der Formel



entsprechenden Zahlen gaben (Gef. 63,6 pCt. C und 4,2 pCt. H; ber. 63,9 pCt. C und 4,0 pCt. H).

Weder in ihren äusseren Eigenschaften noch in der Zusammensetzung stimmt diese Substanz mit der von Faust erhaltenen Acetylverbindung überein.¹⁾

Unterdessen hatte eine Untersuchung des durch Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoffs ergeben, dass er sich nicht ganz wie Anthracen, aber genau wie das aus Emodin und Chrysophansäure erhaltene Gemisch von Anthracen und Methylantracen verhielt. Alle dort²⁾ angeführten Beobachtungen wurden auch hier gemacht, und durch Oxydation eine, wenn auch geringe Menge Anthrachinoncarbon-säure erhalten, welche das Vorhandensein von Methylantracen unzweifelhaft nachwies. Auch die Schmelzpunktsbeobachtung von Faust ($195-200^{\circ}$) stimmt gut zu Methylantracen. Da auch die vorher angeführten Analysen zur Zusammensetzung des Emodins und des Acetylemodins führen, so wurde ein genauer directer Vergleich der aus Frangularinde stammenden Verbindung mit Emodin nöthig.

Dieser hat die Identität beider Verbindungen ergeben. Die Löslichkeit und die Art der Krystallisation, die Lösungsfarbe in Alkalien sind gleich. Baryt- und Kalkwasser geben rothe Fällungen, die sich beim Kochen mit Wasser etwas mit rother Farbe auflösen. Von Alaunlösung werden beide nur wenig mit gelber Farbe aufgenommen, Ammoniak bewirkt in dieser Lösung eine rothe Fällung. Beim Eindampfen mit Salpetersäure geben beide gelbe, in Wasser mit rother Farbe lösliche Nitroverbindungen. Die aus Eisessig krystallisirten Nadeln von Emodin sowie die unserer neuen Verbindung blieben neben einander bei 100° glänzend und wurden gleichzeitig bei 140° matt. Die hochgetrockneten ganz reinen Verbindungen schmolzen gleichzeitig bei 257° . Die Acetylverbindungen schmelzen mit Berücksichtigung der früheren Angaben des Einen von uns ebenfalls fast gleich.

Wir halten daher durch unsere Versuche das Vorkommen von Emodin in der Frangularinde für erwiesen. Dadurch wird es möglich, diese bisher nur in der Rhabarberwurzel beobachtete äusserst kostbare Substanz in grösserer Menge zu erhalten. Denn obwohl auch die Faulbaumrinde nur sehr wenig, nach Herrn Mercks gefälligen Angaben 0,2 pCt., Emodin enthält, so lässt es sich hier doch auf bequeme Weise und aus billigem Material extrahiren.

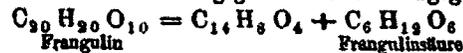
¹⁾ Uebrigens hat Faust verkannt, seine Acetylverbindungen durch Ausziehen mit Alkali zu reinigen, was durchaus nothwendig ist.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 972.

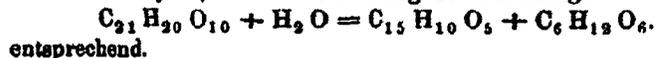
Was nun Faust's Frangulinsäure anbetrifft, so ist sie wahrscheinlich namentlich nach ihrer Acetylverbindung zu urtheilen, eine von der unseren wirklich verschiedene Substanz. Vielleicht ist sie nicht ein Bioxy- sondern ein Bioxymethyl-Anthrachinon und eine niedere Oxidationsstufe unseres Emodins. Es können möglicherweise wie beim Krapp Alizarin und Purpurin, so hier Frangulinsäure und Emodin gemeinsam vorkommen und sich gegenseitig vertreten. Wir werden deshalb in den Mutterlaugen unserer Substanz noch weiter nach Frangulinsäure suchen. Bisher fanden wir in den eisessig-Mutterlaugen kleine Mengen eines harzigen, in alkoholischer Lösung fluorescirenden, einen charakteristischen Absorptionstreifen zeigenden Körpers, der auch unserer Rohsubstanz ihren eigenthümlichen Geruch verleiht.

Die für unsere Versuche benutzte Rinde war schon ziemlich alt, eine beim Lageru vorangegangene allmälige Oxydation einer weniger sauerstoffhaltigen Verbindung wäre nicht undenkbar. Wir werden deshalb noch andere Faulbaumrinden untersuchen.

Auch das ursprüngliche Glycosid der Rinde des Frangulins fordert eine neue Untersuchung. Die Formel, welche Faust¹⁾ dafür aufstellt, ist falsch, wie aus der von ihm gegebenen Zersetzungsgleichung:



hervorgeht, da die Spaltung offenbar nicht ohne Wasserzutritt erfolgt. Wahrscheinlich ist sie $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (Ber. 58,3 pCt. C, 4,6 pCt. H; Gef. Casselmann [Ann. 104, 77] 57,2 pCt. C, 4,9 pCt. H im Mittel mehrerer Analysen, und die Zersetzung der Gleichung:



Berlin, Org. Laborat. d. Gewerbeakademie.

478. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

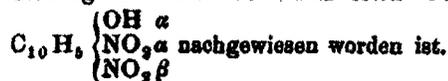
In einer früheren Arbeit habe ich nachgewiesen, dass die beiden Sauerstoffatome des Naphtochinons die α -Stellung einnehmen. Dadurch

ist auch für das Oxynaphtochinon die Stellung C_{10}H_8 $\left\{ \begin{array}{l} \text{O } \alpha \\ \text{O } \alpha \\ \text{OH } \beta \end{array} \right.$ bekannt.

Denn da diese Verbindung, wie aus ihrer Oxydation zu Phtalsäure geschlossen werden muss, alle Substituenten in einem Benzolkern enthält, so bleibt nach Besetzung der zwei nur vorhandenen α -Stellungen

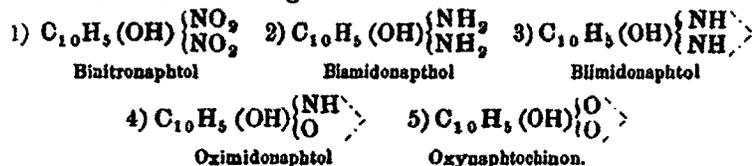
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 165. 231.

durch die Chinongruppe für das Hydroxyl nur die β -Stellung übrig. Dies stimmt auch mit der Darstellung des Oxynaphtochinons aus Binitronaphtol (durch Biamidonaphtol etc.), indem für dieses die Stellung der drei in einem Kern befindlichen Substituenten als

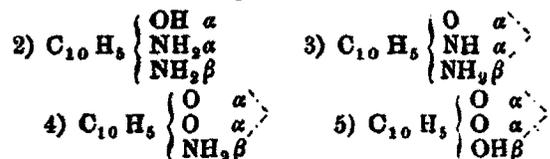


Da in dem letztgenannten Ausgangsprodukt, welches durch glatte Austausche das Oxynaphtochinon liefert, ein OH und ein NO_2 die beiden α -Stellungen einnehmen, so ergibt sich, dass durch Austausch dieser beiden Gruppen die Chinongruppe des Endprodukts zu Stande gekommen sein muss. Dieser Fall ist übrigens ganz analog der Bildung von Naphtochinon selbst aus Mononitronaphtol durch Amidonaphtol.

Graebe und Ludwig¹⁾, welche eine Untersuchung der Zwischenprodukte vom Binitronaphtol zum Oxynaphtochinon veröffentlicht haben, fassten die Reaktionen insofern etwas anders auf, als sie die Chinongruppe durch Austausche der Nitrogruppen entstanden annahmen, wie aus ihren Formeln hervorgeht:



Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte damals nicht in Zweifel gezogen werden, weil es an einschlägigem Material für Stellungs-Betrachtungen fehlte. Will man, was mir nach dem Erörterten nöthig scheint, diese heut mit zu Grunde legen, so ergeben sich folgende Formeln derselben Verbindungen:



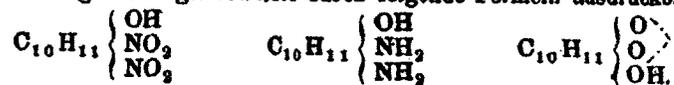
welche mit den von Graebe und Ludwig beobachteten Thatsachen fast gleich gut stimmen. Nur die Verbindung 4) hat, indem sie sich in concentrirtem Kali in der Kälte löst und mit Säuren keine Verbindungen einzugehen scheint (conc. Schwefelsäure wandelt sie übrigens schon in der Kälte, Salzsäure beim Erwärmen in Oxynaphtochinon um) anscheinend mehr den ihr nach der Graebe-Ludwig'schen als nach meiner Formel zukommenden Charakter. Die Abweichung von dem meiner Formel nach zu erwartenden Verhalten ist jedoch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 154, 318.

vorläufig nicht so gross, dass sie nicht zu deuten wäre, und die Akten über diese Verbindung sind noch nicht geschlossen.

Ich würde diese Auffassungsweise der angeführten Verbindungen ohne Beibringen neuer Thatsachen vor der Hand hier nicht zur Sprache gebracht haben, wäre ich nicht der Ansicht, dass eine gleiche Auffassungsweise wie die in der Naphtalinreihe durch eigene Arbeiten mir aufgezwungene sich für die Umwandlung des Oxythymochinons aus Binitrothymol geltend machen lässt, und hätte nicht Ladenburg in seiner Broschüre über „die Theorie der aromatischen Verbindungen“ auf eine abweichende Anschauung dieses Vorgangs den Beweis begründet, dass je zwei Wasserstoffatome des Benzols den übrigen vier gegenüber gleichwerthig seien. Dieser Beweis wird, sobald eine andere als die ihm zu Grunde liegende Anschauung auch nur mit gleichem Recht aufgestellt werden kann, ganz unsicher.

Nach meiner Ansicht ist, da Binitrothymol durch Biamidothymol und dann durch allerdings noch unbekanntes Zwischenstufen in Oxythymochinon übergeht, der Fall ganz dem Uebergang von Binitronaphtol in Oxynaphtochinon entsprechend und deshalb wenigstens bis zur Führung des Gegenbeweises durch folgende Formeln ausdrückbar:

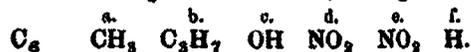


Die Chinongruppe wäre nach mir auch hier durch successive Austausche einer OH- und einer NO₂-Gruppe des Ausgangsprodukts entstanden.

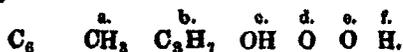
Ladenburg stützt seinen Beweis von der Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffatome des Benzols den vier anderen gegenüber darauf, dass aus Thymol auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich durch Thymochinon Bromthymochinon einer- und durch Binitrothymol, Biamidothymol andererseits dasselbe Oxythymochinon entsteht. Heissen, so argumentirt er, die sechs Wasserstoffatome des Benzols a, b, c, d, e, f und befinden sich die CH₃-, C₃H₇-, OH-Gruppen des Thymols in resp. a, b und c, so kann der bei der Oxydation von Thymol zu Thymochinon für H eintretende Sauerstoff nur noch eins der in d, e oder f befindlichen Wasserstoffatome ersetzen. Nimmt man an, dieser Sauerstoff trete beliebig in d ein, so bleibt für den Uebergang von Thymochinon in Bromthymochinon nur noch H in e oder f zum Austausch gegen Brom übrig. Tritt Letzteres beliebig nach e, und wird es hier später durch Hydroxyl vertauscht, so ergeben sich für diese Verbindungen die folgenden Ausdrücke:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	
1) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	OH	H	H	H	Thymol
2) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	H	H	Thymochinon
3) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	Br	H	Bromthymochinon
4) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	OH	H	Oxythymochinon.

Bei der Bildung von Binitrothymol aus Thymol andererseits bleiben für den Eintritt der beiden Nitrogruppen nur die Stellungen d, e oder f. Werden beliebig d und e besetzt, so folgt für Binitrothymol:

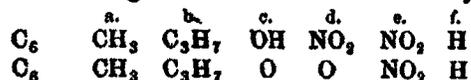


Indem Ladenburg nun annimmt, dass bei der weiteren Umwandlung dieser Verbindung die beiden Nitrogruppen zur Chinongruppe werden, gelangt er zu folgender Constitution für das hier entstehende Oxythymochinon:



Verglichen mit dem aus Bromthymochinon entstandenen in 4) würde also das letztere Oxythymochinon eine Vertauschung der Substituenten in c und e zeigen und wenn die aus beiden Reaktionen entstandenen Oxythymochinone identisch sind, so sind die Stellungen c und e allerdings unter sich und dem ganzen übrigen Complex gegenüber gleichwerthig.

Ich will hier nicht untersuchen, ob bei der geringen Kenntniss der einschlägigen Thymolderivate die Identität der beiden Oxythymochinone soweit gesichert ist, wie es die Grundlage eines solchen Beweises erfordert. Denn wenn meine oben auseinandergesetzte Anschauung, dass nicht die beiden Nitro-, sondern eine OH- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols die Chinongruppe je liefern, richtig ist, so liegt hier überhaupt das Material zu der beabsichtigten Beweisführung nicht vor. Es geht nämlich dann das Binitrothymol



in das Thymochinon 4) über, welches mit dem aus Bromthymochinon deshalb identisch sein muss, weil die Besetzung aller Stellen genau gleich ist.

Es kam mir hier namentlich darauf an, einen meiner Ansicht nach gewagten Beweis als solchen zu kennzeichnen, seine schärfere Begründung zu veranlassen oder ihn aus der Literatur zu beseitigen. Ich gebe deshalb gern zu, dass die eingangs von mir über die Naphthalinderivate gezogenen Schlüsse noch insofern angreifbar sind, als sie mit der Naphtalinhypothese zusammenhängen.

Uebrigens wird sich vielleicht der directe experimentelle Beweis liefern lassen, ob die Hydroxyl- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols es sind, welche sich zur Chinongruppe umbilden. Wenn es gelingt, ein mit dem Binitrothymol in Zusammenhang stehendes Mononitrothymol darzustellen, welches durch Amidothymol Thymochinon liefert, so ist meine Behauptung bewiesen.

Herr Dr. Benzinger ist in meinem Laboratorium mit der Aufsuchung dieser Reaktionen beschäftigt.

Berlin, Org.-Laborat. d. Gewerbe-Akademie.

479. G. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der Sulfoparabrombenzoesäure.

(Eingegangen am 28. November.)

In einer vorläufigen Mittheilung habe ich die Bildung verschiedener Produkte angezeigt, welche bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das Monochlorid der Sulfoparabrombenzoesäure entstehen. Die Untersuchung der Reactionsprodukte nöthigte mich zu einem eingehenderen Studium des verwendeten Chlorides und ist mir in der That gelungen. Die Hauptmasse des Rohchlorides ist ein bei 176° schmelzender Körper. Derselben ist in kleiner Menge eine andere Substanz beigemengt, welche für sich nicht rein erhalten werden konnte, deren Abkömmlinge indessen die Auffassung, sie sei ein zweites, isomeres Monochlorid, wohl berechtigt erscheinen lassen. Dieser Schluss erhielt weitere Bekräftigung durch die übereinstimmenden Ergebnisse der Analysen des derivirenden Amidammoniumsalzes und der Amidsäure mit den Forderungen der Theorie.

Die Einwirkung des Zinkstaubes auf die Chloride der Sulfoparabrombenzoesäure ist ein Gemenge verschiedener Processen. Der eine derselben bewirkt die Reduction der reactionsfähigen Seitenketten, der andere verläuft sachlich gleich, nur mit der Aenderung, dass die Reduction im Stamme erfolgt; es wird Brom eliminirt. Die durch letztere Reaction erzielten Produkte verhüllen und trüben die Ergebnisse der verhältnissmässig glatten ersteren. Da die Elimination des Broms indessen nur sehr langsam verläuft, so gelingt es die Körper in reinem Zustande zu erhalten. Von wesentlichem Einfluss auf die Resultate des Processes ist demnach seine Dauer. Ein ferner beeinflussender Umstand liegt darin, ob man die alkoholische Lösung des Chlorides zum Zinkstaub bringt oder ob man die Chloride allmählich zu mit Alkohol übergossenem Zinkstaub trägt. Zu meinen Versuchen verwendete ich immer das Gemenge der Chloride.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Zinksalze, welche nach Unterbrechung der Reaction dem Zinkstaube beigemengt waren, sowie auf die in Alkohol löslichen Körper. Es ist mir gelungen folgende Substanzen als Produkte der Reaction zu gewinnen und ihre Trennung zu bewerkstelligen: Sulfibrombenzoesäure, Brombenzaldehydsulfonsäure, Sulfhydrobrombenzoesäure und Sulfhydrobrombenzaldehyd. Ferner konnten regenerirte Sulfoparabrombenzoesäure, sowie, in einem Prozesse, ein öliger Körper abgeschieden werden. Die Eigenschaften des letzteren liessen eine Untersuchung nicht rathlich erscheinen. Die ziemlich complicirte Trennung setzte mich indessen in den Stand ein Verfahren zur Gewinnung der einzelnen Körper zu erschliessen, welches mit dem von Otto (S. 1584) viel Uebereinstimmendes hat.

Trägt man Zinkstaub in kleinen Antheilen zu dem sich in Alkohol eben lösenden Gemenge der Chloride und erwärmt nach einiger Zeit nur so lange am Rückflusskühler, bis der zuerst entsandene graue Brei sich zum Theil gelöst hat, was schnell erfolgt und filtrirt, so enthält die alkoholische Lösung neben Chlorzink die Zinksalze der Sulfbrombenzoesäure und der Brombenzaldehydosulfinsäure. Kocht man längere Zeit am Rückflusskühler, so geht die Reaction weiter und es werden die Sulhydratabkömmlinge der Parabrombenzoesäure und des Parabrombenzaldehyds gebildet.

Sulfiparabrombenzoesäure. Die Säure wird durch Zersetzen ihres Bariumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. Sie krystallisirt in kleinen, spröden, farblosen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösen. Man erhält sie am schönsten, wenn man der wässrigen Lösung etwas Salzsäure oder Schwefelsäure beifügt. Sie bildet alsdann halbzöllige, ziemlich dicke, ausserordentlich spröde, wasserfreie Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung und Schwärzung. Dabei entweichen geringe Mengen Parabrombenzoesäure. Die Art des Erhitzens ist von Einfluss auf diese Zersetzung. Erhitzt man die Säure rasch, so erfolgt dieselbe erst bei 245 — 248°, hält man die Temperatur andauernd auf 238 — 239°, so schmilzt die Säure allmählich aber gleichfalls zersetzt. Sie ist zweibasisch.

Das neutrale Bariumsalz löst sich in warmem und kaltem Wasser sehr leicht. Aus der stark eingedampften, wässrigen Lösung krystallisirt es in kleinen, wasserfreien Nadeln. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.3508 Gr. Bariumsalz lieferten 0.2037 Ba SO₄ entspr. 34.19 pCt. Ba.

Die Formel $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_3 \\ CO_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} SO_3 \\ CO_2 \end{matrix}} \right\} Ba$ verlangt 34.25 pCt. Ba.

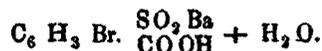
Versetzt man die heisse, verdünnte Lösung des neutralen Bariumsalzes mit einer kleinen Menge Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit klar. Nach einiger Zeit erfolgt die Abscheidung langer Nadeln, welche sich um ein gemeinsames Centrum gruppiren. Der Körper erwies sich als das saure Bariumsalz.

0.38 Gr. verloren bei 150° 0.0182 Gr. H₂O = 4.79 pCt. H₂O.
0.36 Gr. lufttrocknes Salz lieferten 0.1205 Ba SO₄ entspr. 19.50 Ba.

Die Elementaranalyse dieses Salzes ergab:

0.2716 Gr. Substanz lieferten 0.2367 Gr. CO₂
= 23.76 pCt. C und O 0.590 Gr. H₂O = 2.04 pCt. H.

Aus diesen Daten berechnet sich für das lufttrockne Salz die Formel



Diese verlangt: 4.88 pCt. H₂O, C = 23.96 pCt., H = 1.71 pCt., Ba = 19.54 pCt.

Das neutrale Kalksalz ist in kaltem und warmem Wasser so leicht löslich, dass es nicht in zur Analyse geeignetem Zustande gewonnen werden konnte. Bei Zusatz von Salzsäure zur heissen, wässrigen, verdünnten Lösung des Körpers scheiden sich nach wenig Augenblicken lange Nadeln des sauren Kalksalzes aus.

0.3772 Gr. Subst. verloren bei 150° 0.0779 Gr. $H_2O = 20.64$ pCt. H_2O ,
0.1936 Gr. trocknes Salz lieferten 0.456 Gr. $CaSO_4 = 6.93$ pCt. Ca.

Die Formel $C_6H_5Br \begin{matrix} SO_2 \\ COOH \end{matrix} Ca + 4 H_2O$ verlangt 20.22 pCt. H_2O und 7.04 pCt. Ca.

Die Bildung der Sulfbrombenzoesäure beweist, dass das bei 176° schmelzende Monochlorid die Zusammensetzung $C_6H_5Br \begin{matrix} SO_2 \\ COOH \end{matrix} Cl$ besitzt. —

Brombenzaldehydsulfonsäure. Entsteht in sehr untergeordneter Menge neben der vorhin beschriebenen Säure. Ihr Zinksalz ist ebenfalls in Alkohol löslich. Die Säure schmilzt in siedendem Wasser, so lange sie nicht vollkommen rein ist. Sie scheint in geringem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, wenigstens beobachtet man einen eigenthümlichen, entfernt an Bittermandelöl erinnernden Geruch. Man erhält sie am leichtesten in völlig reinem Zustand, wenn man zur heissen, etwas verdünnten Lösung des reinen Natronsalzes etwas Salzsäure fügt. Sie bildet alsdann vollkommen farblose, sehr lange, breite Spiesse, welche constant und momentan bei 131° schmolzen. Von einer warmen, concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron wird die Säure leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange Nadeln eines Doppelsalzes aus, welches bei 78° schmilzt.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0.1884 Gr. Substanz ergaben 0.2318 Gr. $CO_2 = 33.55$ pCt. C und
0.0395 Gr. $H_2O = 2.33$ pCt. H.

Die Formel $C_6H_5Br \begin{matrix} SO_2 \\ COH \end{matrix} H$ verlangt 33.72 pCt. C. u. 2.01 pCt. H.

Das neutrale Bariumsalz krystallisirt in grossen, prachtvollen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich. Bringt man die Krystalle zum Trocknen auf Papier, so werden sie sehr schnell matt und undurchsichtig, ohne jedoch Wasser zu verlieren. Nach circa $\frac{1}{2}$ Stunden sind sie zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Diese Erscheinung kann man momentan in folgender Weise hervorrufen. Man packt einen klaren Krystall mit einer Pincette und ritzt ihn leise quer der Längsrichtung. Sofort wird der Krystall durch die ganze Masse weiss und zerspringt zu einem Pulver.

0.6934 Gr. Salz verloren bei 145° 0.0874 Gr. $H_2O = 12.62$ pCt. H_2O ,
0.2435 Gr. getrocknet. Salz lieferten 0.894 Gr. $BaSO_4 = 31.56$ pCt. Ba.

Die Formel $C_6H_5Br \begin{matrix} SO_2 \text{ ba} \\ CO H \end{matrix} + 2\frac{1}{2} H_2O$ verlangt 12.44 pCt. H_2O und 21.64 pCt. Ba.

Die Bildung der Brombenzaldehydsulfonsäure findet ihre Erklärung nur durch die Annahme der Existenz des von mir lange umsonst gesuchten Dichlorides $C_6H_5Br \begin{matrix} SO_2 Cl \\ CO Cl \end{matrix}$, welches mir entweder früher entgangen sein muss oder bei den damaligen Darstellungen wirklich nicht entstanden ist. Ich habe leider das zu diesen Versuchen verwendete Chlorid nicht untersucht, kann aber auch beim Uebersehen der von mir früher beobachteten Thatsachen nicht die Annahme wagen, das zweite isomere Monochlorid wäre etwa nur stark verunreinigtes Dichlorid gewesen. Zur sichern Entscheidung dieser Frage fehlt mir das Material und muss ich es mir mit dem sichern Nachweis genügen lassen, dass in der Muttersubstanz der Brombenzaldehydsulfonsäure mindestens ein Chloratom in der Carboxylgruppe steht. —

Hydrosulfbrombenzaldehyd und Hydrosulfbrombenzoesäure. Diese Körper entstehen gleichzeitig mit den oben beschriebenen aber in um so grösserer Menge, je länger die Dauer der Reaction. Sie bilden in Alkohol und Wasser vollkommen unlösliche Zinksalze, bleiben demnach dem Zinkstaube beigement. Sie werden durch Behandeln desselben mit Salzsäure und Aufnahme in Aether gewonnen. Das Gemenge dieser selbst in heissem Wasser nur in sehr geringem Grade löslichen Körper bildete die von mir S. 803 beschriebene Substanz. Die Reinigung und Trennung dieser Materien war eine äusserst mühsame Operation, welche noch besonders in Folge der leichten Veränderlichkeit des Materials erschwert wurde. Am leichtesten bewirkt man die Trennung der Säuren durch Behandeln der verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium. Es bildet sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist. In kochendem Wasser löst er sich in nur geringem Grade. In dem Waschwasser bleibt das Bariumsalz eines andern organischen Körpers, welcher durch Ausfällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Unterlässt man letztere Operation so bleibt der Niederschlag barythaltig.

Das gefällte Bariumsalz kann unter keinen Umständen krystallisiert erhalten werden. Lässt man seine siedend heisse, wässrige Lösung erkalten, so fällt es ebenfalls nur in Flocken oder Krusten aus. Wiederholt mit Wasser behandeltes Salz lieferte bei der Analyse 6.15 pCt. H_2O , welche beim Erhitzen von 110—150° entweichen. Bei 100° getrocknetes Salz lieferte 22.15 pCt. Ba. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Suspension des Salzes in viel kochendem Wasser gewinnt man die Säure in Form weicher, zusammengeballter

Klumpen, welche beim Abgiessen der Flüssigkeit sofort erhärten und zerfallen. Diese Substanz wurde andauernd mit warmem Wasser ausgewaschen, ein Theil in etwas Ammoniak gelöst und von Neuem das Barytsalz bereitet. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 22.29 pCt. Ba. Der Rest der Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper schied sich in Form von harten, krystallinischen Krusten aus, welche abgewaschen und nach dem Trocknen wieder aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Hierbei machte ich die eigenthümliche Beobachtung, dass sich jetzt ein Theil der Substanz nicht mehr lösen wollte, eine Erscheinung, welche sich bei jedem weiteren Umkrystallisiren wiederholte und eine Zersetzung andeutete. Der ungelöst bleibende Theil löst sich auch nur schwer in Aether. Aus wiederholt umkrystallisirter Substanz wurde in der beschriebenen Weise das Bariumsalz dargestellt, dieses bei 100° getrocknet und 22.40 pCt. Ba gefunden. Erst später beobachtete ich die Löslichkeit der Säure in saurem schwefligsaurem Natron. Aus dieser Verbindung abgeschiedene Säure lieferte beim Umwandeln in das Bariumsalz nach dem Trocknen bei 100°, 22.56 pCt. Ba.

In ganz entsprechender Weise habe ich jeweilig das Kalksalz bereitet, dieses bei 120° getrocknet und analysirt. Ich fand 7.99 pCt. Ca. 7.88 pCt. Ca und 8.13 pCt. Ca.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

Nur mit Wasser behandelt: C = 38.29 pCt. und 2.19 pCt. H.

Wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt: C = 38.76 pCt. und 2.64 pCt. H.

Die Brom- und Schwefelbestimmungen dürfen nicht nach Carius gemacht werden, denn ich habe bei verschiedenen Operationen mit demselben Material ganz verschiedene Werthe erhalten. Die Temperatur, Menge der angewendeten Säure, Zeitdauer der Einwirkung spielen mächtige Factoren. Den Bromgehalt fand ich beim Glühen der Substanz mit gebranntem Marmor im Mittel zu 36.60 pCt. Die Schwefelbestimmung konnte ich in folgender Weise ausführen. In ein Gemenge von schmelzendem Aetzkali und kohlensaurem Kali trägt man successive ein Gemisch der Substanz mit kohlensaurem Kali und fügt erst, nachdem das Ganze zusammengesmolzen ist, vorsichtig eine Mischung von kohlensaurem Kalium und Salpeter zu. Ich erhielt 15.31 pCt. S.

Die ammoniakalische Lösung des Körpers, die Lösungen seiner Baryt- und Kalksalze geben mit Quecksilberchlorid einen in Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die Substanz zersetzt sich bei 240°.

Die Analysen des Körpers und seine Eigenschaften (mit Ausnahme des hohen Zersetzungspunktes) stimmen am besten mit der Formel $C_6 H_3 Br \begin{matrix} S H \\ CO H \end{matrix}$. Diese verlangt 38.71 pCt. C., 2.3 pCt. H, 36.66

pCt. Br und 14.74 pCt. S. Den Formeln $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} ba \\ H \end{smallmatrix}$ + H_2O und $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} ca \\ H \end{smallmatrix}$ entsprechen resp. die Werthe 5.95 pCt. H_2O , 23.61 pCt. Ba und 8.47 pCt. Ca.

Ich glaube indessen kaum den Körper absolut rein in Händen gehabt zu haben.

Aus den Mutterlaugen des Bariumsalses vorstehend beschriebenen Körpers konnte auf schon früher erwähnte Weise eine Säure gewonnen werden. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, schwerer in siedendem Eisessig, fast nicht in Wasser. Die Säure schmilzt bei 229 bis 230° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei wenig niedriger Temperatur zu einer gelblichen Masse erstarrt. Das Schmelzen erfolgt momentan. Die mit Ammoniak erzielte neutrale Lösung der Säure, die Lösung des neutralen Bariumsalses geben mit Quecksilberchlorid in Wasser vollkommen unlösliche Niederschläge. Das getrocknete, leicht lösliche Barytsalz enthält 37.38 pCt. Ba.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$C = 35.57$ pCt., $H = 2.31$ pCt. Der Formel $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}$ entsprechen die Werthe 36.05 pCt. C und 2.14 pCt. H. Das Bariumsals dieser Säure verlangte 37.23 pCt. Ba.

Die mitgetheilten Resultate erscheinen mir als genügender Beweis für die Sulhydratnatur der beregten Körper.

Regenerirte Sulfoparabrombenzoesäure. Diese Säure krystallisirte in langen, prismatischen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser. Ihr Bariumsals lieferte bei 150° getrocknet und analysirt 32.88 pCt. Ba. Die Theorie verlangt 32.81 pCt. Ba.

Auch Natriumamalgam habe ich auf die Chloride einwirken lassen und zwar sowohl in alkoholischer als auch wässriger Lösung. Im ersteren Falle konnte ich von analysirbaren Produkten nur das saure sulfoparabrombenzoesäure Natrium aufgreifen. Gef. 9.85 pCt. H_2O und 7.44 pCt. Na. Der Formel $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} SO_3Na \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Na \\ OH \end{smallmatrix} = 2H_2O$ entsprechen 10.62 pCt. H_2O und 7.59 pCt. Na. Bei der Untersuchung der wässrigen Lösung konnten verschiedene Körper isolirt werden, so Benzoesäure, zwei Substanzen von mercaptanartigem Charakter, deren Eigenschaften indessen eine Untersuchung nicht anriethen. Ein mit $BaCl_2$ erzielter Niederschlag lieferte getrocknet: 29.52 pCt. Ba. Salpetersäure oxydirt und nitriert diese Körper. Ein saures, unreines Natriumsals enthielt 9.02 pCt. Na.

Ich sehe mich hiermit genöthigt, das Studium dieser zu kostbaren Substanzen abzubrechen.

Bonn, 25. November 1876.

480. B. Aronheim: Das Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger.
(Aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)
(Eingegangen am 1. December.)

III. Mittheilung.

Nachdem es sich gezeigt hatte ¹⁾, dass die Anwesenheit des Molybdänpentachlorids auf die Einführung des Chlors in den Benzolkern aromatischer Kohlenwasserstoffe beschleunigend und regulirend einwirkt, schien es geboten, auch Repräsentanten verschiedener anderer Körpergruppen auf das Verhalten gegen Chlor und MoCl_5 zu prüfen.

Da wegen der grossen Verwandtschaft des Molybdäns zum Sauerstoff die Untersuchung in Bezug auf sauerstoffhaltende Substanzen keinen besonderen Erfolg versprach, so habe ich die Chlorirung von Sulfiden versucht.

Die Molybdänschwefelverbindungen werden bekanntlich durch Chlor wieder in MoCl_5 verwandelt, so dass sich hier ein continuirliches Wirken des Molybdäns voraussagen liess, was der Versuch bestätigte.

250 Grm. Schwefelkohlenstoff wurden in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte mit 3—4 Grm. MoCl_5 versetzt und mehrere Tage lang ein kräftiger Strom von trockenem Chlor hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich anfangs stark, später wurde durch künstliche Wärme die Einwirkung unterstützt. Nach drei Tagen trat auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Chlor unabsorbirt aus. Die Gewichtszunahme betrug circa 500 Grm. und blieb auch bei fortgesetztem Einleiten von Chlor ziemlich constant. Das Rohprodukt bildete eine schmutzigbraune Flüssigkeit, die den penetranten Geruch des Chlorschwefels zeigte und bei der Fractionirung in einen zwischen 60 und 80° siedenden Antheil und eine über 120° siedende Portion zerlegt wurde. Ersterer Antheil bildete ein farbloses Fluidum das nach dem Waschen mit Natronlauge (zur Zerstörung des Chlorschwefels) gleichzeitig nach Schwefelkohlenstoff und nach Chlorkohlenstoff roch und zu etwa $\frac{1}{3}$ aus jenem, zu $\frac{2}{3}$ aus diesem bestand. Bei weiterer Behandlung mit MoCl_5 und Chlor nahm dieses Gemisch noch weitere Mengen Chlor auf, die ganze Menge des darin enthaltenen Schwefelkohlenstoffs liess sich jedoch auf diesem Wege nicht entfernen.

Die über 120° siedende Portion lieferte nach einigen Destillationen reinen Chlorschwefel neben einer geringen Menge höher siedenden, nicht näher untersuchten gelben Oeles. Die Reaction war demnach wesentlich in dem Sinne der Gleichung $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ verlaufen.

Sie ist analog der von A. W. Hofmann ²⁾ vorgeschlagenen

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1400 und B. Aronheim und C. Dietrich ibid. 1401.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 115 (264).

Chlorirung des Schweflkohlenstoffs durch Antimonpentachlorid und Chlor, statt welcher sie zur Darstellung von CCl_4 angewandt werden kann. Gleich dieser Methode steht sie übrigens der Darstellung aus Chloroform im Sonnenlichte entschieden nach. Weitere Versuche wurden in der Absicht angestellt, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, resp. deren erste Chlorsubstitutionsprodukte in die höchst gechlorten überzuführen. Es wäre hierdurch ermöglicht worden, die interessanten Beobachtungen der Herren Krafft und Merz¹⁾, sowie die analogen Untersuchungen des Herren Ruoff²⁾ in weit bequemerer Weise zu verfolgen, als dies bei Anwendung von Chlorjod möglich war. Aber seltsamer Weise ergab sich, dass das MoCl_5 hier die Wirkung des Chlors in keiner Weise modificirt; so beim Isobutylchlorid und beim Chloroform, welches letzteres im zerstreuten Tageslichte selbst bei tagelangem Behandeln mit MoCl_5 nicht angegriffen wird.

Interessant ist diese Thatsache insofern, als dadurch die Chlorübertragung des MoCl_5 zunächst auf eine Chloraddition an ungesättigte (oder unter sich doppelt gebundene) Kohlenstoffatome zurückgeführt wird. Der Addition würde dann erst secundär unter Chlorwasserstoffabspaltung die Bildung von Substitutionsprodukten folgen.

Ein Analogon hierzu wäre das Verhalten des Antimonpentachlorids in vielen Fällen, unter denen besonders die Reaction auf Acetylen³⁾ hervorzuheben ist. Hier gelang es Berthelot und Jungfleisch die Doppelverbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{SbCl}_3$ zu isoliren, welche beim Erwärmen in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und SbCl_3 zerfällt.

Wo eine derartige Möglichkeit zur Addition dagegen fehlt, bleibt das MoCl_5 wirkungslos wie bei den Chloriden der gesättigten Radicale aus der Fettreihe und wie nach H. Beckurts und R. Otto bei dem Dichlorpropionnitril⁴⁾.

Das Molybdänchlorid eignet sich also zum Chlorüberträger für solche Fälle, in denen der Benzolkern chlorirt, die Seitenketten dagegen geschont werden sollen.

Tübingen, 21. November 1876.

481. B. Aronheim: Synthese des Tolybutylens.

(Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Nachdem es mir gelungen war⁵⁾, das Phenylbutylen auf synthetischem Wege aus Jodallyl und Benzylchlorid mit Natrium darzu-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1296.

²⁾ Inaugural Dissertat. Zürich 1876.

³⁾ Compt. rend. LXIX, 542.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 1594.

⁵⁾ Diese Ber. V, 1068 und Ann. Chem. Pharm. 171 (219).

stellen, ist es nach verschiedenen vergeblichen Versuchen), die Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette zu erweitern, mir jetzt endlich geglückt, das Tolybutylen auf ganz analoge Weise aus Meta-Xylylchlorid, Jodallyl und Natrium zu erhalten, nur muss in diesem Falle statt des Aethers ein höher siedendes Verdünnungsmittel angewandt werden, da die Reaction beim Siedepunkte des Aethers noch nicht eintritt. Man erwärmt die Mischung von 1 Mol. Jodallyl und 4 Atomen Natrium nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Toluol auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaction, die sodann durch Abkühlung gemässigt werden muss, da das Gemisch sich sonst heftig erhitzt. Gegen Ende erwärmt man wieder auf dem Wasserbade. Nach 6–8 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Man trennt nun durch Filtration die weingelbe Flüssigkeit von den Natriumrückständen, welche durch die Reactionswärme zu Kugeln verschmolzen sind und ausser Jod- und Chlornatrium noch im Innern metallisches Natrium enthalten. Bei der nun folgenden Fractionirung geht zunächst Toluol mit wenig Diallyl über (das meiste bei der Reaction gebildete Diallyl ging unverdichtet durch den Rückflusskühler ins Freie), sodann destillirte zwischen 180° und 210° ein farbloses Oel, dessen Geruch an den angenehm aromatischen des Phenylbutylens erinnert. In diesem Antheile war das Tolybutylen zu erwarten. Nach einigen Destillationen zeigte es auch bei 195° einen ziemlich constanten Siedepunkt, bildete ein wasserhelles, süsslich riechendes Liquidum und gab in der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{11}H_{14}$ stimmen.

I. Substanz = 0.2036; CO_2 = 0.6706; H_2O = 0.1830,

II. Substanz = 0.2389; CO_2 = 0.7857; H_2O = 0.2066,

III. Substanz = 0.0938; CO_2 = 0.3098; H_2O = 0.0789.

Daraus berechnen sich folgende Procente,

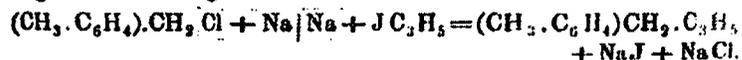
C = I. 89.83; II. 89.70; III. 90.67,

H = I. 9.98; II. 9.61; III. 9.35,

Summa = I. 99.81; II. 99.31; III. 99.42.

Die Formel $C_{11}H_{15}$ würde verlangen C = 90.42 und H = 9.58. Die Analyse I ist in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd von mir ausgeführt, II und III dagegen wurde mit Platinmoor von Hrn. Ferd. Kopper gültigst nach der von ihm beschriebenen Methode²⁾ ausgeführt.

Die höher siedenden Antheile bestehen grösstentheils aus Dixylyl Siedepunkt bei 300°. Die Reaction war also in der That nach der folgenden Gleichung verlaufen:



¹⁾ Diese Berichte VIII, 507.

²⁾ Diese Berichte IX, 1377.

Doch wurde durch Bildung von Diallyl und Dixylyl die Ausbeute dermassen verringert, dass nur 15 pCt. bis 20 pCt. der theoretischen Menge an gereinigtem Tolybutylen erzielt wurden. Das Tolybutylen vereinigt sich mit Brom ohne Entwicklung von HBr. Das Bromid ist ein farbloses bei -10° nicht erstarrendes Oel. Ueberhaupt gelang es nicht, ein krystallisirtes Derivat zu erhalten. Auch von der Darstellung des entsprechenden Methylnaphtalins, analog der Synthese der Naphtalins¹⁾, musste wegen der schlechten Ausbeute an Tolybutylen Abstand genommen werden.

Tübingen, 21. November 1876.

Correspondenzen.

482. Karl Heumann: Die Chemie auf der zu Hamburg abgehaltenen 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte²⁾.

(18—24. September 1876.)

Im prächtig geschmückten und bis zum letzten Platze gefüllten Saale des Sagebiel'schen Etablissements eröffnete Herr Senator Kirchenpaner als erster Geschäftsführer die 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Wenn auch der Redner, ebenso wie die ergangene Einladungsschrift, hinsichtlich eines vielfach geäusserten Wunsches hervorhob, dass im Interesse des wissenschaftlichen Zweckes der Versammlung die Festlichkeiten im Gegensatz zu früheren Jahren beschränkt worden wären, so zeigte doch die Erfahrung, dass es hiermit so ernst nicht gemeint war. Wie anders als durch eine Fülle der herrlichsten Feste konnte Hamburg seine Gäste ehren?

Wie früher und in der Natur der Sache liegend stellte die Medicin weitans das stärkste Contingent an Theilnehmern und Mitgliedern der Versammlung, und von den 19 Sectionen, in welche letztere zerfiel, bestanden 11 aus Medicinern. Ebenso wie die Gesammtfrequenz der diesjährigen Versammlung eine bedeutende war, erfreuten sich auch die Sitzungen der chemischen Section eines zahlreichen Besuchs, so dass das gewählte Zimmer kaum die Zuhörer zu fassen vermochte.

¹⁾ Diese Berichte VI, 67 und Ann. Chem. Pharm. 171 (288).

²⁾ Die viele Referate enthaltende, letzte Nummer des Tageblatts jener Versammlung wurde erst nach der Mitte des Novembers ausgegeben und so konnte auch der vorliegende Bericht nicht früher erscheinen. Einzelne Lücken in demselben mögen ihre Rechtfertigung darin finden, dass der Ref. erst nach Schluss der Sitzungen zur Berichterstattung veranlasst wurde.

Der Einführende, Herr F. Wibel begrüßte die Versammelten, welche hierauf als Präses für die erste Sectionssitzung Hr. v. Fehling und als Secretäre die Herren Pieper und Sandow erwählten.

In der ersten Sectionssitzung sprach zunächst Hr. L. Dossios aus Athen „Ueber die electrochemische Theorie.“ Wenn auch nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form, so habe diese Theorie doch immer noch einige Geltung, wie sich aus der bei den Chemikern üblichen Ausdrucksweise ergebe. Während die Einwirkung der Metalle auf Salze und das Verhalten der Halogene im Allgemeinen im Einklang mit der electrochemischen Theorie stehe, liessen sich kleine Abweichungen durch physikalische Ursachen erklären. Redner bemühte sich, die aus den Substitutionserscheinungen geschöpften Einwände zu widerlegen.

Das Vereinigungsbestreben könne nicht aus den chemischen Reactionen abgeleitet werden, da physikalische Kräfte mit ins Spiel kommen, und ebenso verhindern uns die secundären Quellen der Wärmetönung die bei den chemischen Reactionen auftretende Wärmemenge direct als Maass für das Vereinigungsbestreben anzusehen. Die Untersuchungen Thomsen's über die Acidität seien ganz in Uebereinstimmung mit der electrochemischen Theorie, welche daher noch immer als Ausdruck einer grossen Anzahl von Thatsachen angesehen werden kann.

An diesen Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Discussion. Der Vorsitzende betonte zunächst, dass die Bezeichnung „electrochemisch“ nicht mehr zulässig sei, da die Electricität als solche nicht die chemischen Prozesse bewirke, sondern letztere die Aenagerungen der chemischen Verwandtschaftskraft seien. Andere Redner schlossen sich dem an und von verschiedenen Seiten wurden Beispiele angeführt, welche die Austreibung einer sogen. starken Säure durch schwächere constatiren.

Die Anwendung der Silicododeciwolframsäure als Reagenz auf Alkaloide besprach Hr. R. Godeffroy aus Giessen. Bei vergleichenden Versuchen über Alkalien und Alkaloide fand der Vortragende, dass die Silicododeciwolframsäure ebenso wie mit Cäsium und Rubidium¹⁾ auch mit den Alkaloïden schwerlösliche Verbindungen bildet. Die Empfindlichkeit letzterer Reaction ist so gross, dass man mit jener Säure noch bei Anwesenheit von $\frac{1}{15000}$ Atropinchlorid, $\frac{1}{20000}$ Chininchlorid oder $\frac{1}{200000}$ Cinchoninchlorid eine deutliche Trübung erhält. Ob sich diese Fällung zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde, oder zu ihrer technischen Gewinnung oder zum gerichtlichen Nachweis eignet, soll weiter untersucht werden.

Hierzu bemerkte Hr. Scheibler, dass er in einer früheren

¹⁾ S. dies. Ber., IX, p. 1369.

Naturforscherversammlung¹⁾ bereits mitgetheilt habe, in welcher ausgezeichneten Weise die Phosphorwolframsäure Alkaloide zu fällen vermöge, so z. B. noch $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ Strychnin und $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ Chinin. Bei Anwesenheit von Farbstoffen, leimartigen Körpern etc. würden jedoch auch diese mit niedergeschlagen.

Der Kohlensäuregehalt des Meerwassers bildete das Thema des folgenden Vortrags. Hr. Oscar Jacobsen aus Rostock sprach über das von ihm beobachtete Vorkommen sehr grosser Mengen von Kohlensäure im Meerwasser, und über die Eigenthümlichkeit des letzteren, jene Kohlensäure beim Durchleiten indifferenten Gases, oder beim Erwärmen, selbst beim Erwärmen im Vacuum nur schwer und unvollständig abzugeben. Diese eigenthümliche Erscheinung ist auf das gleichzeitige Vorhandensein von Chlormagnesium und Calciumcarbonat zurückzuführen, denn auch eine künstlich hergestellte Lösung beider Salze in kohlensäurehaltigem Wasser zeigt die Eigenschaft ähnlich wie Meerwasser, beim Sieden kein Calciumcarbonat abzuscheiden, sondern die zu dessen Lösung erforderliche Kohlensäure zurückzuhalten. Indess ist der Absorptioncoefficient der Chlormagnesiumlösungen für Kohlensäure nicht grösser als der des Wassers, doch besitzt auch reine Chlormagnesiumlösung die Fähigkeit einen durch Druck hineingebrachten Ueberschuss von Kohlensäure auffallend langsam entweichen zu lassen. Aus diesen Verhältnissen ergeben sich interessante Consequenzen sowohl hinsichtlich der Abscheidung von Calciumcarbonat aus dem Meere, als auch wegen des Kohlensäurereichthums des Meerwassers für dessen Flora und Fauna.

Der zweiten Sectionssitzung präsidirte Hr. Prof. Jacobsen.

Zunächst sprach Ihr Berichterstatter über die Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen. Die Anwesenheit festen Kohlenstoffs in jenen Flammen ist bekanntlich von Frankland in Zweifel gezogen worden und Hirn erklärte den ausgeschiedenen Kohlenstoff für durchsichtig und unfähig Lichtstrahlen zu reflectiren. Die bestimmte Entscheidung hinsichtlich der Natur des Lichtträgers war daher noch eine ungelöste, aber zum Studium der Flammen wichtige Aufgabe. Ref. hat die verschiedenen Ansichten eingehend geprüft und wird in Liebig's Annalen ausführlich darüber berichten. Hier seien einstweilen nur einige Hauptpunkte erwähnt.

Schwachleuchtende Kohlenwasserstoffflammen werden durch Chlor und Brom hellleuchtend, also kann die Leuchtkraft durch ausgeschiedenen, festen Kohlenstoff bewirkt werden. Ein Stab, welcher von einer leuchtenden Flamme umspült ist, bernast sich fast nur an der dem Gasstrom entgegenstehenden Fläche. Die Berussung ist somit

¹⁾ Diese Berichte V, p. 301.

ein rein mechanischer Vorgang, denn wäre dieselbe eine Condensation von Dämpfen, so müsste sich ringsum Russ anlagern. Auch an stark glühende Flächen findet Berussung statt, was gleichfalls mit Franklands Annahme, der Russ sei als Dampf in der Flamme enthalten, nicht übereinstimmt. Die Durchsichtigkeit der Flamme ist keine bedeutende und vermindert sich um so mehr, je dicker die leuchtende Flammenschicht ist, und je näher sie sich dem Zustand des Russens befindet.

Durch zahlreiche Versuche wurde constatirt, dass diejenigen Leuchtflammen, welche ihre Leuchtkraft der Anwesenheit eines festen, staubförmig vertheilten Körpers verdanken, im Sonnenlicht einen charakteristischen Schatten werfen. Auch der umgekehrte Satz: „Flammen, welche im Sonnenlicht einen Schatten werfen, enthalten einen festen Körper in feiner Zertheilung“, muss als gültig anerkannt werden, da diejenigen Leuchtflammen, welche nur aus Gasen und Dämpfen bestehen, keinen Schatten liefern. Die leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen gehören zur ersteren Gruppe; sie werfen einen charakteristischen Schatten und enthalten daher einen festen Körper; dass derselbe Kohlenstoff sein muss, ist zweifellos.

Die Anwesenheit festen Kohlenstoffs würde am schlagendsten nachgewiesen sein, wenn es gelänge die Kohlentheilchen innerhalb der Flamme direct sichtbar zu machen; dieselben sind indess offenbar zu klein, rasch bewegt und zu dicht gedrängt.

Warum man im oberen Theil der Russsäule einer Terpentinölflamme getrennte Kohlentheilchen bemerkt, im unteren dagegen nicht, beruht auf der Bildung grösserer Flocken in Folge des Zusammenprallens der kleinen Stäubchen. Es gelang dem Ref. eine solche Stosswirkung in der Leuchtflamme selbst hervorzurufen, indem er zwei horizontale Flammen in besonderer Weise gegeneinander führte. Es entstand ein halbmondförmiger Flammenwulst, welcher übersät war mit deutlich getrennten, glühenden Kohlepartikeln und sämtliche Uebergangsstufen vom Funkenheer zum continuirlichen Lichtmantel zeigte.

Hr. E. Nölting aus Lyon hielt einen Vortrag über die Fortschritte der Theerfarben-Industrie seit 1873 und legte Proben der neueren Farbstoffe und damit gefärbter Seide vor. Unter diesen Proben befanden sich auch zwei vom Redner entdeckte, dem Eosin hinsichtlich der Nuance nahestehende Farbstoffe.

Eine zweite Mittheilung betraf die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Orthochlorphenol. Uebereinstimmend mit Faust und Müller erhielt der Vortragende Brenzkatechin, daneben jedoch stets auch Resorcin. Bei andauerndem Schmelzen vermehrte sich die Menge des Letzteren, aber es gelang nicht, das Chlorphenol glatt in Resorcin

übersühren. Einmal gebildetes Brenzkatechin geht durch Schmelzen nicht in Resorcin über.

Unter dem Vorsitz des Hrn. R. Boettger begann die 3. Sectionssitzung mit einem Vortrag des Hrn. Scheibler aus Berlin über Trehala und Trehalose. Hieran anschliessend gab der Redner eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Zuckerarten nebst den ihnen entsprechenden Dextrinen und Stärkekörpern und besprach in einem weiteren Vortrag die Alkaloide des Lupinensaamens.

Hr. Himly aus Kiel gab Anleitung zur Reindarstellung des Tellurs und sprach dann über den Nachweis organisirter Wesen (Bakterien) im Wasser.

Hr. Michaelis aus Karlsruhe berichtete über aromatische Arsenverbindungen. Diese Arbeit ist inzwischen in diesen Berichten Heft 16, p. 1566 mitgetheilt worden.

Hr. O Jacobsen aus Rostock sprach hierauf über Pseudocumol aus Theeröl und legte einige Präparate vor.

Hr. Mechanikus G. Westphal aus Celle erläuterte alsdann an einem Modell seine Absicht die Wägungsmethode, welche bei seinen allgemein verbreiteten Waagen zur Bestimmung des specifischen Gewichts angewandt ist, auch für Analysenwaagen nutzbar zu machen. Vorversuche hätten zu den besten Hoffnungen hinsichtlich der Leistungen einer derartigen Waage berechtigt, indess konnte leider noch kein fertiges Exemplar vorgezeigt werden.

In der vierten, unter Hrn. Scheibler's Präsidium abgehaltenen Sectionssitzung kam zunächst eine Mittheilung des Hrn. E. Nölting „über die absolute Festigkeit der Metalle als periodische Function des Atomgewichts“ zur Verlesung.

Hierauf stellte Hr. R. Boettger verschiedene Vorlesungsversuche an, von welchen der erste die Nachweisung von Electricität bei der Zerlegung salpetersaurer Salze zum Gegenstand hatte. Der folgende Versuch zeigte die s. Z. von Meusel entdeckte Farbenwandlung einiger Doppeljodide (Quecksilber-Kupfer- und Quecksilber-Silber-Doppeljodid), während ein anderes Experiment die Gewinnung des Chromoxyds in sehr lockerer Gestalt vorführte. Den Schluss bildete die Entzündung des Leuchtgases unter Vermittlung der Schiessbaumwolle.

Bei einer ferneren Mittheilung zeigte Hr. Boettger eine Probe comprimirtes Schiessbaumwolle und sprach über die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium.

Hr. H. Trommsdorff aus Erfurt besprach sodann das Verbot der Eisenbahnverwaltung, rauchende Salpetersäure zu versenden, weil dieselbe feuergefährlich sein soll. Die Mitglieder der Section stimmten bei, dass diese Ansicht durchaus ungerechtfertigt sei.

Hr. Godeffroy hatte das neuerdings als Mittel gegen Hundewuth empfohlene *Xanthium spinosum* untersucht, aber weder ein Alkaloid, noch Glucosid oder einen Bitterstoff darin gefunden. Die Pflanzen waren sehr reich an Asche (ca. 25 pCt.), welche viel Alkalien und salpetersaure Salze enthielt. Bei Destillation grosser Mengen mit Wasser wurde ein nach Kamillen riechendes Destillat gewonnen, aus welchem ein grünliches Oel in geringer Quantität abgeschieden werden konnte.

Hr. A. Frank besprach die quantitative Bestimmung der Flusssäure und empfiehlt diese als Fluorsilicium zu bestimmen.

Eine weitere Mittheilung desselben Redners betraf das sogen. Hartglas, welches den Ansprüchen noch lange nicht genüge. Die starke innere Spannung sei die Ursache der guten und der schlimmen Eigenschaften des Hartglases und lasse sich wohl nicht beseitigen, ohne dass auch die guten Eigenschaften verloren gehen.

Im Anschluss hieran erwähnte Hr. Pieper einige Versuche mit Hartglasgefässen, um deren Anwendbarkeit in chemischen Laboratorien zu prüfen. Es wurden indess stets ungünstige Resultate erhalten, da alle erhitzten Gläser beim Abkühlen unter Detonation in kleine Splitter zersprangen.

Die zahlreich angemeldeten Vorträge erforderten noch eine fünfte Sitzung, zu deren Praeses Herr Ladenburg gewählt wurde.

Zunächst verlas Hr. Sandow ein Protokoll über Experimente, welche in Gegenwart vieler Mitglieder der Section in der Dynamitfabrik von A. Nobel & Co. in Lauenburg ausgeführt worden waren. (s. u.) Hieran reichte Hr. Bandmann, Repräsentant jener Firma einige erklärende Worte über die für Dynamitpatronen benutzten Zündvorrichtungen.

Hr. Emil Fischer aus München sprach über aromatische Hydrazinverbindungen. Zur Darstellung organischer Hydrazinverbindungen sind zwei allgemeine Methoden bekannt. Die Eine beruht auf der Reduction der Griess'schen Diazokörper und wird mit Vortheil zur Gewinnung der primären Hydrazine der aromatischen Gruppe benutzt. Die zweite Methode besteht in der Reduction der secundären Aminen entsprechenden Nitrosamine; sie ist anwendbar bei den meisten Imidbasen aus der aromatischen, der fetten und der Alkaloidgruppe. Aus dem Diphenylamin erhält man durch dieselbe Reaction ein Diphenylhydrazin ($C_{12}H_{14}N_2$), welches als Isomeres des Hydrazobenzols ein besonderes Interesse verdient.

Zur Darstellung jenes Körpers wurde die alkoholische Lösung des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, nach der ziemlich heftigen Reaction die filtrirte Flüssigkeit eingedampft und aus ihr die Hydrazinbase durch conc. Salzsäure gefüllt. Das aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Salz hat die Zusammen-

setzung $(C_6H_5)_2N_2H_2 \cdot HCl$. Die freie Base bildet ein gelbes, nur theilweise unzersetztes flüchtiges Oel. Ihre Structur entspricht der Formel $(C_6H_5)_2N \cdots NH_2$. Die Base ist isomer dem Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdots NH \cdot C_6H_5$, zu welchem sie etwa in demselben Verhältnisse steht, wie die Aethyliden — zu den Aethylenverbindungen. Diesem Unterschiede in der Constitution entsprechen noch folgende Reactionen.

Das Hydrazobenzol wird durch Mineralsäuren in Benzidin, durch oxydirende Agentien in Azobenzol umgewandelt.

Das Diphenylhydrazin bildet mit Säuren beständige Salze; mit Oxydationsmitteln, z. B. $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ in saurer Lösung behandelt, liefert es stickstoffhaltige, complicirte, blauviolette Farbstoffe.

Beim Hydrazobenzol lässt sich kein weiteres H etwa der stickstoffhaltigen Gruppen durch Säure- oder Alkylradicale ersetzen; bei dem Diphenylhydrazin gelingt dies mit der grössten Leichtigkeit; durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung der Base entsteht ein Benzoylderivat von der Formel $(C_6H_5)_2N \cdots NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; mit Bittermandelöl verbindet sich dieselbe unter starker Wärmeentwicklung und Austritt von Wasser zu dem Körper $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdots N \cdot CH \cdot C_6H_5$.

Am interessantesten für die Theorie der Hydrasinbasen aber ist das verschiedene Verhalten beider Substanzen gegen salpetrige Säure.

Während das Hydrazobenzol nach älteren Versuchen von Baeyer hierbei ein Nitrosoderivat liefert, welchem höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_5 \cdots NH \cdot C_6H_5$ zukommt, wird das Diphenylhydrazin

unter denselben Bedingungen glatt in das Nitrosamin zurückverwandelt, wobei gleichzeitige beträchtliche Mengen Stickoxydul entstehen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Ein Vortrag des Hrn. E. Nölting betraf die Gesetzmässigkeiten bei der Substitution des Benzols.

Im Folgenden sind die Sätze ohne die zahlreichen Beispiele wiedergegeben, welche der Redner zur Erläuterung mittheilte.¹⁾

a) Wenn sich an der mit 1 bezeichneten Stelle eine neutrale, basische oder schwach saure Gruppe befindet, wie CH_3 , Cl , Br , J , NH_2 , OH , so entstehen durch Einwirkung von Cl , Br , J , HNO_3 und H_2SO_4 als Hauptprodukt Para-1.4-Derivate, neben wechselnden aber immer geringeren Mengen von Ortho-1.2-Derivaten.

b) Befindet sich jedoch in 1 eine saure Gruppe NO_2 , $COOH$, SO_3H , so entstehen durch Einwirkung derselben Agentien, haupt-

¹⁾ Eine ausführliche Entwicklung dieses Gegenstandes findet sich im *Moniteur scientifique* du Dr. Quesneville, 1876, p. 823.

sächlich Meta- 1.3-Derivate, neben kleinen Mengen von solchen der Ortho- 1.2- und Para- 1.4-Reihe.

Die Gruppen COOC_2H_5 , COH , CO---CH_3 , $\text{SO}_2\text{---C}_6\text{H}_5$ verhalten sich, insoweit sie studirt sind, wie die sauren Gruppen COOH und SO_3H ; $\text{CH}_2\text{---COOH}$, $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$ und CH=CH---COOH dagegen wie das neutrale CH_3 ; CN scheint in der Mitte zwischen diesen beiden Kategorien zu stehen.

Die weitere Substitution gehorcht folgenden Gesetzmässigkeiten:

Vorausgesetzt ist ein Biderivat C_6H_4 A-B. Beim Eintritt eines dritten Atoms oder einer Atom-Gruppe bethätigen sowohl A wie B ihren orientirenden Einfluss, und diejenige, deren Einfluss prädomirend ist, wird C seinen Platz anweisen; ebenso wird es für ein viertes Atom sein, u. s. w. Aus den bis jetzt beobachteten Thatsachen ergibt sich folgendes:

a) Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluss auf alle neu eintretenden Gruppen aus, Cl , Br , J , SO_3H , NO_2 ; einerlei was B war, das Cl , Br , J , NH_2 , NO_2 , COOH , SO_3H sein konnte.

b) Wenn A die Gruppe NH_2 , so übt sie meist den prädomirenden Einfluss aus, wenn B eine andere Gruppe als OH war.

c) Wenn A eine andere Gruppe als OH und NH_2 war, so sind verschiedene Fälle zu unterscheiden.

1) A und B waren in der 1.4- oder 1.2-Stellung, so üben sie gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus.

2) Wenn A und B in der 1.3-Stellung waren, so findet die weitere Substitution so statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Wenn in diesem Falle eine der beiden Gruppen neutral war, die andere sauer, so muss man die neutrale Gruppe in 1 annehmen.

Es geht also, wenn A und B in 1.4 waren, die neue Gruppe in 2 und die folgende in 6; wenn A und B in 1.2 waren, die nächste in 4 und gleichzeitig in geringerem Maasse in 6; eine vierte Gruppe bildet sodann aus diesen beiden ein 1.2.4.6-Derivat. — Ein 1.3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution, wie erwähnt, gleich einem Monosubstitutionsprodukt.

Hr. B. Aronheim sprach über gechlorte Toluole und Dichlorbenzoesäuren.

Ein Vortrag des Hrn. Ladenburg über innere Condensation der aromatischen Orthoverbindungen ist mittlerweile in diesen Berichten Heft 16, S. 1524 veröffentlicht worden.

Ebenso gelangte auch eine in der Sectionssitzung verlesene Arbeit des Hrn. B. Tollens: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers im vorletzten Heft dieser Berichte S. 1531 zum Druck.

Es erübrigt noch mitzutheilen, dass Hr. C. Noellner aus Harburg eine Sammlung zum Theil seltener und prächtiger Krystalle und Hr. A. Warm eine Suite schöner Hüttenprodukte (Arsenige Säure und Schwefelarsen) ausgestellt hatte, während Hr. E. Schering aus Berlin dialysirte Salicylsäure in blendend weissen, voluminösen Krystallnadeln vorzeigte.

Nachdem Herr Ladenburg den vielbeschäftigten Secretären HH. Pieper und Sadow für ihre Bemühungen gedankt hatte, schloss er die letzte Sitzung der chemischen Section.

In den Sitzungen der Section für Agriculturchemie wurde wenig speciell auf Chemie Bezügliches zur Sprache gebracht; ich erwähne einen Vortrag von Hrn. Ulbricht über den chemischen Bestand des Kürbis und Tabaks und eine Mittheilung des Hrn. A. Müller aus Berlin über eine Methode der Milchanalyse.

Aus den Vorträgen der physikalischen Section ist als für den Chemiker besonders interessant hervorzuheben, dass nach Hr. Winkelmann's Beobachtung die specifische Wärme des Quecksilbers auffallender Weise mit wachsender Temperatur abnimmt und bei 100° um etwa 2 pCt. kleiner ist als bei 0°.

Die mineralogische Section brachte einen Vortrag des Hrn. Senft über die Bildung des Kalkspath und des Aragonits.

Calciumcarbonat wird nicht nur durch kohlenstoffhaltiges Wasser sondern auch durch humin- und quellsaures Ammonium aufgelöst. Letzteres vermag eine grosse Menge Carbonats aufzunehmen und scheidet dasselbe beim Verdunsten in offener Schale als rhomboedrischen Calcit ab. Eine kohlenstoffhaltige Lösung liefert unter diesen Umständen bekanntlich nadelförmige Aragonitkrystalle. Hieraus glaubte der Vortragende den Schluss ziehen zu dürfen, dass unter sonst gleichen Verhältnissen in der Natur Aragonitbildungen aus kohlenstoffhaltigen Lösungen und Calcitbildungen aus quellsaurehaltigen Lösungen erfolgten.

Hr. Senft besprach in einer weiteren Mittheilung den Einfluss der Torfbrühe auf die Zersetzung und Lösung von Mineralien.

Die Section für Anatomie und Physiologie brachte einen Vortrag des Hrn. Immanuel Munk aus Berlin über das Vorkommen von Rhodanverbindungen im Harn.

Dampft man frischen, sauren Harn vom Menschen oder Hunde ein, so ist stets Schwefelwasserstoffentwicklung zu beobachten. Wird eine grössere Menge Menschen oder Hundeharn mit HCl oder H₂SO₄ destillirt, so lässt sich im Destillat neben H₂S fast constant CyH nachweisen.

Dieselben Produkte liefert auch der Alkohol- und Aetherextractrückstand, sowie die Blei-, Barium- und Silberfällung des Harns bei

der Destillation mit verdünnten Mineralsäuren. Diese Reactionen seien nur für Sulfoeyan (wasserstoff) säure charakteristisch; bestätigt werde ihr Vorkommen durch die Konatz'sche Reaction: Entwicklung von H_2S bei Behandlung des Harns mit Zink und Salzsäure.

Der Vortragende gibt an, die Sulfoeyansäure als Sulfoeyansilber bestimmt und gefunden zu haben, dass durchschnittlich in 100 Cbm. Harn 0,008 Sulfoeyansäure und 0.011 Sulfoeyannatrium enthalten sei¹⁾.

Derselbe Redner sprach über ein peptonbildendes Ferment im Speichel. Versetzt man filtrirten Mundspeichel mit soviel Salzsäure, dass der Säuregehalt etwa 0,1 pCt. beträgt und fügt ausgewaschenes Blutfibrin hinzu, so lasse sich nach 4—5stündiger Digestion bei 40° das Vorhandensein von Pepton nachweisen. Würde das Ferment zuvor durch Kochen zerstört, so bleibe die Peptonreaction aus. Durch das diastatische Ferment werde auch Tannin in Gallussäure und Glucose gespalten.

In den allgemeinen Sitzungen kamen keine der Chemie nahestehende Themata zur Besprechung, dagegen boten die zahlreichen, im Sitzungsgebäude aufgestellten Privatsammlungen (Mineralien, Drogen etc.) auch in chemischer Hinsicht manches Interessante.

Einen weiteren, wichtigen Punkt der Tagesordnung bildete für die chemische Section der Besuch nahegelegener Fabriken. So wurde die ausgedehnte Fabrik künstlichen Düngers des Hrn. E. Güssefeld und diejenige der Firma Ohlendorff und Co. eingehend besichtigt, und die grossartig angelegte Spirituosenfabrik des Hrn. Nagel unter der Führung des Chefs in ihren weiten Räumen durchwandert.

Von ganz besonderem Interesse für uns Chemiker war jedoch eine freundliche Einladung der Firma Alfred Nobel und Co. zum Besuch ihrer bei Bergedorf in Lauenburg gelegenen Dynamitfabrik. Ueber 30 Mitglieder der chemischen Section machten mit Freuden von der seltenen Gelegenheit Gebrauch und erreichten am Freitag, den 22. Sept. früh nach mehrstündiger Reise die zwischen bewaldeten Hügeln in der Nähe der Elbe einsam gelegene Fabrik. Unter der sachkundigen Führung des Hrn. Bandmann und des chemischen Directors der Fabrik Hrn. Fuchs wurden die Arbeiteräume besucht und später interessante Experimente ausgeführt.

Auf der Fabrik wird die Salpetersäure selbst aus Chilisalpeter gewonnen, die übrigen Materialien bezieht man in zum Gebrauch fertiger Waare. Das verwendete Glycerin hat 1,26 spec. Gew. und die zur Dynamitfabrikation nöthige Kieselguhr stammt aus der Nähe der Station Unterlöss in der Lüneburger Haide. Das Nitrirhaus, ein kleines, leicht construirtes Holzgebäude ist rings von einem hoch über-

¹⁾ Diese Mittheilung, für deren Fassung ich jede Verantwortlichkeit ablehne, ist nahezu wörtlich dem Referat der Versammlung entnommen. (Berichterstatler.)

ragenden Wall umgeben; es umschliesst denjenigen Theil der Fabrication, welcher am meisten Sorgfalt und Vorsicht erfordert. Die Mischung geschieht in mit Schüttelvorrichtung versehenen Bottichen, die innen mit Blei ausgekleidet sind und es werden die zuvor im Laboratorium ermittelten Mengenverhältnisse angewandt. Es findet natürlich bedeutende Wärmeentwicklung statt, welcher durch geeignete Kühlvorrichtungen begegnet werden muss. Zur Erkennung, ob die Nitrirung beendet ist, dient das Thermometer. Wenn nämlich bei gleich continuirlicher Kühlung durch erneuten Glycerinzusatz die Temperatur nur langsam oder gar nicht mehr steigt, so ist anzunehmen, dass die noch vorhandene Säure zu verdünnt ist, um noch nitrirend wirken zu können. Die Erkennung dieses Zeitpunkts ist eine wichtige Aufgabe, denn wenn derselbe erreicht ist und man fügt dann noch viel Glycerin hinzu, so tritt abermals rasches Steigen des Thermometers ein, indem sich Glycerinschwefelsäure bildet. Hierbei kann unter Umständen so bedeutende Selbsterhitzung stattfinden, dass Entzündung erfolgt. Es sind Vorkehrungen getroffen, dass im Nothfall rasch eine grosse Wassermasse in den Raum eintreten kann und sich die Arbeiter in einen durch den Wall gebohrten Gang zurückziehen vermögen.

Die Scheidung des gebildeten Nitroglycerins von den Säuren geschah früher durch Zusatz von Wasser, wobei indess ein verdünntes, werthloses Säuregemisch erhalten wurde; jetzt überlässt man meist das Gemenge längere Zeit der Ruhe, wobei sich der Nitrokörper als schwere Oelchicht unten ablagert. Letztere wird abgezogen und gewaschen; das fertige Produkt besitzt 1,60 spec. Gew. Das gebrauchte Säuregemisch wurde seither durch geringen Wasserzusatz ins Kochen gebracht, wobei grosse Massen von Untersalpetersäuredämpfen in die Luft gingen. Neuerdings ist man jedoch bemüht, beide Säuren in rationellerer Weise wieder zu gewinnen.

Die Herstellung des sog. Dynamits, d. i. Kieselguhr mit Nitroglycerin getränkt, wird sehr erleichtert durch die äusserst poröse Beschaffenheit der Kieselguhr, welche zur Entfernung organischer Substanzen zunächst im Flammöfen schwach geglüht wird; sie bildet ein gelbweisses, staubfeines Pulver. Beim Vermischen desselben mit Sprengöl muss ein Ueberschuss des Letzteren sorgfältigst vermieden werden, damit dasselbe späterhin nicht aus den Patronen herausickert. Die Dynamitmasse besitzt hellgelbe Farbe und dickeartige Consistenz und wird durch eine Messingröhre in die aus Pergamentpapier gebildete Patronenhülse mit Hilfe eines Stempels eingedrückt. Als Arbeitsräume für diese Operation dienen kleine, für je 2 Arbeiter bestimmte Kammern, welche in genügender Entfernung von einander nischenartig in einen Erdwall hineingebaut sind. Die fertigen Patronen werden in einem Päckhäuschen, das entfernt von den übrigen Fabriklocalitäten

leicht aus Holz gebaut ist, in kleine, theilweise mit Kieselguhr gefüllte Kistchen verpackt; letztere enthalten in der Regel 25 Kilo Dynamit.

Die Leistungsfähigkeit der 75 Arbeiter beschäftigenden Fabrik in Lauenburg beträgt 1 Million Kilo per Jahr. Die Firma A. Nobel u. Comp. hat sich vor Kurzem zur Vergrößerung des Betriebs in eine Actiengesellschaft umgewandelt, welcher ausser der Lauenburger Fabrik noch eine in Neblebusch bei Cöln (60 Arb.), eine andere in Zomky bei Prag (80 Arb.) und eine vierte Fabrik bei Pressburg (70 Arb.) gehören.

Die interessanten Experimente, welche in der Lauenburger Fabrik vor den Augen der versammelten Chemiker ausgeführt wurden, hatten zunächst den Zweck die Unexplodirbarkeit des Dynamits bei allen Stößen und Erschütterungen zu beweisen, welche sich zufällig bei Transporten von Dynamitkisten und bei der Handhabung des Sprengstoffs ereignen können.

So wurde z. B. ein 540 Kilo Dynamit enthaltendes Fass circa 20 Fuss hoch auf Steinpflaster fallen gelassen oder mit Gewalt wider Steine geworfen, ohne dass Entzündung eintrat. Ein 20 Pfd. schweres Gewicht, welches von 20 Fuss Höhe auf eine Dynamitpatrone fiel, zerquetschte letztere, ohne sie zu entzünden. Wie sicher mit dem Dynamit experimentirt werden kann, zeigte die Entzündung von 15 Pfd. lose in einem Fässchen enthaltenem Dynamit, welche durch die mit der Hand gehaltene Cigarre bewirkt wurde. Der Dynamit brannte mit grosser, rauschender Flamme langsam ab, ohne das Fässchen zu beschädigen oder zu verkohlen. Ebenso wurde ein 25 Pfd. Dynamit haltendes Fass und eine mit Dynamit gefüllte, geschlossene Blechbüchse ganz gefahrlos in einem offenen Feuer verbrannt.

Die übrigen Versuche zeigten die enorme Kraftentwicklung, welche der Dynamit bei Explosion durch Knallsilberzünder liefert. Holzbalken, Granitfelsen, schmiedeeiserne Cylinder u. s. w. wurden zertrümmert oder zerrissen schon durch sehr kleine Quantitäten des Sprengstoffs und die zur Entfernung eingerammten Pfähle angewandte Explosion unter Wasser, bot durch die thurmhoch emporgeschleuderte Wassermasse einen prächtigen Anblick.

Die oben erwähnten Experimente, welche darthaten, dass das seither noch nicht vollkommen beherrschte Nitroglycerin nunmehr in der Form gutbereiteten Dynamits dem menschlichen Willen unterthan ist, hatten die Besucher der Fabrik so sehr von der Ungefährlichkeit des Dynamits überzeugt, dass fast Jeder die beim Abschiede wie Cigarren präsentirten, gefüllten Dynamitpatronen nicht zurückwies, sondern als Andenken an die interessante Excursion in die Tasche steckte.

Dass die Hochachtung vor dem muthvollen Begründer des neuen Industriezweigs auch an der reich besetzten Tafel in Form von Toasten

auf das Blühen der Firma ihren Ausdruck fand, ist ebenso selbstverständlich, als dass die Stimmung der Gesellschaft trotz der gefährlichen Nähe eine sehr anmirte war.

Ob die bei Behandlung explodirender Stoffe so nöthigen Vorsichtsmaassregeln auch hinsichtlich des Champagnerconsums überall eingehalten wurden — darüber wage ich nicht zu berichten.

Die von Hamburg scheidenden Mitglieder der Naturforscherversammlung nahmen das Bewusstsein mit sich, nicht nur frohe, sondern auch lehrreiche Tage verlebt zu haben. In einer Stadt des Grosshandels und der Schifffahrt musste auch der Charakter der den Gästen gebotenen Festlichkeiten ein von den früheren Versammlungen wesentlich verschiedener sein, und das Ruderfest auf der Alster, die Elbfahrt nach Blaukenese und der Ausflug nach Helgoland werden den Theilnehmern stets in angenehmster Erinnerung bleiben.

Dass die nächstjährige (50ste) Versammlung in München stattfinden wird, ist bereits durch die Zeitungen zur allgemeinen Kenntniss gelangt und es bedarf keiner näheren Begründung, dass der gewählte Versammlungsort speciell für die Chemiker ein äusserst günstiger ist, da München mit vollem Recht eine Centralstätte chemischer Forschung genannt zu werden verdient.

Unter diesen Umständen ist es leicht vorauszusagen, dass die chemische Section im nächsten Jahre ein reiches wissenschaftliches Leben entfalten wird.

483. R. Gerstl, aus London, den 18. November.

In der vorgestrigen Sitzung der chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Bar-Holz“, vom verstorbenen Hrn. Anderson. Ausziehen des Holzes mit Aether und mit Alkohol, und Verdampfen der Auszüge lieferte Baphnin, eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_8$. Eine alkoholische Lösung des Körpers giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag von baphinsaurem Blei und Baphinitin, $C_{24}H_{24}O_8$, bleibt in Lösung. Schwefelwasserstoff scheidet aus dem Bleisalze die Baphinsäure, $C_{24}H_{22}O_{10}$. Eine weitere Verbindung, Baphinton, $C_{24}H_{26}O_8$, giebt mit Brom ein Tribromid, $C_{24}H_{23}Br_3O_8$.

C. R. A. Wright, „Alkaloide des Aconits¹⁾. Alkaloide des *A. napellus*“.

Verfasser fand, dass allen bisherigen Arbeiten, sowohl eigenen als fremden, über diesen Gegenstand keine reine Substanz zu Grunde

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1466.

lag. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether vermag die Krystalle nicht von anhaftenden amorphen Beimengungen zu befreien; die vollständige Reinigung kann nur durch Ueberführen der annähernd gereinigten Base in ein Salz (etwa Hydrobromid) und nachheriges Freimachen des Alkaloids bewerkstelligt werden. Der so gewonnene Körper, für welchen Verfasser die Benennung Aconitin reservirt, gleicht Papaverin, wie Hesse und, nach ihm, Verfasser gezeigt haben, und es kommt ihm die Formel $C_{33}H_{43}NO_{12}$ zu, nicht, wie früher angegeben worden, $C_{33}H_{45}NO_{11}$.

Die von Duquesnel als Acon. *cryst.* beschriebene, und durch die Formel $C_{27}H_{40}NO_{10}$ ausgedrückte Substanz war zweifelsohne das hier in Rede stehende Alkaloid unvollständig gereinigt.

Die mit alkoholischer Salzsäure ausgezogenen Wurzeln — von denen zwei Centner auf einmal verarbeitet wurden — gaben gegen das Ende nur sehr wenig Aconitin, dagegen aber eine grosse Menge eines amorphen, nicht giftigen, bitter schmeckenden Körpers, dem aus den Zahlen der Elementaranalyse und der Untersuchung seiner krystallisirbaren Salze, die Formel $C_{31}H_{45}NO_{10}$ zukommt, und welchen Verfasser als Picraconitin bezeichnet.

Eine zweite Portion Wurzeln — gleichfalls zwei Centner — gab, wenn nach Duquesnel auf Aconitin verarbeitet, kein Picraconitin, wohl aber mehr als eine Unze reines Aconitin und $2\frac{1}{2}$ Unzen eines amorphen Körpers, dessen Salze gleichfalls amorph sind. Der Unterschied mag entweder von der verschiedenen Behandlung herrühren, oder aber waren in den beiden Portionen Wurzeln zwei verschiedene Alkaloide.

Die vor mehreren Jahren durch von Planta untersuchte und von ihm $C_{30}H_{47}NO_7$ symbolisirte Substanz mag eine Mischung der das Aconitin begleitenden amorphen Körper gewesen sein, und es dürfte dies auch für Hülsemann's Napellin und die von ihm aus *A. sycocotum* dargestellten Acolyctin und Sycocotonin gelten.

A. ferox enthält eine vom Aconitin gänzlich verschiedene Base, die von Flückiger, von Schroff und Anderen Pseudoaconitin genannt wurde.

Der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Base legt Verfasser die Formel $C_{36}H_{49}NO_{11}$ bei, die er aber nur für annähernd richtig hält, da die vollständige Reinigung der Base bisher nicht gelungen ist.

G. S. Johnson, „Trijodkalium“. Die Verbindung wurde durch Eintragen von Jod bis zur Sättigung in eine gesättigte alkoholische Lösung von Jodkalium, und nachherigem Verdampfen über Schwefelsäure erhalten. Zuerst scheiden sich mit Jod gefärbte Würfel von Jodkalium ab; nach einigen Tagen aber erscheinen glänzende Prismen von Trijodkalium, KJ_3 , die dem Jod ähnlich aussehen. Die Verbindung zer-

fällt durch Behandlung mit Wasser, lässt sich aber aus Alkohol umkrystallisiren.

T. S. D. Humfidge, „Ueber das Londoner Leuchtgas.“ Im Laufe dieses Jahres angestellte photometrische Bestimmungen haben gezeigt, dass die Leuchtkraft des Londoner Leuchtgases sich seit 1851, als Frankland dieselbe untersuchte, durchaus nicht verbessert hat, obgleich ein gewisser Grad von Verbesserung schon vor 25 Jahren vom Parlamente angeordnet worden ist.

In den Chem. News finde ich die folgenden Notizen:

A. H. Church, „Dysodil“. Das aus Rotl bei Bonn stammende Muster gab analysirt nach langem Waschen mit Wasser und Salzsäure in 100 Theilen

C	69.01
H	10.04
S	2.35
N	1.70
O	16.90.

Aus Analogie mit Tasmanit schliesst Verfasser, dass der Schwefel mit C, H und O verbunden sei, nicht aber von Eisenpyrit herrühre.

F. Field, „Neues Mineral aus Cornwall.“ Es bildet glänzende, hellgrüne, rhombische Krystalle, welche die Härte 3.5 besitzen und nach der Formel $3\text{FeO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt sind.

Die British Association tagte dieses Jahr in Glasgow. Die Ansprache des Präsidenten, Hrn. Andrews, war eine allgemein gehaltene Rundschau der naturwissenschaftlichen Errungenschaften der jüngsten Jahre, in welcher der Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie nur in einigen flüchtigen Worten erwähnt wurde.

Herr Perkin, der den Vorsitz in der chemischen Abtheilung führte, eröffnete die Verhandlungen mit einer Skizze der Entwicklungsgeschichte von Anilin und Alizarin. Er machte sodann einige Mittheilungen über neue Anthracenderivate. Graebe und Liebermann haben gefunden, dass Anthracen bei Behandlung mit Chlor und Brom stets Dichlor- und Dibromanthracen liefert. Hr. Anderson dagegen gab an dass es ihm gelungen wäre, ein Monobromprodukt zu erhalten. Herr Perkin hat nun Versuche in dieser Richtung angestellt und durch Erwärmen des Dibromkörpers eine Monobromverbindung ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}$), und durch Schmelzen des Dichloranthracens das Monochlorid ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}$) erhalten. Das Dibromanthracen wurde durch Vermengen einer nahezu auf 0° abgekühlten Lösung von 1 Theil Anthracen in 100 Theilen Schwefelkohlenstoff mit einer gleichfalls so gekühlten Lösung von der theoretisch erforderlichen Menge Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten. Das auf ähnliche Weise dargestellte Dichloranthracen konnte seiner

Unbeständigkeit halber nicht analysirt werden, doch ergibt sich dessen Zusammensetzung aus der Umbildung in Monochloranthracen. Die Monobromverbindung krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die bei 100° schmelzen; die entsprechende Chlorverbindung, gleichfalls gelbe Krystalle, schmilzt bei 103°.

Von den verschiedenen zum Vortrage gekommenen Mittheilungen kann ich kaum mehr als die Titel angeben, da die in den Glassower Tagesblättern erschienenen Berichte die theoretisch interessanten Arbeiten ganz regelmässig übergangen, und die technisch wichtigen in solcher Weise beschrieben, dass ein Auszug derselben für die Leser dieser Berichte ganz werthlos wäre.

Von Arbeiten, die ganz oder theilweise, bei früheren Gelegenheiten schon von mir erwähnt worden sind, führe ich an: Thorpe, „Spec. Vol. von Flüssigkeiten“¹⁾; C. R. A. Wright, „Alkaloide des Aconits“²⁾; W. N. Hartley, „Flüssige Kohlensäure in Mineralien“³⁾; C. T. Kingzett, „Oxydation der Terpene“⁴⁾. Verfasser letztgenannter Arbeit folgert aus seinen Beobachtungen — die darauf auslaufen, dass bei atmosphärischer Oxydation aller Glieder der $C_{10}H_{16}$ Reihe Wasserstoffperoxyd auftritt — die thatsächliche Existenz des Hydroxylmoleküls.

J. E. Reynolds hat das Atomgewicht des Berylliums von Neuem bestimmt und 9.2 gefunden. Das Element wurde aus seinem Chloride mittelst Natriums isolirt.

Sonstige Mittheilungen rein wissenschaftlichen Inhaltes waren: W. Ramsay, „Ueber Picolin“; G. J. Stoney, „Constitution basischer Salze“; Crum-Brown, „Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terpentin“; A. C. Letts, „Zwei neue Kohlenwasserstoffe aus Terpentin“; Gladstone, „Einfluss des Zustandes und der Menge des negativen Elementes auf die Wirkung des Cu-Zn-Paares“; R. D. Silva, „Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf gemischte Aether von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}O \cdot CH_3$ “; Cameron, „Selenocyanammium“; Dewar, „Ueberführung von Chinolin in Anilin.“

Wie sonst, wurde auch in der heurigen Versammlung der Frage, was mit der Cloakenmasse der grossen Städte anzufangen sei, grosse Aufmerksamkeit geschenkt, doch kam durchaus nichts Neues vor. Das Cloaken-Comité hatte nur Bestätigungen früherer Beobachtungen zu berichten und hiermit endigte seine Existenz.

¹⁾ Diese Berichte IX, 509.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1466.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1699. IX, 948.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 599, 1653.

484. A. Henninger, aus Paris, 15. November 1876.

Akademie, Sitzung vom 23. October.

Den HH. H. de Ruolz-Montchal und de Fontenay ist es gelungen, industriell ein Phosphorkupfer mit 9 pCt. Phosphor zu bereiten und zu den verschiedensten Zwecken zu verwerthen. Diese Verbindung ist von stahlgrauer Farbe und sehr politurfähig; sie kann bei hoher Temperatur mehrere Stunden lang im Schmelzen gehalten werden ohne beträchtliche Mengen Phosphor zu verlieren, und lässt sich leicht in Saud giessen. Sie ist spröde, sehr klangreich. Dichte = 7.764.

Bronce, $\frac{100}{100}$ Phosphor enthaltend, ist härter wie die gewöhnliche und besitzt einige andere werthvolle Eigenschaften.

Die Hrn H. Bontmy und L. Faucher lassen ein in der Akademiesitzung vom 6. August 1872 deponirtes, versiegeltes Schreiben öffnen, das die Beschreibung folgenden Verfahrens zur industriellen Bereitung des Nitroglycerins enthält. Glycerin wird bei 30° mit seinem dreifachen Gewichte Schwefelsäure von 66° B. behandelt und nach Erkalten der Mischung mit einem ebenfalls erkalteten Gemenge gleicher Theile Salpersäure vor 48° B. und Schwefelsäure von 66° B. versetzt, und zwar in solcher Menge, dass die Mischung

100 Theile Glycerin	
280 - Salpetersäure	
600 - Schwefelsäure	

enthält. Die Temperatur steigt alsdann nur um 10–15°; nach 24 Stunden ist die Reaction beendet und das Nitroglycerin bildet eine oben aufschwimmende, leicht zu trennende Schicht. Die Ausbeute bleibt immer hinter der theoretischen zurück und ist überdies Schwankungen unterworfen, deren Ursachen noch nicht hinreichend erforscht sind; sie schwankt zwischen 160 und 198 Theile auf 100 Theile Glycerin.

Akademie, Sitzung vom 30. October.

Hr. Lecoq de Boisbaudran berichtet über weitere Reactionen des Galliums. Das Oxyd des Galliums ist in Ammoniak viel bedeutender löslich als Thonerdehydrat und durch einmalige Fällung der gemischten Salze mittelst eines grossen Ueberschusses Ammoniak kann man einerseits einen galliumarmen Niederschlag und andererseits eine Flüssigkeit, welche neben Gallium nur wenig Aluminium enthält, erzielen.

Durch Natriumcarbonat wird das Gallium vor der Thonerde niedergeschlagen, jedoch erlaubt die fractionirte Fällung nicht, die beiden Metalle passend zu trennen. Durch dasselbe Reactif wird Indium erst nach dem Gallium gefällt; nach der Stelle zwischen Alu-

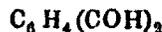
minium und Indium, welche das Gallium in der Classification der Elemente einzunehmen scheint, hätte man das Gegentheil erwartet.

Neutrales Galliumsulfat oder -chlorid wird durch schwach saures Ammoniumacetat getrübt; Essigsäure oder überschüssiges Reactif lösen den Niederschlag und im letzteren Falle bleibt die Flüssigkeit auch bei Siedehitze klar.

Chlorgallium ist sehr löslich und zerfliesst an der Luft; es krystallisiert in Nadeln oder Blättchen; seine concentrirte Lösung wird durch Wasser gefällt; der Niederschlag, wahrchein Oxychlorid löst sich in Salzsäure nur träge auf. Eine concentrirte Chlorgalliumlösung, welche eine eben hinreichende Menge Salzsäure enthält, dass sie durch Wasser nicht gefällt wird, trübt sich in der Siedehitze und klärt sich beim Erkalten wieder auf.

Galliumsulfat ist nicht zerfliesslich; seine wässrige Lösung wird in der Hitze getrübt und nach Erkalten wieder klar. Es bildet mit Ammoniumsulfat ein Doppelsalz, wie Alaun, welches beim Eintragen einer Spur gewöhnlichen Alauns in sehr deutlichen Krystallen auschiesst.

Hr. E. Grimaux beschreibt den Terephthaldehyd



(siehe diese Berichte IX, 504).

Hr. A. Rosenstiehl hat eine neue, mit dem Purpurin isomere Substanz $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ bereitet, und bezeichnet sie als Purpurin- ϵ dieselbe entsteht in geringer Menge bei der Reduction des Pseudopurpurins (diese Berichte VIII, 1546) und bei der Oxydation des Purpuroxanthins in alkoholischer Lösung durch Kaliummanganat.

Leider hat Hr. Rosenstiehl noch kein Verfahren auffinden können, welches es möglich machte, etwas grössere Mengen des Purpurins- ϵ zu bereiten. Dasselbe bildet ein leichtes orange-gelbes Pulver, welches bei 180° zu schmelzen anfängt und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zerstörung sublimirt. Es ist in Wasser löslicher als die anderen Krappfarbstoffe; sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol, Chloroform. Mit Alkalien bildet es rothe Lösungen, deren Farbe zwischen denjenigen des Purpurins und Purpuroxanthins liegen. Es wird vom Eisenbeizen nicht fixirt, dagegen färbt es Thonerdebeizen orangefarben. In alkoholischer Lösung widersteht es der oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats.

Das Purpurin- ϵ verwandelt sich in Purpuroxanthin $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, wenn man es bei Gegenwart von Alkali mit Phosphor behandelt. In siedender alkalischer Lösung geht es durch Umlagerung direct in Purpurin $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ über, diese interessante Reaction konnte wegen Mangel an Substanz noch nicht weiter verfolgt werden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. November.

Hr. Maumené legt der Gesellschaft den ersten Band eines Werkes über die Zuckerindustrie vor und macht hieran anknüpfend einige Bemerkungen über die Methode zur Bestimmung des Alkohols (diese Berichte IX, 1132). Es entspinnt sich eine längere Discussion über diesen Gegenstand, an der die HHrn. Maumené, Gautier und Millot theilnehmen.

Hr. P. Miquel spricht über die Natur der rothen Färbung, welche bekanntlich gewisse organische Stoffe durch Sulfoeyanäure annehmen. Nach ihm ist dieselbe keineswegs der Gegenwart eines Eisenoxydsalzes zuzuschreiben, sondern man hat mit einer Verbindung der Sulfoeyanäure mit der organischen Substanz zu thun, welche mit der Jodstärke verglichen werden kann. Die rothe Färbung verschwindet durch die Wärme, sowie in Berührung mit Wasser oder Ammoniak.

Akademie, Sitzung vom 6. November.

Hr. A. Bertrand berichtet über galvanische Absätze von Aluminium, Magnesium, Cadmium, Wismuth, Antimon und Palladium. Er bespricht das Verhalten einiger Salze und Doppelsalze dieser Metalle unter der Einwirkung des electrischen Stromes und präcisirt die Bedingungen, unter denen man adhärirende Absätze erzielen kann.

Hr. E. Bouiltron beschreibt zur Auffindung des Rosanilins im Weine ein übrigens schon bekanntes Verfahren, wonach der auf $\frac{1}{4}$ eingedampfte Wein mit überschüssigem Barythydrat in der Wärme behandelt und sodann mit Aether ausgeschüttet wird; letzterer entzieht der Flüssigkeit das in Freiheit gesetzte Rosanilin und kann nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure zur Färbung von Seide dienen. Enthält der Wein beträchtliche Mengen Rosanilin, so nimmt die ätherische Lösung bei Zusatz der Essigsäure eine röthliche Farbe an.

485. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 11./23. November.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
4./16. November 1876.

Hr. S. Bogusky theilt über die Fortsetzung (in Gemeinschaft mit Hrn. N. Kajander) seiner Versuche bezüglich der Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung mit. Dieses Mal wurde das Verhalten des carrarischen Marmors gegen NO_3H , BrH , CH_2O_2 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ studirt, wobei es sich ergeben hat, dass die Mengen der durch NO_3H , BrH und ClH in der Zeiteinheit entbundenen Kohlensäure umgekehrt proportional den Molekulargewichten dieser Säuren sind. Aus den Experimenten mit Ameisen- und Essigsäure konnten

keine Regelmässigkeiten abgeleitet werden, da genaunte Säuren die Marmoroberfläche verändern.

Hr. Menschutkin berichtet für Hr. Sabanejeff über das Verhalten weingeistiger Lösungen organischer Halogenverbindungen gegen Zink. Eine alkoholische Aethylenbromürlösung wird durch granulirtes Zink, nachdem man das Gemisch gelinde erwärmt hat, stürmisch in C_2H_4 und $ZnBr_2$ zersetzt. In gleicher Weise reagirt gewöhnliches Propylenbromür und Aethylenjodür; $CH_2Cl.CH_2Cl$ wird dagegen, unter besagten Bedingungen, nur schwer und Trimethylenbromür garnicht angegriffen. Aus einem solchen Verhalten des normalen Propylenbromids zieht Hr. Sabanejeff den Schluss, die Abscheidung von Brom gehe nur dann leicht vor sich, wenn dasselbe mit benachbarten Kohlenatomen verbunden ist. Weingeistiges Chloroform reagirt beim Erwärmen mit granulirtem Zink nur äusserst langsam, mit Zinkstaub aber, unter Entbindung von CH_4 , sehr energisch. Die Gasentwicklung geht übrigens nur dann gut von Statten, wenn man wässerigen Alkohol zur Reaction nimmt, was auf eine Betheiligung des Wassers bei der Reduction hinweist: $2CHCl_3 + 3H_2O + 3Zn = CH_4 + 3ZnO + 3ZnCl_2$. Unter gleichen Bedingungen wird Jodäthyl leicht zu Aethan reducirt.

Hr. Wileschinsky zeigt Betulinpräparate und die bei der trockenen Destillation des Betulins resultirenden Kohlenwasserstoffe vor und theilt mit, dass die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ein halbes Molekül Wasser enthält, welches erst bei 120° davongeht. Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Betulins wird somit durch die Formel $C_{40}H_{70}O_3$ und des wasserfreien durch $C_{20}H_{34}O$ ausgedrückt. Diese Formeln stimmen mit den Untersuchungen von Hausmann, aus welchen sich die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ oder $C_{26}H_{40}O_3$ ergibt, nicht überein.

Hr. W. Alexejeff hat gefunden, dass die Löslichkeit von Phenol in Wasser und von Wasser in Phenol gegen 80° schnell zunimmt und dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar sind. —

Ihr Correspondent verliest die bereits in der Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau vorgetragenen Abhandlungen der HHrn. A. und H. Saytzeff, J. Kanonnikoff und W. Sorokin (diese Ber. IX, 1600) und theilt mit, dass zur Darstellung von Jodallyl aus Glycerin nur die Hälfte der von Claus und Oppenheim vorgeschriebenen Quantität Phosphor nothwendig ist. Wenn auf je 1000 Gr. Jod, 1500 Gr. gut entwässerten Glycerins und 300 Gr. Phosphor verwendet, die Reaction, wie H. Saytzeff und J. Kanonnikoff anrathen, in einem Kohlensäurestrom geleitet und die Entwicklung durch Erwärmen beschleunigt wird, so erhält man beinahe

vollkommen von Jodisopropyl freies Produkt. Die Ausbeute an Jodallyl (Siedep. 100–103°) beträgt gewöhnlich 1050 Gr. und bisweilen etwas mehr.

486. Titelübersicht der, in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 183. Heft 2 u. 3.)

- Liebermann, Carl. Studien in der Antrachinongruppe. S. 145.
 Derselbe. Studien in der Naphtalingruppe. S. 225.
 Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle:
 82. Heintz, W. Zur Kenntniss des Dehydrotriacetonamins. S. 276.
 83. Derselbe. Eine sechste Acetonbasis. S. 283.
 84. Derselbe. Ueber die durch Hydrogenisation des Di- und Triacetonamins entstehenden Alkoholbasen. S. 290.
 85. Derselbe. Ein neues zwei verschiedene Ammoniakbasen enthaltendes Platinsalz. S. 317.
 Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Erlangen:
 I. Gorup-Besanez, E. von. Ueber das Ostrathin. S. 321.
 II. Pfeverling, L. von. Ueber Melissylalkohol und einige seiner Umsetzungsprodukte. S. 344.
 Ludwig, E. Ueber den Pyrosmalith. S. 259.
 Frey, E. Notiz über die Darstellung der Erbnstalle in der chemischen Fabrik des Dr. Schuchardt in Görlitz. S. 367.

II. Archiv der Pharmacie.

(Bd. VI. Heft 5.)

- Husemann, Th. Ueber die Verbreitung der Herzgifte im Pflanzenreiche. S. 385.
 Schulze, E. Kohlensäurebestimmung in der atmosphärischen Luft vom Standpunkt der Hygiene. S. 412.
 Sarrazin, T. Ueber nachtheilige Folgen durch Schwefelkiesrückstände als Wegeaufschüttungs-Material. S. 418.
 Derselbe. Ueber Pasta gummosa. S. 422.
 Kirchmann, W. Ueber die Verdunstung von Flüssigkeiten etc. in Gasen. S. 423.
 Sestini, Fausto. Ueber die Gewinnung des Schwefels. S. 427.
 Neve Foster, P. le. Ueber die Gewinnung der Borsäure in Toskana. S. 480.
 Godeffroy, R. Ueber einige neue Reactionen auf Alkalofide. S. 434.
 Reichardt, E. Verschiedenheit unverfälschter Milch. S. 440.
 Derselbe. Schwarzer Phosphor und Arsengehalt des käuflichen Stangenphosphors. S. 442.
 Derselbe. Ueber die Vanille. S. 443.
 Hillebrand und Narton. Ueber metallisches Cerium, Lanthan und Didym. S. 446.
 Wents, A. Mittheilungen aus der Praxis. S. 449.

III. Journal für prakt. Chemie.

(Bd. 14, Heft 7 u. 8.)

- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Industrie-Schule zu Nürnberg:
 I. Schobig, Eugen. Ueber die Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken. S. 289.
 II. Gramp, Friedrich. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilbersulfid. S. 299.

- III. Thüfack, Hans. Ueber Beimengungen des Molybdänglanzes. S. 305.
 IV. Derselbe. Ueber die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen. S. 309.
 V. Kämmerer, Hermann. Ueber einige Methoden der Wasseranalyse. S. 316.
 VI. Derselbe. Ueber die Anwendung des Tannins bei der Wasseranalyse. S. 322.

Interessante Methode der Darstellung formylirter Verbindungen. S. 326.

a) Reimer, K., und Tiemann, F. Versuche. S. 329.

b) Kolbe, H. Bemerkungen zu den zwei Abhandlungen von Reimer und Tiemann. S. 338.

Kolbe, H. Chemische Constitution des Benzols und Phenols und einiger Derivate derselben. S. 347.

Jørgensen, S. M. Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Fortsetzung). S. 356.

IV. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 24, Heft 8 u. 9.)

Filholiger, F. A. Osterferien in Ligurien. S. 449.

Gorup, E. v., und Will, H. Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche. Dritte Mittheilung. S. 506.

Hilger, A. Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. S. 514.

Burkart. Cotorinde und Cotoin. S. 520.

Wagner, v., Rudolf. Die deutsche chemische Industrie auf der Centennialausstellung in Philadelphia 1876. S. 581.

Bibra, Freiherr v. Ernst. Ueber die Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen und über die Reduktion von Chlor Silber. S. 565.

V. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 222, Heft A.)

Kußel, Th. Einiges über Cellulosefabrikation (Schluss). S. 854.

Capitaine, F. Ueber die Herstellung von Wasserglas aus Infusorienerde. S. 868.

Jurisch, Konrad, Dr. Beiträge zur Kenntniss des Deacon'schen Processes der Chlordarstellung. S. 866.

Wagner, v., Rudolf. Zur Ammoniaksooda-Frage. S. 870.

Gautier, A. Ueber die betrügerische Färbung der Weine. S. 873.

Tobler's Verfahren zur Untersuchung der Zinkerse auf den Werken der Vieille-Montagne. S. 880.

Filsinger, F. Darstellung von kohlen saurem Lithium aus Lepidolith (Schluss). S. 885.

Guyard, Anton. Anilinschwarz mit Vanadiumverbindungen. S. 890.

VI. Comptes rendus.

(No. 20, 21.)

Magnier de la Source, L. Sur les hydrates du sulfate de cuivre, p. 899.

Villiers, A. Sur le chlorure margarique et ses dérivés, p. 901.

Prunier, L. Recherches sur la quercite, p. 908.

Demarçay, Eug. Sur l'acide angelique, p. 906.

Portes, L. Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces, p. 912.

Balland. De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité de sucre contenu dans la hampe de l'agave, p. 914.

Guignet, E., et Osorio de Almeida, G. Sur un fer météorique très-riche en nickel, trouvé dans la province de Santa-Catharina (Brésil), p. 917.

Daubrée. Remarques au sujet de la Communication précédente, p. 918.

Guignet, E., et Telles, A. Composition chimique des eaux de la baie de Rio-de-Janeiro, p. 919.

- Saint Claire Deville, H., et Debray, H. Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium, p. 926.
 Berthelot, M. Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension, p. 938.
 Wurtz, Ad. Sur la composition de quelques phosphites, p. 987.
 Jean, F. Note sur un procédé de titrage des sulfates alcalins, p. 978.
 Troost, L., et Hautefeuille, P. Sur les causes d'erreur qu'entraîne l'application de la loi des mélanges des vapeurs, dans la détermination de leur densité, p. 975.
 Boussingault, J. Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs, p. 978.
 Fodor, F. Sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins, p. 980.
 Guyot, P., et Bidaux, R. Note sur la recherche de l'acide rosolique en présence de la fuchsine, p. 982.
 Veltz, V., et Ritter, E. Nouvelles recherches sur l'action de la fuchsine non arsenicale, introduite dans l'estomac et dans le sang, p. 984.
 Picard, P. Recherches sur l'urée du sang, p. 991.
 Friedel, C. Sur des cristaux de fer oxydulé, présentant une déformation régulière, p. 996.

VII. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Tome XXVI. No. 10.)

- Lecocq de Boisbaudran. Nouvelles recherches sur le gallium, p. 438.
 Remarques de M. Boutlerow sur la Note de M. L. Henry, relative à la fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène, p. 439.
 Urbain, V. De la dissociation du bicarbonate de soude à la température de 100°, réponse à M. A. Gautier, p. 440.
 Miquel, Pierre. Sur les taches produites par l'acide sulfocyanique, p. 442.
 Cidve, P.-T. Sur les acides naphtylsulfureux nitrés et amidés et sur leurs dérivés, p. 444.
 Louguinine, W. Correspondance de Saint-Petersburg du 1/12 avril 1876, p. 448.

VIII. Journal of the Chemical Society.

(November 1876.)

- Crow, J. K. On Hypovanadic Oxide (Vanadium Tetroxide) and its Compounds, p. 463.
 Williams, W. Carleton. On some Compounds of Antimony Pentachloride with Alcohols and with Ether, p. 468.
 Buckley, J. Galley, M. B. On a New and Convenient form of Ureometer for Clinical Use, p. 466.
 Muir, M. M. Pattison. Note on the Perbromates, p. 469.

Preisaufrage.

Es werden zum Verfälschen der Butter ausser übermässigen Zusätzen von Wasser und Kochsalz am häufigsten fremde, billigere Fette benutzt. Der Nachweis der letzteren ist nicht leicht zu führen, besonders wenn es sich darum handelt, dass dies schnell und ohne zu umständliche Operationen geschehe. fehlt es noch heute an einer sicheren Methode.

Das unterzeichnete Bureau setzt daher einen Preis von
300 Mark

aus, für die Ermittlung einer sicheren und praktischen Prüfungsmethode der Kuhbutter auf Verfälschung durch fremde Fette.

Als Schlusstermin für die Einsendung der hierauf bezüglichen Arbeiten ist der 30. September 1877 bestimmt und haben die Herren Professor Dr. Heintz in Halle und Professor Dr. Knop in Leipzig sich gütigst bereit erklärt, im Verein mit dem Unterzeichneten die eingehenden Arbeiten zu beurtheilen.

Diese letzteren sind — ohne Namen — mit einem Motto zu versehen, jeder ein versiegelter Zettel beizulegen, welcher innen den Namen des Verfassers, aussen das die Arbeit bezeichnende Motto trägt und bis spätestens den 30. September 1877 an Herrn Apotheker Kohlmann in Leipzig-Reudnitz einzusenden.

Die preisgekürnte Arbeit bleibt Eigenthum des unterzeichneten Bureau

Leipzig, im November 1876.

Des pharmaceutischen Kreisvereins Leipzig Bureau für
Nahrungsmittel und für hygienische Zwecke.

B. Kohlmann,
Vorstand.

Berichtigungen.

Heft 11, Seite 928, Zeile 21 v. o. lies:	$C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	statt	$C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 \\ 2NO_2 \end{array} \right.$
- 14, - 1187, - 12 v. o. lies:	„dennoch“	statt	„demnach“.
- 16, - 1476, - 7 v. o. lies:	„Reduction“	statt	„Reaction“.
- - - 1477, - 8 v. o. lies:	„ $Cfy_3 Sn_3$ “	statt	„ $Cfy Sn_3$ “.
- - - - - 21 v. o. lies:	„ $2 Cfy_3 Fe_4 + FeCl_2$ “	statt	„ $2 Cfy_3 Fe Cl_2$ “.
- 17, - 1648, - 28 v. u. lies:	„vernichten“	statt	„erreichte“.
- - - 1644, - 9 v. o. lies:	„A“	statt	„A“.
- - - - - 18 v. o. lies:	„Thonerdesalze“	statt	„Thonsalze“.
- - - - - 26 v. o. lies:	„Ansäuern“	statt	„Aussäuern“.
- - - 1656, - 8 v. u. lies:	„Gefunden. Berechnet.“	statt	„Berechnet. Gefunden.“

Nächste Sitzung: Montag, 11. December.

Sitzung vom 11. December 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Zum Protocoll der letzten Sitzung bemerkt Herr Oppenheim, dass unter den Besuchern der letzten Vorstandssitzung sein Name durch Druckfehler ausgelassen sei. Das Protocoll wird nach dieser Berichtigung genehmigt.

Zu Mitgliedern werden vorgeschlagen

in Berlin die Herren:

Dr. Rich. Kirchner, Anhalt-Strasse 17 (durch Biedermann und Oppenheim),

Dr. John James Mackenzie, Joseph-Strasse 18 (durch Norton und Oppenheim),

Commerzienrath Julius Kauffmann, Neue Grün-Strasse 18 (durch A. W. Hofmann und G. Kühnemann).

ausserhalb Berlins die Herren:

O. Leverkus, 61. Faulkner Street, Manchester (durch Römer und Oppenheim),

Dr. Otto Wolkenhaar, Apotheker in Leer, Ostfriesland (durch Knopf und Wichelhaus),

Dr. Emil Berglund in Göteborg, Schweden (durch Blomstrand und Wichelhaus),

Dr. A. Winther,

Dr. C. Wittlinger, { Universitäts-Laboratorium, Giessen

R. Göring, Dr. E. Kuthe in Cöthen (sämtlich durch Laubenheimer und Wichelhaus),

Albert Hertel, Universitäts-Laboratorium in Freiburg i. Br. (durch Claus und Wichelhaus),

M. Demin von Wasowicz, ebenda (durch dieselben),

Dr. Schack Sommer, Harzer Bleiwerke in Osterode a. H. (durch Abrens und Haarmann),

Dr. Wilh. Lenz (durch R. Fresenius und H. Fresenius),

Dr. Albert Kläye in Basel, Hammer-Strasse Nr. 23 (durch E. Gnehm und G. Wyss),

Domenico Pecile, Assistent a. d. Stazione Agraria, Turin (durch A. Cossa und A. W. Hofmann),

Alfred Michel, Fabrikbesitzer in Eilenburg (durch J. Philipp und E. Sell),

Dr. Herm. Ost, Universitäts-Laboratorium in Leipzig (durch
H. Weddige und E. v. Meyer),

Max Seidel, Fabrik-Director in Worms (durch A. W. Hof-
mann und J. Cohen).

Zu Mitgliedern ernannt werden:

C. Zörnig in Bensberg bei Cöln,

Oscar Hartmann, Assistent am Schlosslaboratorium in
Tübingen,

Dr. Georg Fraude und Paul Friedländer, beide im
Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften
in München,

Dr. Frederick Guthrie, Professor der Physik an der School
of Mines London,

Ernst Häusel (Firma Heinrich Häusel), Fabrikant,
Pirna a. d. Elbe,

J. F. Eykmann, Director des Chem. Laborat. in Yokohama
(Japan),

Eugen Dietrich, Fabrikbesitzer in Helfenberg bei Dresden,
Alexander Pagenstecher, Hubert J. Schmitz, G. C.
Thomson, Adolf Isenbeck und Ernst Hintz, sämtlich
im Chemischen Institut von Strassburg,

Dr. O. Förster, Kalkscheunen-Str. 3,

Oscar Landgrebe, Oranienburger-Str. 64,

R. L. Barnes, Universitätslaboratorium,

W. L. Simpson, daselbst,

Paul G. W. Typke, daselbst,

Alfred Adair, daselbst,

Alonzo L. Thomsen, Friedrich-Str. 171,

Emil Helkenberg, Universitätslaboratorium,

Hermann Hunnius, Ziegel-Str. 19, III,

Wilh. Stackmann, Dorotheen Str. 94, III,

Dr. Boleslaw Dehmel, Linien-Str. 123, I,

Max Hein, Fabrikbesitzer, Catharinen-Str. 7, Breslau,

Dr. G. Krause in Cöthen,

Dr. E. Rimbach, Apotheker in Jülich,

N. A. Bibano, Chemiker der Alizarinfabrik von Solowjen
in Kirschatsch, Gouvernement Wladimir, Russland,

J. Edmund Clark, B. Sc., 20 Boolham, York,

L. P. Kinnicutt, Adr. Herrn Jonas Cahn, Bonn,

F. P. Treadwell, Universitätslaborator., Heidelberg,

Laureano Calderon y Arana, Professor an der Univer-
sität Santiago de Galicia in Spanien, a. Z. im Laborato-
rium des Collège de France, Paris,

Berlin,

- Dr. Heinrich Beckurtz, Collegium Carolinum, Braunschweig,
 Dr. Carl Portius, Lehrer an der landwirthschaftl. Anstalt in Hohenwesstedt in Holstein,
 G. Schuchert, Assistent am Universitätslaboratorium in Graz,
 Dr. Max Gruber, Assistent am Chemischen Institut der Universität und Dr. Michael Kretschy, IX.. Waisenhausgasse 8 in Wien,
 H. J. H. Scheurs, Nieuwe Ryn, Holland,
 Dr. E. Schunck in Kersall near Manchester,
 Léonce Rommelaere, Prof. am Musée de l'Industrie, 44 Rue de Namur,
 Albert Schlumberger, Fabrikbesitzer, 44 Rue du Billiard, } Brüssel,
 Dr. Huldreich Hagenbeck, daselbst, }
 Léon Erréra, 6 Rue Royale, }
 Michael Pannes, Poppeladorfer Allée, Bonn,
 A. Max, 31 Rue des Petites Ecuries, Paris,
 G. de Laire, Rue St. Sulpice N. 9, Paris.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- N. von Dellingshausen: Die rationellen Formeln der Chemie auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie. I. Theil: Die anorganischen Verbindungen; II. Theil: Die organischen Verbindungen. Heidelberg 1877. (Vom Verf.)
 D. Pawlow: Ueber die Einwirkung von Säurechloranhydriden auf sinkorganische Verbindungen. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
 Der Naturforscher, November.

Als Austausch:

- Chemisches Centralblatt, No. 48, 49.
 Deutsche Industrie-Zeitung, No. 48, 49.
 Monatsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Juli, August.
 Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, No. 18.
 Archives des sciences physiques et naturelles, Genève. No. 226 (Oct. 1876).
 Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 11.
 Gazzetta chimica italiana; fasc. X.
 Le Moniteur scientifique, Décembre 1876.
 Revue scientifique, No. 23, 24.

Durch Kauf:

- Comptes rendus, No. 22.

Mittheilungen.

487. Emil Elsaesser: Ueber eine Electrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen.

Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 1. December.)

Bringt man Magnesium mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in Berührung, so wird dasselbe bekanntlich unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Verdünnt man die Säure so stark, dass nur noch eine ganz geringe Gasentwicklung stattfindet, und verbindet dann mit dem Magnesium einen ebenfalls in die Säure tauchenden Platindrath, so wird die Gasentwicklung sofort stärker, und auch am Platin findet eine solche statt; zugleich überzieht sich das Magnesium mit einer dünnen schwarzen Schicht, welche verschwindet, wenn die Verbindung mit dem Platin aufgehoben wird. Verbindet man die beiden Dräthe anstatt direct mit sich selbst mit einer galv. Batterie, und zwar so, dass das Magnesium die Anode bildet, so bleibt die Erscheinung ganz dieselbe. Die Gasentwicklung an beiden Polen wächst mit der Stromstärke; mag man eine Batterie anwenden oder nicht, immer wird an der Anode nur halb so viel Gas entwickelt als an der Kathode. Diese von mir beobachtete Erscheinung habe ich auf Anregung von Herrn Professor Lothar Meyer etwas weiter verfolgt, und ich erlaube mir, demselben für seine Unterstützung, die er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Die eudiometrische Analyse zeigte, dass an beiden Polen das entwickelte Gas reiner Wasserstoff war. Wendet man statt des mit Schwefelsäure leitend gemachten Wassers eine mässig verdünnte Lösung von Bittersalz an, in welcher das Magnesium nicht schon für sich ohne den galv. Strom Gas entwickelt, so bleibt die Erscheinung dieselbe, nur scheidet sich nach einiger Zeit an beiden Polen Magnesiahydrat ab und zwar an der Anode als Pulver, an der Kathode aber als zusammenhängende durchscheinende Masse.

Als Batterie diente hier und in den folgenden Versuchen eine 6gliedrige Bunsen'sche Chromsäurebatterie.

Um die entwickelte Gasmenge mit der Menge des verbrauchten Magnesiums vergleichen zu können wurde der Versuch auf folgende Art ausgeführt: In einen Glastrog, der mit einer verdünnten Lösung von Bittersalz gefüllt war, wurden zwei graduirte Röhren, mit derselben Flüssigkeit gefüllt, umgekehrt hineingehängt. In die eine tauchte von unten das als Anode dienende vorher gewogene Magnesiumband, welches um ihm grössere Oberfläche geben zu können, spiralförmig

aufgewunden war, in die andere ein Platinblech. Um die entstehenden Niederschläge sammeln zu können, wurde die Oeffnung beider Röhren mit Leinwand zugebunden und dann der Strom durchgeleitet. Als bald trat Gasentwicklung ein und nach kurzer Zeit schieden sich auch die Niederschläge ab. Innerhalb 2 Stunden wurden an Wasserstoff abgeschieden an der

	bei 18° C. u. 0 ^m ,739	bei 0° C. u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode	134 CC.	122.2 CC.	0.0109
Kathode	250 -	227.9 -	0.0204
		zusammen	0.0313

Die an den Electroden abgeschiedenen Niederschläge von Hydrat wurden durch Glühen in Magnesia verwandelt und so erhalten an der

Anode	0.0617 gr. MgO mit 0.0247 gr. Mg.
Kathode	0.1090
	zusammen 0.0683 gr. Mg.

Der Gewichtsverlust der Anode betrug 0.447 gr. Mg. oder 37.4 Aequivalente¹⁾ in Milligrammen, also 6.1 Aeq. mehr als dem gesamten entwickelten Wasserstoff entsprach. Nur etwas mehr als ein Siebentel des oxydirten Magnesiums wurde als Hydrat abgeschieden. Es muss also ein basisches Salz entstanden sein.

In einem andern Versuch mit verdünnter Bittersalzlösung (1 Vol. conc. Lösung und 1 Vol. Wasser) in welchem zugleich ein Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet und der Wasserstoff an dessen Kathode aufgefangen wurde, wurden in 75 Minuten erhalten an der

	bei 19° C. u. 0 ^m ,7353	bei 0° C. u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode . . .	58 CC.	54.2 CC.	0.00486
Kathode . .	111 -	103.8 -	0.00994
Voltameter .	110 -	103.0 -	0.00985

Aufgelöst wurden an der Anode 0.158 gr. Magnesium, d. h. 13.20 Aeq. gegen 14.80 Aeq. Wasserstoff die an beiden Electroden entwickelt wurden, also 1.6 Aeq. weniger als dem gesamten Wasserstoff entsprach. Es wurde auch ein Versuch mit einer concentrirten Bittersalzlösung gemacht. Das Magnesium wurde von derselben aber auch ohne Zuthun des galv. Stroms ziemlich lebhaft gelöst. Es schied sich gar kein Niederschlag ab, und im Strom trat an beiden Polen ungefähr gleich viel Gas auf. Die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs war gleich der im Voltameter entwickelten Menge.

¹⁾ Mg = 28.34 = 2 Aequivalente.

Um die Menge des gelösten Magnesiumhydroxyds bestimmen zu können wurde der Versuch auch mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali gemacht. Der Apparat in welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, bestand aus einer Thonzelle, welche in ein Becherglas gestellt wurde. Ueber die Oeffnung der Zelle war mittelst eines dickwandigen weiten Kautschuckschlauchs ein Helm aus Glas gesetzt, durch welchen sowohl das Magnesium eingeführt, als auch das entwickelte Gas abgeleitet werden konnte. Sowohl das Becherglas als die Thonzelle waren mit der Kalisalzlösung gefüllt. Auf diese Weise war es auch möglich, die Flüssigkeiten an beiden Polen nach dem Versuch zu trennen.

Es wurden an Wasserstoff erhalten an der

	bei 22° C u. 0 ^m ,7875	bei 0° C u. 0 ^m ,760	Gewicht Gramme
Anode . . .	80 CC.	71.84 CC.	0.006485
Kathode des Voltameters	160 -	143.68 -	0.012870
also an beiden Elektroden zusammen			0.019305 gr.

Die Anode verlor durch Auflösung 0.296 gr. Magnesium oder 18.8 Aeq. Mg., also 0.5 Aeq. oder 0.006 gr. weniger, als dem entwickelten Wasserstoff entsprach, was offenbar Folge eines unvermeidlichen Versuchsfehlers ist. Abgeschieden waren 0.129 gr. MgO mit 0.0774 gr. Mg. oder 6.4 Aeq., mithin in Lösung verblieben 0.1486 gr. Mg oder 12.4 Aequivalente.

Die Analyse der Flüssigkeiten in beiden Gefäßen ergab folgendes:

a) Im inneren Gefäße der Thonzelle, waren 34.90 gr. Flüssigkeit enthalten. Aus zwei Dritteln derselben wurden 0.420 gr. $Mg_2 P_2 O_7$ gewonnen. Also enthielt die Thonzelle im ganzen 11.4 Aeq. Mg (oder 5,7 Atome) in Lösung. Der Verlust von 1 Aeq. oder 0.012 gr. gegen die oben berechnete Menge rührt wahrscheinlich daher, dass gelöstes Magnesium oder abgeschiedenes Hydrat in den Poren der Thonzelle hängen blieb.

b) Die Flüssigkeit im äusseren Gefäße betrug 146.77 gr. Die Hälfte derselben wurde mit einer Schwefelsäure titirt, welche in 1 CC. 0.03667 $H_2 SO_4$ enthielt.

Verbraucht wurden 8.85 CC., woraus sich ergibt, dass die gesammte Flüssigkeit im äusseren Gefäße 13.2 Aeq. oder Atome K als KOH enthielt, während sich aus dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe 12.9 Aeq. berechnen.

Diese Zahlen ergeben, dass eine dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe (12.9 Aeq.), so wie dem zur Kathode geführten Kalium (13.2 Aeq. ziemlich genau entsprechende Menge Magnesium (12.4 Aeq.) an der Anode in Lösung ging, während eine dem an der Anode ent-

wickelten Wasserstoffe (6.48 Aeq.) entsprechende Menge (6.4 Aeq.) Magnesium an der Anode oxydirt, aber nicht gelöst wurde.

Versuche, welche mit Zink an Stelle von Magnesium ausgeführt wurden, zeigten nichts besonderes. Das Zink löste sich ohne Gasentwicklung.

Aluminium setzte dem Strom einen sehr grossen Widerstand entgegen, als es in die Flüssigkeit getaucht wurde, wahrscheinlich weil es sich sofort mit einer dünnen nichtleitenden Oxydschicht überzog. Es trat eine sehr schwache Gasentwicklung ein. Es wurden jedoch keine messenden Versuche gemacht.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass Wöhler und Buff¹⁾ eine ganz ähnliche Erscheinung am Aluminium beobachtet haben, als sie durch Kochsalzlösung einen galvanischen Strom leiteten, dessen Anode aus Aluminium bestand. Hierbei trat auch an beiden Polen Wasserstoff auf. Zur Erklärung der Entwicklung von Wasserstoff an beiden Elektroden lässt sich zur Zeit wohl nur soviel sagen, dass durch die positive elektrische Ladung des Magnesiums, resp. Aluminiums, seine Affinität zum Sauerstoff so gesteigert wird, dass es ausser dem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffe noch anderen Sauerstoff aufnimmt und dessen Wasserstoff frei macht. Warum aber dieser überschüssig angenommene Sauerstoff gerade die Hälfte des elektrolytischen beträgt, möchte einstweilen schwer zu erklären sein.

Tübingen, im November 1876.

488. C. Böttinger: Ueber die Säuren: $C_5H_8O_4$.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe der letzten Jahre sind die von der Theorie geforderten Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ bekannt und damit dem Chemiker die Aufgabe geworden, nach Verknüpfungspunkten zwischen diesen Säuren einerseits und den durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen davon geschiedenen, ungesättigten Säuren zu suchen. Ich hatte mir zunächst die letztere Aufgabe gestellt und hoffte sie durch Abänderung des Reductionsmittels zu lösen.

Bekanntlich hat Kekulé (A.-S. I 338, II 101) durch Anwendung von Natriumamalgam die Säuren $C_5H_8O_4$ in gewöhnliche Brenzweinsäure übergeführt und Markownikoff (A. 182, 324) diese Angabe bestätigt. Ich glaubte durch Verwendung von Zinkstaub, welcher auf die alkoholischen Lösungen der drei Säuren einwirken sollte, zu einem anderen Resultate zu gelangen, fand mich indessen in meinen Erwartungen getäuscht.

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharm. 1857, CIII, 218.

Alle drei Säuren, also Citra-, Ita-, Mesaconsäure, werden in dieselbe gewöhnliche Brenzweinsäure übergeführt. Doch glaube ich die Bemerkung nicht unterlassen zu sollen, dass mir meine Versuche eine gewisse Verschiedenheit in der Energie dieser Ueberführung ergaben. So wurden die Citraconsäure und Itaconsäure genau gleichen Bedingungen, derselben Zeitdauer etc., unterworfen und doch fand sich am Ende des Versuchs eine ziemlich beträchtliche Menge unveränderter Itaconsäure. Die Citraconsäure war vollkommen umgewandelt. Bei Untersuchung des Verhaltens der Mesaconsäure wurde die Zeit der Einwirkung beträchtlich gekürzt. Wahrscheinlich in Folge dieses Umstandes blieben kleine Mengen Mesaconsäure unverändert.

Die Umwandlung erfolgt bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Ich fand es indessen zweckmässig, gegen das Ende der Reaction kleine Mengen Salzsäure zuzufügen, wodurch allerdings eine nicht unbedeutliche Menge organischer Säure, vielleicht in Form eines sauren Salzes, in Lösung bleibt, aber wie die Untersuchung lehrte, ebenfalls in umgewandelter Form.

Die aus den verschiedenen Säuren gewonnene Brenzweinsäure wurde sowohl unter sich, als auch mit der Säure verglichen, welche ich aus Weinsäure und Brenztraubensäure dargestellt habe.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde übereinstimmend bei 112°5 gefunden. Sie zeigte beim Erhitzen auf höhere Temperatur das bekannte Verhalten.

Da nun sämtliche von mir auf so verschiedene Weise gewonnene Säure in einer Beziehung von der Säure des Herrn Markownikoff abweicht, glaubte ich ihre Identität ferner durch Darstellung des Kalksalzes nachweisen zu sollen.

In einer Tabelle sagt Herr Markownikoff, das Bleisalz der gewöhnlichen Brenzweinsäure sei ein weisser Niederschlag. Diese Angabe findet sich auch in einer Arbeit des Herrn Wislicenus. Meine Säure giebt nur in äusserst concentrirtem Zustande eine Fällung mit basisch oder neutralem essigsauren Blei, welche sich indessen bei Zugabe von etwas mehr des Reagenzes oder von Wasser spielend löst. Die Säure giebt bei Anwendung normaler Concentration durchaus keine Fällung, selbst dann nicht, wenn sie zum grössten Theil mit Ammoniak neutralisirt wird. Auch die Lösung ihres Kalksalzes giebt keinen Niederschlag. Ich besitze schon seit langem Kenntniss von diesen Thatsachen, glaubte aber immer an ein Missverständniss oder an eine falsche Auffassung meinerseits und unterliess daher die Mittheilung. Doch halte ich die Veröffentlichung jetzt geradezu für Pflicht. —

Die aus der Citraconsäure durch glatte Ueberführung gewonnene Brenzweinsäure habe ich fractionsweise untersucht und in das Kalksalz verwandelt; bei der aus den anderen Säuren gewonnenen Brenzweinsäure glaubte ich mich mit einer Analyse begnügen zu können.

Aus Citraconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium lieferte bei der Analyse:

$H_2O = 17.38 \text{ pCt.}; 17.63 \text{ pCt.}; 17.40 \text{ pCt.}$

$Ca = 23.43 \text{ - } 23.35 \text{ - } 23.46 \text{ -}$

Aus Itaconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium lieferte:

$H_2O = 17.56 \text{ pCt.}; Ca = 23.31 \text{ pCt.}$

Aus Mesaconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium ergab:

$H_2O = 17.37 \text{ pCt.}; Ca = 23.33 \text{ pCt.}$

Brenzweinsaures Calcium + 2aq verlangt

$23.53 \text{ pCt. Ca und } 17.47 \text{ pCt. } H_2O.$

Aus diesen Angaben erhellt genügende Uebereinstimmung. Einstweilen bleibt es indessen eine eigenthümliche Erscheinung, dass eine so einfache, in der Kälte verlaufende Reaction, so verschiedenartige und sicher sehr verschieden constituirte Säuren glatt in dasselbe Product überführt.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung möchte ich noch eines Umstandes Erwähnung thun, zu dessen Kenntniss ich durch das Studium der Eigenschaften der Säuren $C_2H_2O_4$ gelangte. Ich erkannte nämlich in der Citraconsäure sofort die mit Wasserdämpfen flüchtige, eigenthümlich riechende Säure, welche ich bei der Darstellung der Brenzweinsäure aus Brenstraubensäure erhalten habe, die ich jedoch nur durch Bereitung und Analyse des Bariumsalzes charakterisirt habe. Die Analysen des Bariumsalzes finden sich Seite 837 dieser Berichte angeführt. Um ganz sicher zu sein, habe ich citraconsaures Barium dargestellt. Die Eigenschaften dieses und des von mir früher beschriebenen Salzes stimmen vollkommen mit einander überein. Beide Salze lösen sich sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser, beide scheiden sich aus der heissen concentrirten Lösung in Form glänzender Blättchen ab. Beide Salze enthalten $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welches zum grössten Theil bei 130° entweicht. Die letzten Spuren verflüchtigen sich erst beim Erhitzen auf 150° .

Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Zahlen:

Gefunden: $14.43 \text{ pCt. } H_2O$ und 51.55 pCt. Ba,

während sich aus der Formel $C_2H_2BaO_4 + 2\frac{1}{2} \text{ aq}$ berechnen:

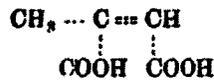
$14.51 \text{ pCt. } H_2O$ und 51.69 pCt. Ba.

Beim Nachsehen der früher angeführten Analysen wird man allerdings eine kleine Differenz bemerken, dieselbe ist indessen nicht wesentlich und rührt daher, weil allzugrosse Aengstlichkeit mich hinderte, beim Trocknen die Temperatur 130° zu überschreiten. Die Uebereinstimmung wird vollkommen, wenn man in Betracht zieht, dass ein Manco von im Durchschnitt $0.46 \text{ pCt. } H_2O$ einen Verlust von 0.30 pCt. Ba bedingt. —

Das Auffinden der Mesaconsäure bei Behandlung der Brenztraubensäure mit concentrirter Salzsäure findet hiermit selbstverständ-

lich eine Erklärung, sie ist eben Umwandlungsprodukt vorher gebildeter Citraconsäure. (Ich überzeugte mich von dieser Thatsache durch den Versuch.)

Hiermit glaube ich den Nachweis geführt zu haben, dass die von mir Seite 839 aufgestellte Theorie die grösste Wahrscheinlichkeit hat. Weiter kann die Bildung der Citraconsäure aus Brenztraubensäure, ihre Umwandlung in Brenzweinsäure den Schluss wohlberechtigt erscheinen lassen, ihre Constitution auszudrücken durch das Schema:



Dasselbe giebt ausserdem den Eigenschaften dieser Säure den entsprechendsten Ausdruck.

Bonn, 6. December 1876.

489. Siegfried Stein: Ueber Herstellung von Waagebalken, Thermometer und Kreistheilscheiben aus Bergkrystall.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Anschluss an meine Berichte in den Sitzungen der hiesigen Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 14. December 1874 und 3. Juli d. J. über Längen-Maassstäbe, Gewichte, Hahnen etc. etc. aus Bergkrystall, deren Herstellung wie derzeit angegeben von mir veranlasst wurde, kann ich heute über einige neu in Vorbereitung befindliche Gegenstände aus diesem Material berichten. Zunächst erwähne ich, dass man neuerdings bei der Herstellung von Normal-Gewichten aus Bergkrystall auf meine ersten Vorschläge zurückgekommen ist und die einzelnen Gewichtstücke als Kugeln herstellt und nur ausnahmsweise die Cylinderform wählt. Die Achsenlagen sind dann per se immer richtig, mag man ein solches Stück beim Schleifen von irgend einer beliebigen Seite her in Angriff nehmen. Die Arbeit ist wesentlich erleichtert und die Kosten für Diamantstaub zum Ausbohren der Cylinder fallen ganz fort. Die mühsame und zeitraubende Arbeit der Adjustirung erfordert jedoch immer viele Zeit bei dem harten Material. Immerhin könnte der Fabrikant die Kugelgewichte billiger liefern als die Cylindergewichte.

Um nun mit solchen unveränderlichen Gewichten auch genau wägen zu können, bedarf es einer möglichst ebenso unveränderlichen Waage. Deren Hauptbestandtheile sind der Waagebalken und die beiden Wiegeschalen, welche alle drei möglichst leicht sein sollen. Nun hat Bergkrystall nur ein sp. Gw. von 2.65 ist also nahezu ebenso leicht wie Aluminium mit dem sp. Gw. 2.61.

Aber die Eigenschaft weder von Säuren noch von Basen noch

von der Luft und deren Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden, zeichnet den Bergkrystall vortheilhaft aus vor dem Aluminium und vor vielen anderen zu diesem Zweck bisher benutzten Metallen, die zudem alle schwerer sind. Für die Anwendung eines Waagebalkens aus Bergkrystall spricht ganz besonders der Umstand, dass er relativ starr ist und sich bei normaler Belastung nicht biegen kann. Die Elasticitätsgrenze liegt sehr nahe der Bruchgrenze. Die Tragfähigkeit des Bergkrystalls zu bestimmen und dessen Elasticitätsgrenze genau zu ermitteln bin ich beschäftigt, um darnach die erforderliche Höhe und Dicke eines Waagebalkens bei gegebener Länge und beanspruchter Belastung zum Voraus berechnen resp. feststellen zu können.

Um den drei einzulegenden Achsen genügenden Halt zu geben, muss ein solcher Waagebalken in der Mitte und an beiden Enden etwas dicker sein, wird aber in seinen übrigen Parthien auf das geringste zulässige Maass abgeschliffen, um ihn möglichst leicht zu erhalten.

Das Einbohren der Achsenlöcher geschieht auf einer sehr genau arbeitenden Parallelbohrmaschine, da ein späteres Nacharbeiten nicht möglich ist. Selbstverständlich muss die Längenrichtung des Waagebalkens mit der Hauptachse parallel liegen, ähnlich wie beim Längenmaassstab, um gleiche Ausdehnung und Zusammenziehung der beiden Hälften zu sichern.

Nachdem die Richtigkeit und Brauchbarkeit der Längen-Maassstäbe aus Bergkrystall anerkannt ist, lag für mich der Gedanke nahe, auch auf die Anfertigung von getheilten Kreis Scheiben hin zu wirken zur Benutzung an Fernrohren, Theodolithen, Quadranten und ähnlichen optischen Apparaten.

Der Krystallmaassstab ändert sich nicht, die Krystallscheibe wird sich ebenso wenig ändern, nur muss eine solche Scheibe aus dem benutzten Bergkrystall quer gegen dessen Hauptachse, also parallel den drei Nebenachsen geschnitten werden. Aehnlich sollen die Krystallschalen zu den Normalwaagen angefertigt werden, dann ist eine Volum-Veränderung nicht zu befürchten.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hatte eine Preisaufgabe angeschrieben, die Ursachen der Veränderung der Thermometer und die Mittel zur Beseitigung dieser Uebelstände anzugeben. Es galt ein unveränderliches Normalthermometer zu schaffen. Dieses kann nur aus Bergkrystall hergestellt werden und zwar aus einem Stück, ähnlich wie solche zu den Längenmaassstäben benutzt werden. Die Stahladeln zu den subcutanen Injectoren (für Mediciner) werden der Länge nach ausgebohrt und bekanntlich ziemlich fein. Aehnlich wird der Theil des Bergkrystallstabes ausgebohrt, welcher als Thermometerröhre dienen soll, und nach dem Bohren po-

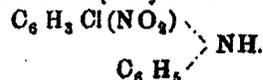
lirt. Ist dies geschehen, so wird das offene Ende der Röhre weit ausgebohrt zur Herstellung des Quecksilbergfäßes und zwar so weit wie möglich, damit es viel Quecksilber fassen kann. In das äussere Ende wird ein conischer Stöpsel aus Bergkrystall absolut luftdicht eingeschliffen, ähnlich wie die Schlüssel in den Hahn aus Bergkrystall eingeschliffen werden. In das äusserste Ende des Schlüssels wird ein Eisenstäbchen fest eingekittet, um den Stöpsel durch einen Magneten unter der Luftpumpe beim Füllen des Thermometers zum Öffnen und Verschliessen bewegen zu können. In freier Luft bleibt das Thermometer durch den Luftdruck von selbst geschlossen. Ein Keilverschluss aus Bergkrystall durch den Stöpsel sichert ihn ausserdem. Ein derart hergestelltes Thermometer ändert sich weder in der Länge noch in der Weite. Gegen ein Glas- oder Metall-Thermometer ist und bleibt es normal, unveränderlich.

Bonn. den 7. December 1876.

490. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt¹⁾, dass das in 4 „physikalisch-isomeren“ Modificationen existirende Dinitrochlorbenzol, welches man durch Nitriren von Metachlornitrobenzol erhält, in eigenthümlicher Weise mit Natronlauge und mit Anilin reagirt. Durch Kochen desselben mit Natronlauge erhielt ich neben Natriumnitrit das Chlornitrophenol von den Schmelzpunkten 32.7 und 38.9°, durch Behandlung mit Anilin neben salpetrigsaurem Anilin (resp. dessen Umwandlungsprodukten) das Chlornitrodiphenylamin



Die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften dieses Dinitrochlorbenzols liessen es wünschenswerth erscheinen, die Constitution desselben zu ermitteln. Schon früher habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass es als Meta-para-dinitrochlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}[\text{1}]\text{NO}_2[\text{3}]\text{NO}_2[\text{4}]$ zu betrachten sei, und hat sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, diese Vermuthung in der That als richtig erwiesen.

Als in die Lösung dieses Dinitrochlorbenzols (70 Gr.) in absolutem Alkohol (350 cbcm.) Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet wurde, färbte sich dieselbe sofort gelb. Nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war in reichlicher Menge ein Chlornitranilin

¹⁾ Diese Berichte IX, 760 und 768. Bei dieser Gelegenheit will ich darauf aufmerksam machen, dass in der citirten Mittheilung S. 764. Zeile 12 v. u. statt 38.8° zu lesen ist: 38.8°.

auskrystallisirt, während die überstehende Flüssigkeit Ammoniumnitrit enthielt. Die Reaction war also im Sinne der Gleichung:



verlaufen. Obwohl eine Probe der Mutterlauge dieser Krystalle beim Eingliessen in Wasser einen Niederschlag gab, der sich nach dem Auswaschen mit Wasser in rauchender Salzsäure vollständig löste, wurde das Produkt doch erst nach weiterem 5 tägigem Stehen verarbeitet, um der vollständigen Umwandlung etwa noch vorhandener Spuren von Dinitrochlorbenzol sicher zu sein. Durch Fällen mit Wasser, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein Chlornitranilin erhalten, das in chromgelben, langen, wenige Millimeter breiten, sehr dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 123.5° (nicht corr.) schmolz. Die Analyse ergab:

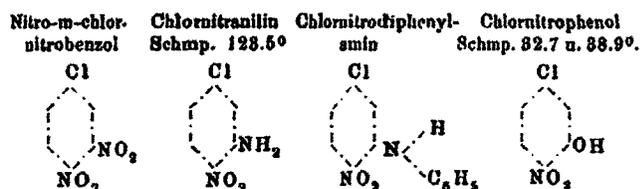
	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	20.58	20.63
Stickstoff	16.23	16.41

Bei Zersetzung mit Aethylnitrit lieferte es Paranitrochlorbenzol, das bei 83° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	22.54	22.51
Stickstoff	8.88	8.92

Dieses Paranitrochlorbenzol wurde zur weiteren Identificirung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das sogenannte oktaëdrische Chloranilin übergeführt, das bei 69.5° schmolz.

Danach kommt den nachgenannten Körpern die durch die beige-setzten Schemata ausgedrückte Constitution zu:



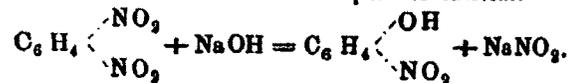
Dieses Chlornitranilin $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ [1] NO_2 [2] Cl [5]¹⁾ ist identisch

¹⁾ Um in dem Namen der Verbindung gleichzeitig die Constitution auszudrücken, reichen in manchen Fällen die Präfixe Ortho-, Meta- und Para- nicht aus. Will man consequenter Weise in den Anilinderivaten der Amidogruppe die Stellung 1 geben, so lässt sich z. B. die Constitution des Chlornitranilins $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ [1] NO_2 [2] Cl [5] mit Hilfe der genannten Präfixe nicht unzweideutig in der Benennung angeben. Ich schlage daher vor, die andere Orthostelle 6 durch Allortho- (zusammenggezogen aus *ἄλλοτ* und *ὀρθός*) und die andere Metastelle 6

mit dem von W. Körner¹⁾ sowie von Beilstein und Kurbatow²⁾ aus Paranitro-metadichlorbenzol $C_6H_3Cl[1]Cl[3]NO_2[4]$ durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Chlornitranilin. Beilstein und Kurbatow haben aus diesem Chlornitranilin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure ein bei 72° schmelzendes Chlorphenylendiamin $C_6H_3NH_2[1]NH_2[2]Cl[4]$ dargestellt, und ist dieses danach identisch mit dem von mir durch Reduction des Nitro-m-chlornitrobenzols erhaltenen Chlorphenylendiamin, für das ich früher genau denselben Schmelzpunkt fand.

Derartige Reactionen zwischen Nitroverbindungen und Ammoniak sind nur wenige bekannt. Körner³⁾ erhielt durch Erhitzen des Nitro-m-bromnitrobenzols $C_6H_3Br[1]NO_2[3]NO_2[4]$ mit alkoholischem Ammoniak das Bromnitranilin $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ und durch gleiche Behandlung des β -Dinitroparadichlorbenzols das Dichlornitranilin vom Schmelzpunkt 66.4° , dem entweder die Formel $C_6H_3.NH_2[1]NO_2[2]Cl[3]Cl[6]$ oder $C_6H_3.NH_2[1]Cl[3]NO_2[4]Cl[6]$ zukommt. Ferner hat Austen⁴⁾ aus dem von ihm als α -Dinitroparadibrombenzol bezeichneten Körper durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dibromnitranilin vom Schmelzp. 75° dargestellt. Da in dem Nitro-m-bromnitrobenzol und dem Nitro-m-chlornitrobenzol die beiden Nitrogruppen zu einander in der Orthostellung stehen, durfte man vermuthen, dass die Reactionsfähigkeit der einen Nitrogruppe durch diese Orthostellung bedingt sei, zumal da man bei Meta- und Paradinitrohalogenverbindungen derartige Umsetzungen nicht beobachtet hat.

Unter diesen Umständen erschien es von Interesse, das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Natronlauge und Ammoniak kennen zu lernen. Kocht man Orthodinitrobenzol (Schmelzp. 117°) mit reiner verdünnter Natronlauge (specif. Gewicht 1.055), so löst es sich unter Entwicklung von etwas Ammoniak leicht auf, wobei neben salpetrigem Natrium das Natriumsalz des Orthonitrophenols entsteht:



Zur Reindarstellung des Nitrophenols entfernt man zunächst aus der rothen filtrirten Lösung durch Einleiten von Wasserdampf einen damit flüchtigen Körper (unverändertes Orthodinitrobenzol?), versetzt

durch Allometa- (*ἄλλος* und *μετά*) zu bezeichnen. Danach wäre das erwähnte Anilinderivat Allometachlor-orthonitranilin (oder Allorthonitro-metachloranilin) zu benennen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1874, 376.

²⁾ Ann. Chem. 182, 109 u. 105.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1874, 849 und 853.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 622.

darauf mit Schwefelsäure und unterwirft der Destillation mit Wasserdampf, wobei neben etwas Blausäure das Orthonitrophenol übergeht. Dieses wurde in das in scharlachrothen sechseitigen Blättchen krystallisirende Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ba$ übergeführt, das bei der Analyse folgende Werthe ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
Barium	33.17	33.17	33.20

Das daraus abgeschiedene Nitrophenol besass eine citronengelbe Farbe, schmolz bei 44.8° und war namentlich, wie sich schon aus seiner Darstellung ergibt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	10.07	10.35

Das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak habe ich aus Mangel an Material noch nicht eingehender untersuchen können. Doch habe ich beobachtet, dass es mit alkoholischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Ammoniumnitrit reagirt; die mit der Zeit gelb gewordene Lösung wird wohl nichts Anderes als Orthonitranilin enthalten.

Aus dem Mitgetheilten darf man wohl schliessen, dass alle Orthodinitroverbindungen beim Kochen mit Natronlauge ein Phenol und Natriumnitrit und bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine Amidoverbindung neben Ammoniumnitrit liefern.

Es wird jetzt von Interesse sein, das Verhalten der Orthodinitroverbindungen gegen Cyankalium zu untersuchen.

Giessen, Universitätslaboratorium, im December 1876.

491. Emanuel Glatzel: Ueber die bei der Lösung des Titanmetalls in Säuren entstehende Oxydationsstufe und einige neue Verbindungen des Titans.

(Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 7. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1850 veröffentlichte Wöhler ¹⁾ einen Aufsatz „über die Natur des metallischen Titans“, und gab darin in Bezug auf die Löslichkeit desselben in Säuren folgende Angaben: „Von Chlorwasserstoffsäure wird Titan, jedoch erst beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür: $TiCl_2$. Ammoniak bildet damit einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydulhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoff zu entwickeln

¹⁾ Liebig's Ann. Bd. 73, S. 34.

und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.“

Wöhler muthmasste hiernach also, dass beim Auflösen von metallischem Titan Titanoxydulverbindungen entstehen. — Etwa 10 Jahre später, im Jahre 1863 erschien eine Arbeit von Rudolph Weber ¹⁾ „über die isomeren Modificationen der Titansäure und über einige Titanverbindungen.“ Er spricht hierbei auch von der Löslichkeit des Metalls in Säuren und sagt in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wörtlich: „Diese Säuren lösen das Metall unter Erzeugung violetter Flüssigkeiten, welche die Reactionen des von Ebelmen beschriebenen Titansesquioxides zeigen, wonach das Vorhandensein von Monoxydsalzen, die nach Wöhler's Vermuthung hierbei entstehen, in den Lösungen des Titanmetalls in jenen Säuren zweifelhaft erscheint.“

Weber glaubte annehmen zu müssen, dass sich beim Auflösen von Titanmetall in Säuren Sesquioxydverbindungen bilden.

Die einzige Angabe, welche sich noch auf die Löslichkeit des Metalls in Säuren bezieht, und die von Merz ²⁾ aus dem Jahre 1865 gelegentlich eines Aufsatzes „Beiträge zur Kenntniss der Titansäure“ herrührt, bezieht sich in keiner Weise auf die Klärung der differenten Meinungen. Eine neue Untersuchung der Frage, ob das Titanmetall beim Auflösen in Säuren Oxydul- oder Sesquioxydverbindungen bildet, erschien daher als wünschenswerth, und ich unternahm es aus diesem Grunde einige Versuche in dieser Richtung hin anzustellen.

Zu meinen Untersuchungen verwendete ich Rutil von St. Yrieux bei Limoges. Es waren kleine Krystalle von rothbrauner Farbe. Sie wurden zur Darstellung des metallischen Titans nach der schon von Berzelius angewandten Methode ³⁾ zunächst küsseret fein zerstoßen, im Achatmörser noch zerrieben, dann mit saurem Fluorkalium zusammengeschmolzen und die Schmelze darauf mit heissem Wasser ausgelaugt. Beim Erkalten der heissen Lauge krystallisirte das Titanfluorkalium in seidenglänzenden Blättchen heraus. Da dieselben von der anhaftenden eisenhaltigen Mutterlauge durch Umkrystallisiren nur schwer und mit grossem Verlust an Material zu befreien gewesen wären, — da das Titanfluorkalium nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, wie vielfache Versuche zeigten —, so wurde zu der heissen Lösung des Salzes so lange Ammoniumhydrosulfür gesetzt, bis eine herausgenommene Probe auf weiteren Zusatz dieses Reagens einen völlig weissen Niederschlag von Titansäure lieferte, die Lösung also keine Spur von Eisen mehr enthielt. Das entatandene Schwefeleisen

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 120, S. 287.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie Bd. 99, S. 157.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 4, S. 3.

wurde abfiltrirt und das nunmehr völlig reine Titanfluorkalium zur Trockniss abgedampft, hierauf mit der nöthigen Menge Natrium zusammengebracht und im gut verschlossenen Porzellantiegel erhitzt. Die Reaction des Natriums auf das Titanfluorkalium vollzog sich ziemlich ruhig unter mächtiger Entwicklung weisser Dämpfe. Das auf diese Weise erhaltene Produkt stellte eine poröse, schwarze Masse dar, welche an verschiedenen Stellen messingene oder bronzefarbige Theile zeigte. Es wurde sehr fein zerrieben, die leichteren titansäurehaltigen Theile mit vielem Wasser weggeschlemmt und dann das grauschwarze Pulver auf einem Filtrum anhaltend mit warmem Wasser gewaschen.

Das so erhaltene möglichst reine Titan stimmte mit den Angaben, welche Wöhler über das Metall macht, völlig überein.

Zur Entscheidung oben angeregter Frage wurde nun dieses Titan der Einwirkung von Säuren ausgesetzt. Um hierbei eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft auszuschliessen, nahm ich die Auflösung des Metalls im Kohlensäurestrom vor. Das Resultat der Einwirkung war jedoch dasselbe, wie bei Versuchen, bei denen die Luft freien Zutritt hatte.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lieferten keine farblose, sondern eine dunkelviolette Lösung, welche bei letzterer Säure freilich erst beim Auflösen grösserer Mengen von Metall und bei grösserer Concentration sichtbar wurde. Diese Lösungen gaben genau die von Ebelmen¹⁾ beschriebenen Reactionen der Titansesquioxydverbindungen.

Dieselben sprachen vor der Hand für Rudolph Weber's Ansichten. Der bestimmte Nachweis aber, ob man es mit Titansesquioxyd oder Titanoxydulverbindungen zu thun habe, war nur dadurch zu führen möglich, dass Verbindungen in fester Form aus dieser Lösung hergestellt und untersucht wurden.

Es gelang denn auch folgende Salze zu erhalten und zu analysiren, wodurch, wie ich glaube, die Sache endgiltig dahin entschieden wurde, dass durch die Auflösung des Titans in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure Titansesquioxydverbindungen entstehen, Fluorwasserstoffsäure hingegen das Metall sofort zu Titanfluorid oxydirt, und dass auf keinen Fall durch Auflösen des Titanmetalls in Säuren Titanoxydulverbindungen erhalten werden können:



Schon Ebelmen²⁾ stellte Versuche an, eine wasserhaltige Verbindung des von ihm zuerst dargestellten wasserfreien Titansesquichlorürs Ti_2Cl_6 , dadurch zu erhalten, dass er letzteres mit Was-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. III. Serie, Tom. XX, p. 385.

²⁾ Am eben erwähnten Orte.

ser behandelte. Die auf diese Weise bereitete Masse zersetzte sich aber beim Verdampfen zur Trockniss in Chlorwasserstoffsäure und wie er meint in blaues Oxychlorid, welches er jedoch nicht weiter untersuchte.

Andere Versuche liegen nicht vor. Ich stellte die obige Verbindung dar, indem ich die violette Lösung, welche durch Behandeln von Titan mit Chlorwasserstoffsäure entsteht, bis zur Krystallisation abdampfte. Sie wurde hierbei immer dunkler, schliesslich kirschroth und setzte sehr fein zertheilte Titansäure ab, was ein öfteres Filtriren nöthig machte. Schliesslich erhielt ich ein Salz von grüner Farbe, welches sich im Wasser nicht wieder völlig klar löste, sondern hierbei immer kleine Mengen von Titansäure in sehr fein zertheiltem Zustande absonderte, so dass die Lösung opalisirend erschien. Sie war violett, entfärbte sich jedoch nach längerem Stehen und gab dann die Titansäurereactionen. Das Salz hatte sich also höher oxydirt.

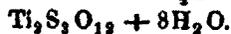
Die Analysen ergaben folgende Werthe:

Berechnet für $Ti_2Cl_6 + 8H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
2 Ti = 21.19 pCt.	20.57 pCt.	21.28 pCt.	20.04 pCt.
6 Cl = 47.02 pCt.	47.04 pCt.	47.29 pCt.	47.12 pCt.
	IV.	V.	VI.
8 H ₂ O = 31.79 pCt.	31.02 pCt.	32.04 pCt.	31.56 pCt.
100.00 pCt.			

Diese Zahlen rechtfertigen den Schluss, dass die untersuchte Verbindung die Zusammensetzung habe: $Ti_2Cl_6 + 8H_2O$.

Uebrigens möchte ich hier bemerken, dass die Art und Weise der Ausführung dieser und der folgenden Analysen, sowie die Details derselben in einer demnächst in den Annalen der Chemie und Pharmacie erscheinenden ausführlicheren Abhandlung auseinandergesetzt werden. Hier sei nur noch erwähnt, dass bei Berechnung der Analysen als Atomgewicht des Titans die Zahl 48 zu Grunde gelegt wurde.

Sulfat des Titansesquioxides



Die ersten Versuche, diese Verbindung herzustellen, rühren von Ebelmen ¹⁾ her. Er behandelte das Titansesquichlorür mit Schwefelsäure und brachte die erhaltene Masse nach Vertreibung der Chlorwasserstoffsäure unter dem Exsiccator zur Trockniss. Er erhielt auf diese Weise ein Produkt, welches kaum Rudimente von Krystallen zeigte und eine warzenartige Masse von violetter Farbe repräsentirte. Die Analysen dieser Verbindung gaben ihm immer einen viel grösser-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. III. Série, Tome 20.

ren Schwefelsäuregehalt, als es das normale Sulfat erfordert hätte, so dass er aus diesem Grunde auf die Angabe der erhaltenen Resultate Verzicht leistete.

Ich stellte das Titansesquioxidsulfat dar, indem ich metallisches Titan in Schwefelsäure löste, was sehr leicht und bei nur geringem Erwärmen unter ziemlich heftiger Entwicklung von Wasserstoff vor sich ging. Die erhaltene Lösung war von violetter Farbe, welche bei weiterer Concentration einen prächtig blauen Schimmer zeigte. Das Salz krystallisirte leicht aus der Lauge heraus und bildete kleine Häufchen von Krystallen, welche blätterartig neben einander sassen. Sie lösten sich klar und vollständig wieder in Wasser auf, schieden aber beim Kochen einen schwarzen Niederschlag ab, der sich mit der Zeit heller färbte und schliesslich weiss wurde.

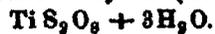
Die Analysen ergaben folgende Werthe:

Berechn. als $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
2Ti = 18.18 pCt.	17.94 pCt.;	17.84 pCt.;	18.02 pCt.;
3S = 18.18 pCt.	18.52 pCt.;	18.22 pCt.;	18.34 pCt.;
12O = 36.37 pCt.			
	IV.	V.	VI.
$H_2O = 27.27$ pCt.	27.50 pCt.;	27.14 pCt.;	27.93 pCt.
100.00 pCt.			

Diese Zahlen zeigen, dass dem untersuchten Salze die Formel $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$ zukommt.

Der kleine Ueberschuss an Schwefel, welchen die Analysen ergaben, rührt wohl lediglich von dem Anhaften von etwas Schwefelsäure aus der Mutterlauge her, die sich aber nicht entfernen liess.

Sulfat des Titanbioxydes (der Titansäure)



Bereits Merz¹⁾ stellte eine Verbindung von der Formel $TiSO_5$ dar. Es war dies also ein basisches Sulfat.

Die von mir hergestellte Verbindung von Titansäure und Schwefelsäure repräsentirt das normale Sulfat.

Es wurde dadurch erhalten, dass ich zu dem eben beschriebenen Sulfat des Titansesquioxides Salpetersäure setzte. Es fand hierbei schon bei geringem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxyd eine Entfärbung der violetten Lösung statt. Wurde dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eingedampft und zur Verjagung des Ueberschusses derselben vorsichtig erhitzt, so lieferte sie eine vollkommene klare und durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, harzähnliche Masse, die mit Begierde Feuchtigkeit aus der

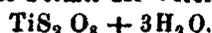
¹⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. 99, S. 157.

Luft anzog und dann zerfloss. Sie gab beim Glühen Wasser und Schwefelsäure ab und hinterliess eine weisse Masse, die wahrscheinlich nur aus Titansäure bestand. In Wasser löste sich die ursprüngliche Verbindung vollkommen klar auf.

Die Analysen ergaben:

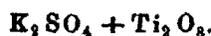
Berechnet für $TiS_2 O_8 + 3H_2 O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Ti = 16.22 pCt.	15.99 pCt.;	16.12 pCt.;	15.78 pCt.
2S = 21.62 pCt.	21.81 pCt.;	21.93 pCt.;	21.94 pCt.
8O = 43.25 pCt.			
$3H_2 O = 18.91 pCt.$	IV.	V.	VI.
	19.02 pCt.;	18.73 pCt.;	18.56 pCt.
<u>100.00 pCt.</u>			

Hiernach ist also die Formel der Verbindung:



Schwefelsaures Titanbioxyd. --- Schwefelsaures Kali
($TiS_2 O_8 + K_2 SO_4 + 3H_2 O$)

Schon C. M. Warren¹⁾ stellte diese Verbindung im Jahre 1857 dadurch her, dass er Titansäure mit saurem schwefelsauren Kali zusammenschmolz, — bekanntlich löst sich darin Titansäure —, die geschmolzene Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelte, den grössten Theil der überschüssigen Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur abdampfte und so eine krystallinische Masse erhielt, aus welcher durch Behandeln mit Wasser das überschüssige schwefelsaure Kali ausgezogen wurde, während eine bedeutende Menge in Wasser und Chlorwasserstoffsäure schwerlöslicher Krystalle zurückblieb. Das Salz wurde durch vieles Wasser zersetzt. Mit Fliesspapier so weit als möglich gereinigt und bei 100° C. getrocknet, ergab die Analyse für dasselbe nahezu die Formel:



Ich erhielt dieses Salz mit Wasser verbunden dadurch, dass ich das oben beschriebene normale Sulfat des Titanbioxydes in Wasser löste, zu dieser Lösung eine berechnete Menge von schwefelsaurem Kali brachte und unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure krystallisiren liess. Es setzten sich hierbei am Boden der Schaal kleine Krystalle an, welche sich schwer im Wasser lösten und beim Kochen unter Abscheidung sehr fein zertheilter Titansäure zersetzt wurden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 102, S. 449.

Berechnet für:	Gefunden:			
$K_2SO_4 + TiS_2O_8 + 3H_2O$:	I.	II.	III.	IV.
2K = 16.66 pCt.	—	—	16.26 pCt.;	17.19 pCt.
Ti = 10.26 pCt.	10.49 pCt.;	10.73 pCt.;	10.84 pCt.;	10.07 pCt.
3S = 20.51 pCt.	19.85 pCt.;	19.98 pCt.;	—	—
12O = 41.03 pCt.				
		V.	VI.	
$3H_2O = 11.54$ pCt.		11.95 pCt.	12.21 pCt.	
100.00 pCt.				

Hiernach kommt also dem Salze die Formel:



zu.

Fluortitan.

In der Hoffnung, dass Fluorwasserstoffsäure auf metallisches Titan ebenso wie Chlorwasserstoffsäure wirken, also ein Sesquichlorür bilden würde, behandelte ich eine grössere Menge von Titan mit verdünnter Flusssäure. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine heftige Wasserstoffentwicklung statt, während sich die Flüssigkeit erwärmte. Das Resultat der Einwirkung war eine farblose Flüssigkeit, aus welcher mit Ammoniak sofort weisse Titansäure gefällt wurde. In Folge der grossen Verwandtschaft des Titans zum Fluor hatte sich also das wahrscheinlich zunächst entstandene Titansesquifluorür gleich zu Fluorid umgesetzt. Da es nicht möglich war die Flüssigkeit über dem Wasserbade zur Trockniss zu bringen, so wurde sie über freiem Feuer erhitzt, wobei Fluorwasserstoffsäure entwich. Die trockne Masse, welche weiss aussah, erwärmte sich beim Betopfen mit neuer Flusssäure.

Die Analysen, welche mit der trockenen Masse ausgeführt wurden, führten zu keinem bestimmten Resultat. Sie ergaben im Durchschnitt 43.94 pCt. Fluor, und es ergibt sich daraus, dass neben der Verbindung $TiFl_4$ freie Titansäure vorhanden war. Die Verbindung als Oxyfluorid zu betrachten, ist nach den gefundenen Zahlen nicht zulässig.

Ausser den angeführten Verbindungen wurde noch der violette Niederschlag der Untersuchung unterzogen, welchen man erhält, wenn man zu einer Auflösung von Titansesquioxidsulfat phosphorsaures Natron setzt. Ich gelangte hierbei aber zu keinem bestimmten Resultat. Als ich es nämlich versuchte, denselben durch Auswaschen mit Wasser auf dem Filtrum rein zu erhalten, wurde er weiss und getrocknet und der Analyse unterworfen, lieferte er nur geringe Mengen von Phosphorsäure und einen bedeutenden Ueberschuss an Titansäure. Beim Auswaschen hatte er sich also nicht allein höher oxydirt, sondern es war dann auch aus dem wohl zunächst entstandenen Titanbioxydphosphat fast sämtliche Phosphorsäure gewegewaschen worden.

Ebenso wenig konnte für den Niederschlag, der beim Versetzen von Ferrocyankalium mit dem Sulfat des Titansesquioxydes gebildet wird, eine Formel aufgestellt werden, da er sich während des Auswaschens gleichfalls zersetzte, seine braungelbe Farbe bald in Grün umänderte, hierbei Cyanwasserstoff entwickelte, trübe durch's Filter gieng, dann schleimig wurde und sich in diesem Zustande nicht mehr zu Boden setzte.

Viel beständiger erwies sich der aus Ferridcyankalium und Titansesquioxydsulfat entstandene Niederschlag. Er war zunächst gelbbraun, wurde dann grün und trocknete zu Stücken zusammen, welche zerrieben ein chromoxydgrünes Pulver lieferten.

Die aus der schwefelsauren und chlorwasserstoffsaurer Lösung des Titanmetalls in fester Form hergestellten Verbindungen lösen die am Anfange dieser Arbeit besprochenen Meinungsverschiedenheiten zwischen Wöhler und Weber. Sie scheinen mir aber auch gleichzeitig geeignet zu sein, die Ansichten über die Constitution der Titaneisensteine zu erklären, sowie einen kleinen Beitrag zur Frage über die Stellung des Titans in der Reihe der Elemente zu liefern.

Was zunächst die Zusammensetzung der Titaneisensteine betrifft, so existiren hierüber bekanntlich zwei verschiedene Ansichten, von denen die eine von Mosander, die andere von H. Rose herrührt.

„Mosander nahm nach seinen Versuchen an,“ sagt Rammelsberg darüber wörtlich in seiner Mineralchemie ¹⁾, „dass in allen (von ihm geprüften) Titaneisensteinen die Mengen der Titansäure und des Eisenoxyduls = 1 : 1 Molekül wären, der Rest des Eisens aber als Oxyd vorhanden sei. Da Eisenglanz und Titaneisen isomorph sind, so war das letztere: $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + n\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder $\text{TiFeO}_3 + n\text{FeFeO}_3$, wodurch die Isomorphie des Ganzen mit den 2. Gliede erklärlich wurde.“ H. Rose behauptete nun, dass die Titaneisensteine gar kein Eisenoxydul und gar keine Titansäure enthalten, sondern nur aus Titansesquioxyd und Eisenoxyd bestehen, also $n\text{Fe}_2\text{O}_3 + m\text{Ti}_2\text{O}_3$ wären, deren analoge Zusammensetzung ihre Isomorphie bedingen. Beim Auflösen in Säuren setzen sich beide um: $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$. Enthält ein Titaneisen $n\text{Fe}_2\text{O}_3$ gegen Ti_2O_3 , so gehen $n-1$ Moleküle des ersteren mit in Lösung. Die Gründe für diese Ansicht sind in Rammelsberg's Mineralchemie auseinander gesetzt.

Zur Klärung der Ansichten stellte Rammelsberg ²⁾ im Jahre 1858 eine Reihe von Versuchen an, welche ihn zu folgenden Resultaten führten: „Die verschiedenen Titaneisen liefern bei der Analyse der grossen Mehrzahl nach gleiche Moleküle Titansäure und Eisenoxydul.

¹⁾ Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg, 2. Aufl. 1875, S. 149 ff.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 104, S. 497 und Handbuch der Mineralchemie am erwähnten Orte.

aber nur wenige sind ausschliesslich FeTiO_3 . Die meisten enthalten ausserdem Eisenoxyd in grösserer oder geringer Menge. Allein ein kleiner Theil des Eisens in dem Titanat ist immer durch Mg ersetzt, ja es giebt ein Titaneisen (von Layton Farm), welches gleiche Moleküle FeTiO_3 und MgTiO_3 enthält. So lange man nun nicht die Magnesiumverbindung als Mg_2O_3 , Ti_2O_3 betrachten kann, was nicht thunlich erscheint,¹⁾ so schliesst er, „ist Mosander's Ansicht von der Natur des Titaneisens vorzuziehen.“

Trotz des Magnesiumgehaltes scheinen mir die in dieser Arbeit angeführten Untersuchungen, wenigstens für diejenigen Titaneisensteine, bei welchen die Menge des Magnesiums nicht zu bedeutend ist und so zu sagen als Verunreinigung angesehen werden kann, für die H. Rose'sche Ansicht zu sprechen, während das Titaneisen von Layton-Farm und ähnliche immerhin als $\text{FeTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ angesetzt werden mögen, dann aber auch eigentlich als neue Mineral-species zu betrachten wären.

Nach Scherer¹⁾ entsteht nämlich beim Auflösen des Pulvers von Titaneisen in Schwefelsäure eine dunkelblaue Lösung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, indem sich Titansäure abscheidet. Das künstlich dargestellte Titansesquioxidsulfat ist in Bezug auf Farbe und Eigenschaften der schwefelsauren Lösung des Titaneisens vollständig gleich. Nach der H. Rose'schen Ansicht von der Constitution der Titaneisensteine erklärt sich die Entstehung einer violetten Lösung beim Behandeln des Titaneisens mit Schwefelsäure sehr einfach und leicht, bei der Mosander'schen Annahme ist zur Erklärung der Entstehung der violetten Lösung die Vorstellung nöthig, dass bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Titaneisen das Eisenoxydul zunächst reducirend auf die Titansäure einwirke, und so erst nach der Gleichung: $2\text{FeO} : 2\text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3$, Eisenoxyd und Titansesquioxid gebildet werde, welche sich in der Schwefelsäure lösen. In der Lösung selbst findet aber mit der Zeit gerade der umgekehrte Reductionsprocess statt. Da in neuester Zeit Friedel und Guerin²⁾ das Titansesquioxid dargestellt und die Isomorphie desselben mit den Elbaer Eisenglanzkrystallen bewiesen haben, so dürfte man sich jetzt wohl noch schwer Mosander's schlechter erklärbaren Ansicht anschliessen, wenn auch hierfür noch ein früher von Rammelsberg angestellter Versuch³⁾ zu sprechen scheint, nach welchem wasserfreies Eisenvitriol beim Erhitzen mit Titansäure ein blaues Pulver giebt, welches beim Auswaschen weiss wird, während die Auflösung Fe_2O_3 erhält.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 64, S. 489.

²⁾ Comptes rendus, 1876, Tome 82, Nr. 9.

³⁾ Dessen Mineralchemie an oben erwähntem Orte

Ich komme nun zu dem zweiten Punkte, die Stellung des Titans in der Reihe der Elemente betreffend.

Wenn man der Eigenschaften wegen, welche das Titan in den Bioxydverbindungen zeigt, dieses Element mit Recht zwischen Zinn und Silicium setzt, so gebührt dem Titan in den Sesquioxydverbindungen entschieden auch ein Platz in der Nähe des Al, Cr, Mn und besonders des Eisens. Es in dieser Oxydationsstufe dem Silicium an die Seite zu setzen, von dem ja auch Sesquioxydverbindungen bekannt sind, erscheint als nicht zulässig, da es nach den sonstigen Eigenschaften dieses Elementes als ganz unwahrscheinlich gelten muss, jemals wasserhaltige Sesquioxydverbindungen zu erhalten, welche ich beim Titan hergestellt habe. Es in die Nähe des Zinns zu stellen, ist fast ebenso gewagt, da ausser dem Zinnesesquioxydhydrat bis jetzt noch nicht eine einzige andere dieser Zinnesesquioxydverbindungen hat hergestellt werden können, ja dass die Existenz des Zinnesesquioxydhydrats wohl selbst mehr oder weniger problematisch ist.

Wie ähnlich erscheint das Titan hingegen in den Sesquioxydverbindungen oben genannten Elementen? In dem Verhalten gegen Säuren schliesst es sich dem Aluminium am meisten an, weil es bei seiner Auflösung in HCl und H_2SO_4 auch sofort Sesquioxydverbindungen liefert. Das Sulfat kann in dem Verhalten beim Erhitzen mit dem entsprechenden Eisensalz verglichen werden, welches hierbei leicht eine unlösliche basische Verbindung abscheidet. Derselben Natur scheint auch der beim Kochen der schwefelsauren Titanesesquioxydlösung zunächst entstehende schwarze Niederschlag zu sein. Auch das wasserhaltige Sesquichlorür gleicht in vieler Beziehung dem wasserhaltigen Eisenchlorid, die wasserfreie blauviolette Verbindung Ti_2Cl_6 , deren Entdeckung wir Ebelmen verdanken, hingegen den metallglänzenden violetten Blättchen des Chromchlorids: Cr_2Cl_6 . Auf die Isomorphie von Ti_2O_3 mit den Elbaer Eisenglanzkrystallen wurde schon hingewiesen. Eine Annäherung der Sesquioxydverbindungen an die Gruppe des Eisens, Mangans, des Chroms und Aluminiums ist daher wohl kaum noch in Abrede zu stellen.

Das Resultat der Arbeit möchte ich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Beim Auflösen von metallischem Titan in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bilden sich Sesquioxydverbindungen; Fluorwasserstoffsäure oxydirt das Titan sofort zu Titanfluorid.

2) Das Verhalten der Auflösung der Titaneisensteine ist analog dem Verhalten des schwefelsauren Titanesesquioxydes, was für die H. Rose'sche Ansicht spricht, dass die Titaneisen, wenigstens der Mehrzahl nach, isomorphe Mischungen von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 sind.

3) Das Titan steht in den Bioxydverbindungen zwischen Zinn

und Silicium, gehört in den Sesquioxydverbindungen jedoch zur Gruppe des Eisens, Mangans, des Aluminiums und Chroms und nähert sich von diesen besonders dem Eisen.

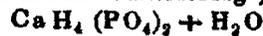
492. E. Erlenmeyer: Mittheilungen.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Ueber die Extraction der sog. löslichen Phosphorsäure aus den Superphosphaten.

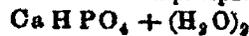
Im Interesse der Superphosphatfabriken glaube ich darauf aufmerksam machen zu sollen,

1) dass 1 Gewichtstheil saurer phosphorsaurer Kalk (dessen Zusammensetzung nach meiner Untersuchung¹⁾ durch die Formel



ausgedrückt ist) erst in 700 Gew.-Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich ist;

2) dass durch eine kleine Menge von Wasser ein grösserer oder geringerer Theil des genannten Salzes in freie Phosphorsäure und unlöslich sich abscheidendes Dicalciumphosphat



zersetzt wird.

Es darf daher die Extraction der Phosphorsäure auf dem Filter, welche Märker, Zeitschr. f. anal. Chemie 12 S. 275 als dasjenige Verfahren bezeichnet, das die richtigsten Resultate liefert, nur bei solchen Superphosphaten vorgenommen werden, welche — wie das von Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 10 S. 309 untersuchte — ausser dem sauren phosphorsauren Kalk noch eine hinreichende Menge von freier Phosphorsäure enthalten, um die unter 2 angeführte Zersetzung zu verhindern.

Wendet man dieses Verfahren bei solchen Superphosphaten an, in welchen keine freie Phosphorsäure enthalten ist, so kann die Menge der als Dicalciumphosphat unlöslich werdenden Phosphorsäure bis zu 8 pCt. der in der Form von Monocalciumphosphat vorhanden gewesenen Säure ausmachen.

Auch die bisher angewendeten Digestionsmethoden²⁾ führen bei Superphosphaten der letztgenannten Art (ohne freie Phosphorsäure) nur dann zu richtigen Resultaten, wenn die zur Digestion verwendete Wassermenge mindestens das 700fache Gewicht des in dem Superphosphat enthaltenen sauren Phosphats beträgt.

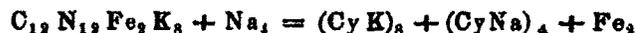
¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1857, 145.

²⁾ Vgl. Fresenius a. a. O. 305 und 306 u. Märker a. a. O. 277.

Ich behalte mir vor, über die angedeuteten Verhältnisse demnächst ausführlicher zu berichten.

II. Eine einfache Darstellung von Cyanalkalimetall.

Durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit Natrium in dem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältnisse:



bekommt man eine vollkommen farblose, leichtflüssige Schmelze, welche man fast vollständig von dem ausgeschiedenen metallischen Eisen abgiessen kann. Das erkaltete Produkt ist schneeweiss und enthält im Mittel 40 pCt. Cyan in der Form von Cyanalkalimetall.

Ausführliche Mittheilung vorbehalten.

III. Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure.

Man führt 1 Mol. Gew. Normalcapronsäure durch Erhitzen mit 1 Mol. Gew. Brom im Wasserbad in α -Bromcapronsäure über, fügt so lange kohlenstoffsaures Natron zu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, zersetzt mit Schwefelsäure, zieht die α -Hydroxycapronsäure (Normalleucinsäure) mit Aether aus, oxydirt nach Verjagung des Aethers mit Chromsäuregemisch und destillirt. Die im Destillat enthaltene flüchtige Säure zeigt alle Eigenschaften der Normalvaleriansäure, welche Lieben und Rossi angegeben haben.

Im Gang befindliche Versuche werden zeigen, ob man von den höheren fetten Säuren in der angegebenen Weise Stufe für Stufe bis zur Essigsäure heruntersteigen kann.

Ausführliche Mittheilung vorbehalten.

München, den 3. December 1876.

403. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrasinverbindungen.

Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Fünfte Mittheilung.)

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

Durch die in einer früheren Mittheilung beschriebene Synthese des Aethylphenylhydrazins aus Aethylanilin wurde gezeigt, dass die Reduction der den secundären Aminbasen entsprechenden Nitrosamine durch Zinkstaub und Essigsäure auch in der aromatischen Gruppe eine bequeme Methode zur Darstellung der zweifach substituirten Hydrazine ist.

Um die Allgemeinheit dieser Reaction weiter zu prüfen und um grössere Mengen einer von diesen in mancher Beziehung interessanten

Basen zu gewinnen, habe ich das leicht zugängliche Diphenylamin in gleicher Weise untersucht, und so in der That ein Diphenylhydrazin ($C_6H_5)_2 \cdot N_2H_2$ erhalten, welches isomer mit dem Hydrazobenzol ist, dessen Kenntniss mithin Gelegenheit zur Beleuchtung dieser Körnerklasse eigenthümlichen Isomerieverhältnisse giebt.

Bildung und Eigenschaften des dem Diphenylamin entsprechenden Nitrosamins sind von O. Witt (diese Berichte VIII, 855) beschrieben.

Zur Darstellung grösserer Mengen wende ich statt der dort angegebenen Methoden folgendes Verfahren an, welches bei ergiebiger Ausbeute den Vorzug grösserer Bequemlichkeit hat.

Zu einer Lösung von 40 gr. käuflichem Diphenylamin in 200 gr. Alkohol und 30 gr. Salzsäure (v. sp. G. 1.19) werden unter guter Abkühlung allmählig 25 gr. KNO_2 (käufliches circa 90 pCt. Product) in concentrirter wässriger Lösung (1:1) zugegeben.

Die Flüssigkeit färbt sich Anfangs intensiv grün, gegen Ende der Operation meist dunkelbraun und scheidet neben Chlorkalium reichliche Mengen des Nitrosamins in blättrigen Krystallen ab; durch Zusatz von 30—40 gr. Wasser und starke Abkühlung wird auch der Rest des letzteren fast vollständig ausgefällt, während die öligen, dunkelgefärbten Nebenprodukte grösstentheils in Lösung bleiben.

Durch Abfiltriren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigewengten Chlorkaliums durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht; zur vollständigen Reinigung des Rohproductes genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, worin dasselbe in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist.

Die nach diesem Verfahren erzielte Ausbeute betrug durchschnittlich 85 pCt. der von der Theorie verlangten Menge.

Zur Umwandlung des Nitrosamins in die Hydrazinbase wird die Lösung desselben in der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und allmählig Eisessig in kleinen Mengen zugegeben; die Reaction tritt bald unter bedeutender Wärmeentwicklung ein und ist beendet, wenn ein abfiltrirte Probe auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigenthümliche, grünblaue Färbung zeigt.

Nach Entfernung des Zinkstaubs durch Filtration concentrirt man die Mutterlauge auf $\frac{1}{2}$ ihres Volumens, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und setzt unter Abkühlen einen grossen Ueberschuss rauchender Salzsäure zu.

Beim Erkalten scheidet sich das in concentrirter Salzsäure schwerlösliche Hydrochlorat der Hydrazinbase zum grössten Theil in feinen, schwach blau gefärbten Nadeln ab. Das Salz ist durch nicht unbedeutliche Mengen Diphenylamin, dessen gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins kaum vollständig vermieden werden kann,

verunreinigt; dasselbe lässt sich jedoch leicht durch Auflösen des Rohproduktes in heisser, sehr verdünnter Salzsäure, wobei es als Oel zurückbleibt, entfernen.

Aus dem Filtrat wird die Hydrazinbase durch concentrirte Salzsäure fast vollständig wieder ausgefällt.

Die Analyse, der so gereinigten und im Vacuum getrockneten Substanz ergab die der Formel $(C_6H_5)_2N_2H_2 \cdot HCl$ entsprechenden Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	65.35	65.31
H	6.06	5.89
N	12.73	12.7.

Die freie Base wird durch Zersetzen des reinen Hydrochlorats mit Natronlauge als schwach gelbes Oel erhalten, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt; sie ist sehr schwer löslich in Wasser; leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform; gegen oxydirende Agentien, besonders gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie grössere Beständigkeit, als die analogen Verbindungen der Fettreihe; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ist sie nur theilweise unzersetzt flüchtig; ein anderer Theil zerfällt dabei in Ammoniak, Diphenylamin und nicht flüchtige, harzartige Produkte.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie beim gelinden Erwärmen ohne wesentliche Veränderung mit tiefblauer Farbe gelöst.

Das salpetersaure und schwefelsaure Salz $[(C_6H_5)_2N_2H_2]_2H_2SO_4$ (gef. S. 7; ber. S. 6.87) krystallisiren aus heisser, schwach saurer Lösung in feinen, weissen Nadeln, welche an Licht und Luft rasch eine blaue Färbung annehmen.

Was die Constitution der Base betrifft, so ist man der Synthese nach wohl berechtigt, diese ebenso, wie es früher für die secundären Hydrazine der Fettreihe geschehen, als ein unsymmetrisches Disubstitutionsprodukt der Atomgruppe $NH_2 \dots NH_2$, als ein diphenylirtes Hydrazin von der Formel $(C_6H_5)_2N \dots NH_2$ aufzufassen.

Diese Formel trägt nicht nur in allen Punkten den unten beschriebenen Reactionen der Base Rechnung, sie giebt auch in einfacher Weise Rechenschaft von den Beziehungen zu dem isomeren Hydrazobenzol.

Behält man nämlich für letzteres die seiner Bildung aus Azobenzol am besten entsprechende und heutzutage ziemlich allgemein anerkannte Formel $C_6H_5 \cdot NH \dots NH \cdot C_6H_5$ bei, so liegt es nahe, dasselbe ebenfalls als ein Derivat der Hydrazingruppe, in welchem die Phenylreste symmetrisch auf die beiden stickstoffhaltigen Gruppen vertheilt sind, aufzufassen und seine Beziehungen zu obiger Base dem Verhältnis der Aethylen- zu den Aethylidenverbindungen an die Seite zu stellen.

In wie weit diese Betrachtungsweise durch die experimentellen Thatsachen gerechtfertigt ist, wird am besten aus einer vergleichenden Zusammenstellung der meist total verschiedenen Reactionen beider Körper erhellen.

Das Diphenylhydrazin, wie die von mir dargestellte Base zum Unterschiede von dem Hydrazobenzol kurzweg benannt werden mag, bildet mit Mineralsäuren beständige Salze; eine molekulare Umlagerung zu Benzidin, wie sie das Hydrazobenzol durch diese Agentien so leicht erleidet, wurde in keinem Falle beobachtet.

Während letzteres unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln mit der grössten Leichtigkeit in Azobenzol umgewandelt wird, liefert sein Isomeres unter ähnlichen Bedingungen meist unter lebhafter Gasentwicklung blau- oder rothviolette Farbstoffe von complicirter Zusammensetzung.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das eine theilweise in Diphenylamin und Ammoniak, das andere vollständig in Anilin und Azobenzol.

Substitutionsprodukte des Hydrazobenzols, entstanden durch Einführung von Alkohol- oder organischen Säureradicalen in die stickstoffhaltige Gruppe, sind zwar der Theorie nach möglich, indessen bisher wohl in Folge von experimentellen Schwierigkeiten nicht erhalten worden; bei dem Diphenylhydrazin gelingt die Darstellung solcher Produkte mit der grössten Leichtigkeit; durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung der Base wurde ein Monobenzoylderivat von der Formel $(C_6H_5)_2N_2H.CO.C_6H_5$ (Gef. C78.81; H5.88; N9.9; Ber. C79.16; H5.56; N9.72) erhalten; beim Zusammenbringen von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Benzaldehyd bildet sich unter Wasserabspaltung die Verbindung $(C_6H_5)_2N_2.CH.C_6H_5$ (Gef. C83.44; H6.29; N10.5; Ber. C83.82; H5.88; N10.3), in welcher also sämtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Alkoholradicale versetzt sind.

Am auffallendsten und deutlichsten endlich wird die Isomerie beider Verbindungen durch ihr verschiedenes Verhalten zu salpetriger Säure illustriert, welche nach allen bisher bekannten Thatsachen noch das sicherste und bequemste Mittel zur Untersuchung primärer, secundärer tertiärer Amingruppen ist¹⁾.

Für das Hydrazobenzol ist bereits durch Versuche von A. Baeyer²⁾ nachgewiesen, dass es von salpetriger Säure in einen Körper, welcher mit den gewöhnlichen Nitrosaminen die grösste Aehnlichkeit zeigt, umgewandelt wird, mithin sich den einfachen Imidbasen vollständig analog verhält. Bei dem Diphenylhydrazin blieb bei der Annahme

¹⁾ Vgl. Heintz Ann. Chem. Pharm. 138, 316.

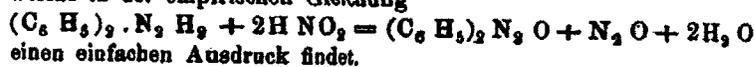
²⁾ Diese Berichte II, 683.

obiger Strukturformel die Bildung eines derartigen Produktes ausgeschlossen; das Vorhandensein einer tertiären und einer primären Amingruppe liess vielmehr nach Analogie der aromatischen und fetten Aminbasen die Entstehung einer Verbindung erwarten, welche den Diazokörpern oder den Phenolen resp. Alkoholen entsprechen würde.

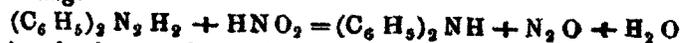
Der Versuch hat nun allerdings diese Erwartungen keineswegs gerechtfertigt, ohne indessen trotz der etwas auffälligen Resultate für die Richtigkeit der Formel $(C_6H_5)_2N \dots NH_2$ weniger entscheidend zu sein.

Behandelt man eine verdünnte, kaltgehaltene, saure Lösung der Base mit salpetrigeurem Kali, so findet momentan unter gleichzeitiger Gasentwicklung die Ausscheidung eines schwach gelbgefärbten Oeles statt, welches bald krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin durch Analyse, Schmelzpunkt etc. als identisch mit dem Diphenylnitrosamin erkannt wurde, das gleichzeitig gebildete Gas besteht aus reinem Stickoxydul; mit Luft gemengt giebt es keine rothen Dämpfe, entzündet einen glimmenden Span, wird von Wasser vollständig absorbiert und zeigt mit Wasserstoff verpufft keine Volumenveränderung.

Diphenylnitrosamin und Stickoxydul sind hiernach, bei vorsichtig geleiteter Operation wenigstens, die einzigen Produkte der Reaction, welche in der empirischen Gleichung



einen einfachen Ausdruck findet. Grössere Schwierigkeiten bietet die weitere Interpretation dieses Processes, da die vorliegenden experimentellen Daten die Wahl zwischen zwei wesentlich verschiedenen Anschauungen lassen, deren Unterschied in der Frage liegt, ob die beiden Stickstoffatome des Stickoxyduls ausschliesslich aus der salpetrigen Säure oder theilweise aus der Hydrazingruppe herkommen; im einen Falle wird die Rückbildung des Nitrosamins aus der Hydrazinbase durch einfache Oxydation der NH_2 - zur NO -Gruppe erfolgen, wobei 2 Mol. HNO_2 zwei O abgeben und dadurch zu N_2O reducirt werden; andererseits kann man aber auch annehmen, dass die Hydrazingruppe zunächst mit 1 Mol. HNO_2 in Reaction tritt, wobei neben Wasser und Stickoxydul nach der Gleichung:



Diphenylamin entsteht, welches letztere dann im status nasc. durch ein zweites Molekül HNO_2 in bekannter Weise in das Nitrosamin übergeführt wird.

Obschon es mir bisher nicht gelungen, die nach der letzteren Erklärung der Reaction wahrscheinliche intermediäre Bildung von Diphenylamin experimentell nachzuweisen und dadurch eine definitive Entscheidung der Frage zu geben, so glaube ich doch, aus anderen

Gründen schon jetzt derselben den Vorzug geben zu dürfen. Besonders verdient hier die Thatsache hervorgehoben zu werden, dass die besprochene Reaction nur bei Anwendung von salpetriger Säure, dagegen durch kein anderes Oxydationsmittel gelingt, ein Umstand, welcher nachdrücklich gegen die erstere Interpretation spricht.

Nicht minder massgebend dürfte hier noch die ziemlich nahe liegende Analogie der Hydrazine mit dem Hydroxylamin sein, welche bekanntlich nach V. Meyer ¹⁾ durch salpetrige Säure glatt in Wasser und Stickoxydul zerlegt wird, zumal wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylhydrazin seiner Constitution nach durch bloße Aufnahme von Wasser unter Sprengung der Stickstoffkette in Diphenylamin und Hydroxylamin zerfallen könnte.

Ob die vorliegende zunächst nur für das Diphenylhydrazin untersuchte Reaction auf die bei den übrigen unsymmetrischen secundären Hydrazinen zutreffen wird, muss einstweilen dahingestellt bleiben; sollte es sich jedoch bestätigen, so wäre damit in der salpetrigen Säure ebenfalls ein bequemes Reagens zur Unterscheidung dieser Basen gefunden; die primären liefern leicht zersetzliche Nitroderivate, welche durch Wasserabspaltung in die dem Diazobenzolimid entsprechende Verbindungen übergehen, die secundären werden entweder in die correspondirenden Nitrosamine zurückverwandelt oder in stickstoffreichere Nitroderivate übergeführt.

Aehnlich werden sich voraussichtlich die tertiären Basen verhalten, bei den quaternären Verbindungen dagegen darf man mit ziemlichlicher Sicherheit erwarten, dass sie von dem Reagens entweder überhaupt nicht angegriffen oder in solche Körper verwandelt werden, welche dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethylanilin²⁾ analog constituirt sind.

494. F. von Lepel: Beitrag zur Kenntniss der spectralanalytischen Reaction auf Magnesiumsalze.

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

Im 17. Hefte der „Berichte“ dieses Jahrganges hat mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Vogel in Berlin, eine Arbeit über die empfindliche Purpurin-Reaction der Thonerde- und Magnesiumsalze veröffentlicht. In der Absicht, die Magnesia neben den Alkalien und alkalischen Erden spectroscopisch nachzuweisen, hatte ich bereits im Sommer d. J. verschiedene Versuche angestellt und gefunden, dass Magnesiumsalze die Lage der Absorptionsstreifen von Purpurin in ganz

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 175, 141.

²⁾ Diese Berichte VII, 809.

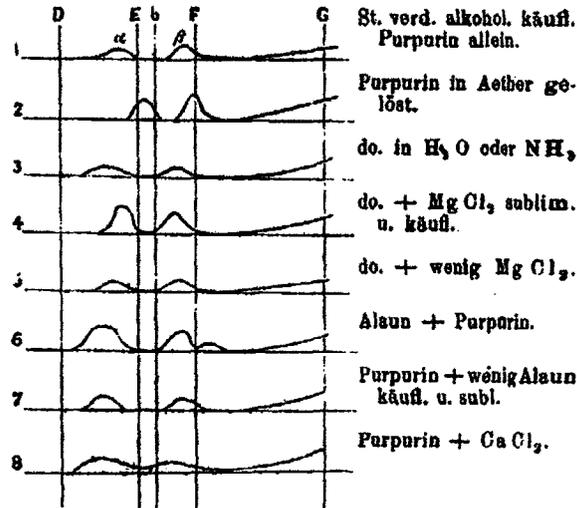
charakteristischer Weise, analog den Thonerdesalzen, modificiren. Mit freundlicher Genehmigung des Herrn Vogel, mit dem ich, ohne es zu ahnen, dasselbe Feld bearbeitet und die gleiche Reaction gefunden habe, erlaube ich mir, noch folgende vorläufige Notizen über den Gegenstand zu geben.

Um das Purpurinspectrum (pag. 1642. d. Ber. d. J.) Curve 1 zu erhalten, bedarf es in der That eines durchaus reinen, sublimirten Präparates.

Mehrere Purpurinsorten, die untersucht wurden, zeigten in alkoholischer Lösung, stark verdünnt, die Absorptionsstreifen (Fig. 1), von denen β dicht an E heranreichte, α dagegen bei b begann und sich bis F hinzog. Bei G war eine schwache Verdunklung zu bemerken. Eine genaue Grenze der Streifen, wie sie sich bei sublimirtem Purpurin findet, war bei den gewöhnlichen Sorten nicht festzustellen, die Ränder waren vollständig verschwommen. Auffallend war eine geringe Verschiebung der Streifen nach dem Roth zu, welche nach einiger Zeit, manchmal erst nach einigen Tagen eintrat. Die strohgelbe Flüssigkeit hatte dann einen rosa Schein angenommen, ein Umstand, der vielleicht auf Absorption von NH_3 aus der Laboratoriums- resp. Zimmerluft zurückzuführen ist. Die Lage der Absorptionsstreifen auf Eb und F bei alkoholischer Lösung sind das einzige Kriterium für die Reinheit des Purpurins. Nimmt man eine wässrige, ammoniakalische (Fig. 3) oder ätherische (Fig. 2) Lösung, so zeigen sämmtliche Purpurinsorten, — auch eine mir gütigst vom Herrn Vogel überaandte — gleiche Spectra. Auch gegen Alkalien verhalten sich die bez. Lösungen aller untersuchten Proben gleich — selbst Spuren einer sehr verdünnten Ammoniakflüssigkeit bewirkten intensiv rosa bis weinrothe Färbung; ebenso der geringste Zusatz einer Säure Zerstörung der ursprünglichen und Auftreten anderer, ganz schwacher Streifen, endlich Entfärbung der Flüssigkeit.

Die Absorptionsstreifen der verschiedenen Purpurinsorten plus einem Magnesiumsalze sind stets dieselben, überall aber hat die Concentration der Lösung einen, wenn auch nur unbedeutenden Einfluss auf die Ausdehnung der Streifen. Bei nicht sublimirtem Purpurin liegt das Maximum der Verdunklung zwischen D und E , nahe an E und zwischen b und F . Ein Tropfen einer Lösung von 1 Theil $Mg Cl_2$ + 6 aq in 10 Theilen H_2O bewirkt fast genau an derselben Stelle stärkere Verdunklung, bei etwas mehr $Mg Cl_2$ eine Fluorescenz, bei grösserer Verdünnung ist dagegen das Magnesiumspectrum von dem Purpurinspectrum schwieriger zu unterscheiden. Es gelingt jedoch, nach einiger Uebung, noch 0,12 Mgr. $Mg Cl_2$ nachzuweisen. Hat man dagegen sublimirtes Purpurin in alkoholischer Lösung, so ist der Nachweis der kleinsten Mengen von $Mg Cl_2$ überaus leicht. (Vergl. Fig. 4 und 5).

Um Thonerde- und Magnesiumsalze nebeneinander zu constatiren, ist es gleichfalls vortheilhafter, sich des sublimirten Purpurins zu bedienen, obgleich man mit dem käuflichen auch zum Ziele kommen kann. Von 1 Theil Alaun in 10 Theile Wasser gelöst, geben 5 Tropfen mit 2 Cc. H_2O verdünnt nach Zusatz jeder Purpurinsorte ein Spectrum, welches sich von dem auf gleiche Weise hergestellten Magnesiumspectrum wesentlich unterscheidet. Abgesehen von der weit stärkeren Fluorescenz der Alaunlösung, zeigt der Streifen β eine grössere Breite, als der entsprechende Magnesiumstreifen. Der erste beginnt näher an D , der letztere reicht bis auf E (Fig. 4 und 6).



Der Zwischenraum zwischen α und β ist beim Magnesium etwas verdunkelt. Der Streifen α geht beim Aluminium weiter über F hinaus, als beim Magnesium. Zehnfache Verdünnung (Fig. 7) beider Lösungen zeigt dagegen fast völlige Coincidenz der Magnesium- und Aluminiumstreifen. Denn das Maximum der Verdunklung β fällt beim Magnesium in den Streifen β vom Aluminium, so dass nahe an E fast keine Absorption mehr wahrzunehmen ist. Diese feinen Unterschiede der beiden Spectren sind aber nur von geringem praktischen Werthe, da es sich in der Regel um sehr geringe Mengen von Magnesium oder Aluminium handelt.

Das brauchbarste Mittel zur Erkennung beider Körper neben einander bleibt immer ein geringer Zusatz von Essigsäure, welche die Magnesiumstreifen, nicht aber die Aluminiumstreifen zerstört. — Es kann nun aber die Purpurinreaction auf Thonerde und Magnesia in störender Weise durch die Gegenwart der alkalischen Erden beeinflusst

werden. Diese Beobachtung wurde bei den Versuchen gemacht, die Magnesia in Gemengen neben den Erden und den Alkalien nachzuweisen. — Mit alkoholischem Purpurin geben die Erden allein zwar kein mit dem Magnesium- oder Aluminium-Spectrum gleiches — (man (Fig. 8) erhält vielmehr z. B. aus einer wässrigen Lösung von Ca Cl_2 plus alkohol. Purpurin zwei breite Absorptionsbänder, getrennt durch eine etwas hellere Parthie um *E b*), — aber sind sie vorherrschend, so verdecken sie die gesuchte Magnesium- oder Aluminium-Reaction vollständig. Ohne praktische Bedeutung, aber doch von Interesse für das Studium der Reaction ist es, dass z. B. eine concentrirte Ca Cl_2 -Lösung mit Alkohol verdünnt und alkoholischem Purpurin versetzt starke Fluorescenz und genau das Magnesiumspectrum liefert. Mit derartigen alkoholischen Flüssigkeiten hat man es ja nicht zu thun. Aehnliche unerwünschte Uebereinstimmung mit dem Spectrum von Magnesium- plus Aluminiumsalzen fand sich bei einem Gemenge von Mg Cl_2 plus Ca Cl_2 zu gleichen Theilen. — Das Verhalten der Erdsalze gegen Säuren und Alkalien (kleine Mengen) ist in der wässrigen Purpurin-Alkoholösung mit dem der Magnesiumsalze gleich.

Es schien also nur der eine Weg möglich, die Erden durch Fällung zu entfernen. Es empfiehlt sich aber nicht, kohlen-saures Ammoniak und Chlorammonium zu benutzen. Denn ein Ueberschuss von Salmiak beeinträchtigt die Mg- und Al-Reaction ebenfalls. Eben-sowenig würde wegen der vielen nöthigen Manipulationen die Anwendung von verd. H_2SO_4 und Alkohol praktisch sein. Um die Operation schnell und in demselben Gefäss vornehmen zu können, muss sich der Niederschlag schnell und leicht absetzen und die Prüfung der oben stehenden Flüssigkeit auf Al und Mg gestatten.

Zu dem Zwecke wird die Probelösung in einem Reagennglase mit einigen Tropfen alkoholischen Purpurins gefärbt und mit Seignettesalz versetzt. Dadurch fallen die Erden heraus, während Mg und Al in Lösung bleiben. Jedes neutrale Alkalisalz der Weinsäure thut dieselben Dienste. Nach einigen Minuten ist die rosa gefärbte Flüssigkeit oben klar und kann auf Al, resp. mit Essigsäure auf Mg geprüft werden. Der krystallinische Niederschlag der weinsauren Erden ist in kalter verdünnter Essigsäure, noch dazu bei der geringen Menge, unlöslich und mittelst der Linienspectren zu untersuchen.

Neben den Alkalien lässt sich das Mg leicht nachweisen, die Absorptionstreifen behalten ihre Intensität und Lage, nur durch viel NH_4Cl verschieben sie sich ein wenig nach dem Blau zu.

Die Resultate der Prüfung auf Mg neben Thonerde- und Erdsalzen in thierischen und pflanzlichen Säften sind noch nicht vollständig geordnet, sollen aber später von mir mitgetheilt werden.

Für gewöhnliche Untersuchungen dürfte die neue Mg-Reaction im Gange der Analyse ebenfalls zu verwerthen sein. Es kann vor-

kommen, dass man nach Anwendung eines zu grossen Ammoniak-Ueberschusses zum Ausfällen der Oxyde der 3. und 4. Gruppe, später mit phosphorsaurem Ammoniak einen flockigen Niederschlag erhält, der nicht phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, sondern phosphorsaure Thonerde ist. Statt den gewöhnlichen Weg zu seiner Prüfung einzuschlagen, kann man ihn schneller in HNO_3 eben auflösen, mit NH_3 fast neutralisiren und etwas alkoholisches Purpurin hinzufügen. Nach genauem Neutralisiren mit verd. NH_3 beobachtet man durch das Taschenspectroscop die Absorptionsstreifen, event. nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure und geben diese Aufschluss über die Anwesenheit von Thonerde neben der Magnesia, oder von dieser allein.

Poppelsdorf, im December 1876.

495. H. Landolt: Ueber die Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen.

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

Der Umstand, dass in einem grossen chemischen Hörsaal manche Apparate und die darin stattfindenden Vorgänge wegen ihrer Kleinheit aus einiger Entfernung nicht mehr deutlich gesehen werden können, hat mich schon seit einigen Jahren veranlasst, die bekannte Duboscq'sche Laterne, welche von den Physikern namentlich zur Projection optischer Erscheinungen benutzt wird, in meinen Vorlesungen anzuwenden. Es hat sich gezeigt, dass mit Hülfe derselben viele chemische Versuche in einer Weise sichtbar gemacht werden können, welche das Verständniss derselben oft wesentlich erleichtert, und ausserdem geeignet ist, die Aufmerksamkeit der Zuhörer in aussergewöhnlichem Grade anzuspannen. In Folge mehrfacher Anfragen, betreffs dieser Projectionen, erlaube ich mir einige Angaben darüber mitzutheilen, obgleich das Princip des Verfahrens längst bekannt ist und ähnliche Versuche auch schon von Tyndall und Anderen¹⁾ beschrieben worden sind. Dieselben beziehen sich aber fast ausschliesslich auf physikalische Erscheinungen. Im Uebrigen ist der Projectionsapparat in der Form der eigentlichen Laterna magica meist nur benutzt worden, um durchsichtige Glasbilder vergrössert auf einer weissen Wand darzustellen²⁾, wozu in neuerer Zeit namentlich die

¹⁾ Siehe z. B.: J. Tyndall. Die Wärme; deutsch von H. Helmholtz u. G. Wiedemann, 1867. — J. Tyndall. Das Licht; herausgegeben von G. Wiedemann, 1876. — Moigno. L'art des projections. Paris 1872.

²⁾ H. Vogel. Die Laterna magica als Hilfsmittel in chemisch-physikalischen Vorlesungen. Diese Berichte, VI, 1845.

vorsüßlichen Photographien von E. Talbot in Berlin vielfache Verbreitung gefunden haben.

Mit der Duboseq'schen Laterne beleuchtete ich unter Anwendung von Drummond'schem Licht chemische Glasapparate (Retorten, Kolben, graduirte Röhren, Reagirgläser etc.), welche genau wie die gewöhnlichen, nur in viel kleinerem Maasstabe angefertigt sind, und lasse das Bild derselben in 30 bis 60facher Vergrößerung auf einem weissen Schirm von 3 Meter Breite und Höhe erscheinen. In den kleinen Apparaten werden die chemischen Reactionen ausgeführt, wobei Vorgänge wie Entwicklung von gefärbten Dämpfen, Gasverdichtungen, galvanische Zersetzungen, Sublimationen etc. mit einer überraschenden Deutlichkeit sichtbar werden. Es gewährt einen besonderen Reiz, z. B. die Dämpfe von Brom, Jod, Schwefel etc. in Ballons von über 2 Meter Durchmesser auftreten zu sehen, oder Gasvolumänderungen, Absorptionen u. s. w. in $\frac{1}{2}$ Meter weiten, graduirten Röhren zu beobachten, und man darf daher diese Versuche unstreitig zu den schönsten zählen, welche in chemischen Vorlesungen möglich sind. Einen Vortheil, welchen dieselben noch bieten ist der, dass sie wegen der geringen Mengen Substanz, mit welchen man in den kleinen Apparaten arbeitet, sehr rasch sich ausführen lassen. Die Schattenseite der Projectionsversuche liegt dagegen in der Nothwendigkeit, ein Auditorium besitzen zu müssen, welches sich verdunkeln lässt; andernfalls ist man darauf beschränkt, sie Abends vorzunehmen.

Die Anordnung der Projectionsvorrichtungen ist in dem hiesigen Auditorium folgende. An der links vom Experimentirtisch gelegenen Seitenwand befindet sich die Duboseq'sche Laterne auf einem eisernen Stative bleibend aufgestellt; vor der entgegengesetzten Seitenwand hängt etwas nach den Zuhörern zugekehrt, der grosse Leinwandschirm, welcher über eine Rolle heraufgezogen und niedergelassen werden kann. Die Bilder werden also nahezu in der Längsrichtung des Experimentirtisches quer durch das Auditorium geworfen. Das Stativ für die Laterne hat oben eine Holzplatte von 125 cm. Länge und 54 cm. Breite, die sich erstens horizontal um eine Axe drehen und zweitens mit dem vorderen Ende um eine gewisse Grösse schief nach oben neigen lässt. Beide Bewegungen sind nöthig, um die Bilder in die Mitte des Projectionsschirmes werfen zu können; von der horizontalen Drehung wird ausserdem bei der objectiven Darstellung der Metallspectra Gebrauch gemacht. Auf das nach der Mauer zugekehrte Ende der beweglichen Platte ist die Laterne gesetzt, in deren Inneren sich das Drummond'sche Licht befindet, und welche an der Vorderseite ein verschiebbares Convexlinsepaar von etwa 7 cm. Brennweite und 8 cm. Öffnung besitzt. Dasselbe dient dazu das Licht auf die zu projicirenden Glasapparate zu concentriren, welche in einer Entfernung von etwa 15 cm. von der Laterne aufgestellt werden, so

dass man genügend Raum hat, die nöthigen Manipulationen an denselben vornehmen zu können. Um das Bild des Gegenstandes zu entwerfen, setzt man nun ferner in den Gang der Strahlen 1) eine Convexlinse von 17 cm. Brennweite, 2) eine solche von 60 cm. Brennweite; beide mit Oeffnung von etwa 11 cm. Jede Linse ist für sich auf einem Stative befestigt, welches sich auf dem vor der Laterne befindlichen Theil des Tisches hin- und herschieben lässt. Zur Geradführung in der Axe der Strahlen sind längs des Tisches zwei eiserne Schienen gelegt, auf denen die Füße der Stative laufen. Je nach den Abständen des Gegenstandes und der Linsen von einander, sowie der Entfernung des Schirmes erscheint nun auf dem letzteren das umgekehrte Bild des Gegenstandes in mehr oder weniger starker Vergrößerung, und es gelingt leicht, dasselbe durch ein geringes Verschieben der Linsen vollkommen scharf einzustellen. Bei meinem Apparate¹⁾ sind beispielsweise die Entfernungen der einzelnen Theile von einander und die entsprechenden linearen Vergrößerungen (gemessen durch die Projection einer gläsernen Millimeterskala) ungefähr folgende, wenn der Abstand des Schirmes von der Laterne constant 9 Meter beträgt:

Abstand der 17 cm. Linse vom Gegenstand	Abstand der 60 cm. Linse von der 17 cm. Linse	Vergrößerung
6 cm.	55 cm.	20
10 -	43 -	30
12 -	31 -	40
13 -	19 -	50
14 -	8 -	60

Für Linsen von anderen Brennweiten ändern sich natürlich die Distanzen und müssen durch Verschieben gefunden werden.²⁾

¹⁾ Die Laterne nebst allen zugehörigen Linsen habe ich aus der optischen Werkstätte von J. Duboscq in Paris (Rue de l'Odéon 21) bezogen. Auf der diesjährigen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington Museum zu London waren auch Laternen von A. Krüss in Hamburg (Adolphsbrücke 7), sowie von J. Browning in London (Strand 68) vorhanden. Zu den letzteren passt das Format der von Duboscq angefertigten Knallgasbrenner, electricischen Regulatoren und sonstigen Projectionsapparate nicht, wohl aber zu denjenigen von Krüss.

²⁾ Nach der gefälligen Mittheilung meines Collegen Hrn. Wüller lassen sich die Stellungen der Linsen aus nachstehenden Formeln berechnen.

Gegeben sei:

- 1) die Brennweite der ersten (dem Gegenstand zugekehrten) Linse = f ;
- 2) die Brennweite der zweiten Linse = F ;
- 3) die Entfernung des Schirmes von dem zu projectirenden Gegenstand = d ;

und gesucht wird:

- 1) der Abstand der ersten Linse vom Gegenstand = a ;
- 2) der Abstand der zweiten Linse von der ersten = d .

Man kann bekanntlich auch mit einer einzigen Linse ein Bild des Gegenstandes erhalten, indessen ist es dann nur möglich, mit den Vergrößerungen auf die Weise zu variiren, dass man die Entfernung der Laterne vom Schirm ändert, was grosse Unbequemlichkeiten mit sich führt.

Zur Erzeugung des Drummond'schen Lichtes wende ich die sogenannten Kalkborolivinkel an; welche Hr. L. Harnacker in Wriezen a. d. Oder verfertigt, und lasse die Flammen von zwei Maugham'schen Brennern¹⁾ gleichzeitig darauf einwirken. Dieselben werden mit Leuchtgas direct aus der Gasleitung und Sauerstoff, welcher in einem grossen Gasometer oder einem Kautschuksack unter einem Drucke von etwa 10 cm. Quecksilber steht, gespeist. Füllt man das Leuchtgas in Säcke, die mit 1 Ctr. belastet werden, so wird die Lichtstärke noch etwas bedeutender. Zur Entwicklung des Sauerstoffes benutze ich eiserne Töpfe mit aufgegypstem Deckel, die mit einem Gemenge von ungefähr 15 Th. Kaliumchlorat, 1 Th. Braunstein und 10 Th. gebrauchter Mischung (Chlorkalium) gefüllt werden. Die Gasentbindung geht auf diese Weise sehr regelmässig von statten.

Der Projectionsschirm von 3 Meter Höhe und Breite besteht aus Leinwand, die mit Magnesia alba unter Anwendung von Leimwasser als Bindemittel angestrichen worden ist. Die Magnesia eignet sich, wie auch schon Hr. Hagenbach²⁾ in Basel hervorgehoben hat, durch ihr starkes Lichtreflexionsvermögen ganz besonders zu dem betreffenden Zwecke; die Bilder erscheinen darauf ungemein klar.

Dann ist, wenn endlich V die gewünschte Vergrößerung bezeichnet:

$$a = \frac{2f}{f + VF} \cdot \frac{2F(V-1) + A}{f + VF} \sqrt{\left(\frac{2F(V-1) + A}{f + VF}\right)^2 - \frac{f^2 \left(A + \frac{(V-1)^2}{V} F\right)}{f + VF}}$$

$$d = \frac{a(f + F) - fF \left(\frac{V-1}{V}\right)}{a - f}$$

Bei der Rechnung ist nicht zu vergessen, dass die Vergrößerungen V negativ zu nehmen sind, da die Bilder umgekehrt erscheinen.

¹⁾ Die von J. Duboscq verfertigten Hydrooxygengas-Lampen haben nur einen Brenner; ich habe die meinige nachträglich mit zwei versehen lassen, um nöthigenfalls die Lichtstärke noch mehr zu steigern. — In London ist man in der glücklichen Lage, comprimirten Sauerstoff und Wasserstoff in eisernen Cylindern käuflich haben zu können. — Petroleum-Lampen wie sie z. B. bei dem sog. Scioptikon von R. Talbot angewandt werden, sind für die in Rede stehenden Versuche durchaus ungenügend. — Sehr bequem würde electricches Licht sein, erzeugt durch eine dynamoelectrische Maschine, wie diejenigen von Siemens und Halska in Berlin.

²⁾ Bernoullianum. Anstalt für Physik, Chemie und Astron. a. d. Univ. Basel. Beschreibung herausgegeben von Hagenbach, Piccard und Stehlin, 1876. p. 15.

Die kleinen Glasapparate, welche der Projection unterworfen werden, hat mir Hr. Geissler in Bonn mit bekannter Meisterschaft angefertigt. Bei denselben ist es wesentlich, dass sie aus dünnwandigem und möglichst blasenfreiem Glase hergestellt worden. Was ihre Grösse betrifft, so ist diese dadurch bestimmt, dass die Duboscq'sche Laterne, wenn die Lichtquelle im Brennpunkt der Condensatorlinsen steht, ein cylindrisches Strahlenbündel von 8 cm. Durchmesser aussendet. Die Apparate müssen daher in einen Kreis von dieser Grösse gehen, alles was ausserhalb liegt, erscheint nicht auf dem Bild. Die Strahlen aus der Laterne divergirend austreten zu lassen, indem man den Condensator dem glühenden Kalkcylinder noch mehr nähert, ist nicht rathsam, weil durch die Hitze die vordere Linse springen kann. An den Glasapparaten ist an einer passenden Stelle ein Stück Glasstab angeschmolzen, mit Hülfe dessen man dieselben in die Klammer eines Stativs so einspannt, dass das letztere nicht mit auf dem Bilde erscheint. — Zu manchen Versuchen werden Glaströge¹⁾ von etwa 5 cm. Länge und Höhe und 12 mm. innerer Weite benutzt, die mit parallelen Spiegelglasplatten geschlossen sind. — In einigen Fällen ist es endlich nöthig die Wärmestrahlen abzubalten, und hierzu dient eine grössere mit Wasser oder Alaunlösung gefüllte Zelle, welche vor die Oeffnung der Laterne gesetzt wird.

Ein Umstand, welcher anfangs bei der Projection gewisser Apparate etwas störend wirken kann, ist der, dass dieselben auf dem Schirme in umgekehrter Stellung erscheinen, indessen gewöhnt man sich sehr bald daran. Es lassen sich zwar auch aufrechte Bilder erzeugen, und zwar am besten auf die Weise, dass man die aus der ersten Linse (von 17 cm. Brennweite) tretenden Strahlen an ihrem Kreuzungspunkte durch ein horizontal aufgestelltes, totalreflectirendes Crownlaaprisma gehen lässt. Die aufrechten Bilder sind aber immer erheblich lichtschwächer als die gewöhnlich umgekehrten, und man wird daher nur in wenigen Fällen von dem Reflexionsprisma Gebrauch machen.

Was schliesslich noch die genaue Einstellung der Bilder betrifft, so ist es selbstverständlich nöthig, die zu projectirenden Gegenstände möglichst senkrecht gegen die Richtung der Strahlen zu setzen. Der Umstand, dass die Glasapparate eine gewisse Dicke besitzen, hindert nicht, alle Theile derselben auf dem Schirm genügend deutlich erscheinen zu lassen; man wird in den meisten Fällen die Linsen am besten so schieben, dass entweder die Ränder des Glases oder bei graduirten Röhren die Theilstiche vollkommen scharf hervortreten.

¹⁾ Dieselben erhält man in vorzüglicher Ausführung aus dem optischen Institut von Hrn. J. G. Hofmann in Paris. Rue de Buci 3.

Von der grossen Zahl von Projectionsversuchen, welche sich anstellen lassen, führe ich nur folgende näher an.

1) Zerlegung von Wasser (resp. verdünnter Schwefelsäure) durch den Strom: Hierzu dient eine dem bekannten Hofmann'schen Wasserzersetzungsgesetz nachgebildete kleine U-Röhre mit Schenkeln von 40 mm. Länge und 15 mm. Weite, welche mit Platinelektroden versehen sind. Zur Erkennung des Volumverhältnisses der entwickelten Gase ist auf den Röhren eine Theilung eingestzt.

2) Absorption von Wasserstoff durch Palladium. In einen Glastrog mit parallelen Wänden, welcher mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, taucht eine Platin- und eine Palladiumelektrode. Als letztere dient ein 3 mm. breiter Blechstreifen, den man mit Hilfe eines Korkes so auf den Rand der Zelle befestigt, dass auf dem projectirten Bild die Kante des Bleches, nicht die breite Seite erscheint. Wird das Platin mit dem + das Palladium mit dem - Pol einer schwachen Säule (2 bis 3 Grove'sche Elemente) verbunden, so sieht man am Platin lebhaft Sauerstoffentwicklung eintreten, während das Palladium eine Zeit lang allen Wasserstoff absorbiert, bis plötzlich die Sättigung eintritt und dann das Freiwerden von Gasblasen erfolgt. Zugleich krümmt sich der Streifen sehr stark. Wechselt man jetzt die Pole, so erscheint am Platin sofort Wasserstoff, am Palladium dagegen verzögert sich das Auftreten des Sauerstoffes so lange, bis dasselbe den absorbierten Wasserstoff vollständig oxydirt hat. ¹⁾

3) Zu endiometrischen Versuchen wende ich ein kleines Hofmann'sches Vorlesungseudiometer ²⁾ an, dessen Schenkel 53 mm. Länge und 13 mm. Weite haben und mit Graduirung versehen sind. Der obere Glashahn ist weggelassen, und der untere in die Mitte der Biegung der U-Röhre eingesetzt, so dass er zugleich zum Halten des Apparates dient. Mit dem Eudiometer lässt sich z. B. zeigen, dass a) Knallgas beim Verbrennen vollständig verschwindet. — b) 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff beim Verpuffen 2 Vol. Kohlensäure geben. — c) Ammoniakgas beim Durchschlagen electrischer Inductionsfunken sein Volum verdoppelt, welcher Versuch wegen der kleinen Gasmenge in 1 Minute vollendet ist. — Die Schenkel des Eudiometers erscheinen in dem projectirten Bild bei 40 maliger Vergrößerung über 2 Meter lang und $\frac{1}{2}$ Meter weit.

4) Gasabsorptionsversuche lassen sich mit Hilfe einer kleinen U-Röhre ausführen, deren einer Schenkel von 50 mm. Länge und 15 mm. Weite oben geschlossen, der andere offene nur ganz kurz,

¹⁾ Dieser Versuch ist bereits in Abbé Moigno's *L'art des projections*, p. 111 angeführt, jedoch ist die Erscheinung theilweise nicht richtig beschrieben.

²⁾ A. W. Hofmann. *Diese Berichte* II, 260.

dafür aber viel weiter ist, so dass sich beide an Inhalt gleichkommen. Nachdem man den Apparat mit Quecksilber gefüllt hat, wird durch ein eingetauchtes, am Ende gekrümmtes Röhrchen das Gas in den geschlossenen Schenkel aufsteigen gelassen, und hierauf die absorbirende Flüssigkeit durch eine Pipette mit gebogener Spitze eingeblasen. Der Versuch kann mit Ammoniakgas oder Chlorwasserstoff angestellt werden. — Füllt man in den Apparat etwas Stickoxydgas nebst einer kleinen Schicht Wasser, und lässt hierauf Blasen von Sauerstoff zutreten, so sieht man in dem projecirten Bild intensive rothe Dämpfe erscheinen, die aber rasch wieder verschwinden, während zugleich das Quecksilber steigt. — Auch die Absorption von Ammoniakgas durch Kohle lässt sich mit dem Apparate sehr rasch zeigen.

5) Die Verflüssigung von Gasen in Faraday'schen Röhren, welche aus einiger Entfernung kaum beobachtet werden kann, lässt sich mit Hilfe des Projectionsapparates leicht sichtbar machen. Ich habe Cyan aus Cyanquecksilber in knieförmigen Röhrchen von 4 mm. innerem Durchmesser verdichtet, durch einfaches Erhitzen der Substanz mit der Gasflamme und ohne Abkühlung des leeren Schenkels. Um zugleich den Druck anschaulich zu machen, unter welchem die Condensation des Gases vor sich geht, gestalte ich das Ende des leeren Schenkels durch Ausziehen in eine etwa 4 cm. lange, cylindrische Spitze und Abschliessen des darin enthaltenen Luftvolums mittelst eines Tröpfchens Quecksilber zu einem kleinen Manometer. Das letztere wird parallel zum Rohre umgebogen, damit der Apparat nicht eine zu grosse Länge erhält und ganz auf dem Bilde erscheinen kann. Bei der Verdichtung z. B. von Cyangas zeigt sich zunächst, dass die kleine Quecksilbersäule im Manometer solange vorrückt, bis die Luft auf etwa den 5ten Theil¹⁾ ihres ursprünglichen Volumens zusammengedrückt ist; dann beginnt zugleich das Auftreten des flüssigen Cyans. Diese Erscheinungen können auf dem Projectionschirm mit der grössten Deutlichkeit beobachtet werden. — Im Handel sind bekanntlich Röhren mit flüssiger Kohlensäure zu haben, sowie solche welche mit Kohlensäuregas von so starkem Druck gefüllt sind, dass es nur einer geringen Abkühlung bedarf, um die Condensation hervorzurufen. Tropft man auf diese Röhren etwas Aether, so geräth in den ersteren die Kohlensäure ins Sieden, in den letzteren erscheint am Boden eine Flüssigkeitsschicht. Diese Versuche, welche sonst nur Nahestehenden gezeigt werden können, sind ebenfalls zur Projection sehr geeignet. — Beim Manipuliren mit den verdichteten Gasen ist es stets nöthig, das Licht der Laterne erst durch einen Wasserschirm gehen zu lassen, um die Wärmestrahlen zurück zu halten.

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur.

6) Gefärbte Dämpfe, wie z. B. von Brom, Jod, Schwefel, Indigblau u. s. w. werden sehr schön sichtbar, wenn man die Substanzen in dünnwandigen, kugelförmigen Kölbchen von ca. 80 ccm. Inhalt (Durchmesser 55 mm.) mit der Bunsen'schen Lampe erhitzt, und gleichzeitig ein grosses Bild davon an die Wand wirft. Zur Erzeugung der gelben Dämpfe des Selen, ferner des Jodquecksilbers etc. werden besser gewöhnliche weite Reagircylinder angewandt. — Das Entstehen von rothen Dämpfen beim Durchschlagen electricischer Inductionsfunken durch Luft lässt sich mit Hilfe eines Kölbchens zeigen, in dessen Inneres zwei Platindrähte führen. — Ein kleiner tabulirter Kolben dient zur Demonstration der Schwefelsäurebildung, indem man in demselben die bekannten Reactionen zwischen Untersalpetersäure, schwefliger Säure und Wasserdampf, d. h. die Entfärbung und das Wiederauftreten rother Dämpfe beim Einblasen von etwas Sauerstoff (Luft verdünnt die Gase zu sehr), sowie das Entstehen der Kammerkrystalle vornimmt. Man sieht in dem projectirten Bilde genau dieselben Erscheinungen, wie bei Anwendung grosser Ballons, und hat dabei den Vorzug, dass der Versuch nur ganz kurze Zeit beansprucht. — Ich habe ferner mikrochemische Retorten mit Vorlagen anfertigen lassen, in welche sich z. B. die Abscheidung von Brom aus Bromkalium mit Braunstein und Schwefelsäure, oder die Darstellung des Chromoxychlorids, sowie die Destillation dieser Substanzen ausführen lässt. — Endlich ist noch zu bemerken, dass der von Lothar Meyer¹⁾ angegebene Versuch, der Verdampfung des Jods ohne Schmelzung in einem luftleeren Rohr sich sehr gut zur Projection eignet.

7) Alle mit Auftreten von Färbungen verbundenen Flüssigkeitsreactionen können natürlich auf dem Projectionsschirm mit ungemainer Deutlichkeit gezeigt werden. Man wendet dazu entweder die Glasträge mit parallelen Wänden, oder wenn Erhitzung nöthig ist, gewöhnliche weite Reagircylinder an.

8) Zur Projection horizontal liegender Körper ist von J. Duboscq²⁾ ein Apparat construirt worden, welcher so eingerichtet ist, dass die von der Laterne kommenden Lichtstrahlen erst durch einen unter 45° geneigten Spiegel senkrecht nach oben reflectirt, hierbei die auf einer Glasplatte befindlichen Gegenstände durchdringen, und sodann mittelst eines Prismas wieder horizontal auf den Schirm geworfen werden. Zwei Linsen vermitteln die Entstehung des Bildes. — Von chemischen Versuchen, welche sich damit anstellen lassen, erwähne ich: a) Krystallisationen. Eine concentrirte Lösung von Salmiak oder alkoholische Harnstofflösung in ganz dünner Schicht auf die Glasplatte gebracht, zeigen das Wachsen der Krystalle sehr

¹⁾ Loth. Meyer. Diese Berichte VIII, 1627.

²⁾ J. Duboscq. Bulletin de la Société française de Physique. Jahrg. 1876.

schön.¹⁾ Ebenso ist, wie ich bei Versuchen mit vielen Substanzen gefunden habe, hierzu vorzüglich geeignet Natriumacetat in warmem wässrigem Alkohol, sowie Chloralalkoholat oder Azobenzol in Aether gelöst. Die letzteren Flüssigkeiten lassen wegen ihrer raschen Verdunstung die Krystalle in kurzer Zeit erscheinen. — b) Electrolytische Zersetzungen, z. B. von Silbernitrat, wobei am — Pol blätteriges Silber, am + Pol Nadeln von Silbersuperoxyd entstehen, oderer anderer Metallsalze. — Anschwellen des Quecksilbers durch Bildung von Ammoniumamalgam, wenn dasselbe als — Pol zur Electrolyse von Salmiaklösung angewandt wird. Zu diesen letzteren Versuchen dienen runde Glaszellen mit ebenem Boden, welche von J. Duboscq bezogen werden können.

9) Zur Projection durchsichtiger Glasphotographien wende ich dieselben zwei Linsen (von 17 und 60 cm. Brennweite) an, welche zu den anderen Versuchen dienen, und setze die Bilder auf einem passenden Stativ an die nämliche Stelle, wo sonst die kleinen Apparate sich befinden. Mir scheint dieses Verfahren vortheilhafter als das gewöhnlich angewandte, welches darin besteht, dass man ein besonderes Linsensystem, dessen Fassung zum Einschoben von Bildern eingerichtet ist, an die Laterne ansetzt, und diese dadurch zu einer eigentlichen Laterna magica umgestaltet. Die erstere Weise hat den bedeutenden Vorzug, dass man mit den Vergrößerungen variiren kann, ohne die Entfernung der Laterne vom Schirm zu ändern, ausserdem macht sie das nicht billige Linsensystem überflüssig. — Romain Talbot in Berlin²⁾ liefert sehr gute Photographieen verschiedener technisch-chemischer Apparate, und J. Duboscq farbige Glasbilder von Metallspectren.

Bekannt sind endlich die schönen Versuche, welche sich mit der Duboscq'schen Laterne unter Benutzung electricischen Kohlenlichtes anstellen lassen, wie die objective Darstellung der Metallspectra, der Verdampfung von Silber und anderen Metallen in galvanischen Flammenbogen u. s. w.

Aachen. Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Siehe: Jos. P. Cooke. Die Chemie der Gegenwart. Leipzig, 1875. p. 47.

²⁾ Auguststrasse 68.

496. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

I.

In seiner Inaugural-Dissertation¹⁾ S. 39 theilt Nältling mit, dass es ihm gelungen sei, durch Behandlung des sulfobenzol-sauren Silbers mit Brom die Metabromsulfobenzol-säure mit Leichtigkeit darzustellen. Da ich mit einer Untersuchung der Bromsulfobenzol-säuren beschäftigt bin, musste mir natürlich eine so bequame Methode ihrer Darstellung sehr erwünscht sein und als Herr V. Meyer in Zürich auf meine Anfrage mir antwortete, dass in seinem Laboratorium weder Nältling noch ein Anderer die Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtige, glaubte ich mich berechtigt, von den Angaben Nältling's Gebrauch zu machen.

Es wurden mit Brom behandelt die Silbersalze der Sulfobenzol-säure, der Ortho-, Meta- und Parabromsulfobenzol-säure, die Meta-nitrosulfobenzol-säure, die Ortho-, Meta- und Paramidosulfobenzol-säure und stellte sich dabei heraus, dass die Bromirung der Sulfobenzol-säure sehr leicht, die der einfach gebromten Säuren schwieriger, die der Nitrosulfobenzol-säure gar nicht erfolgt und dass bei den Amidosulfobenzol-säuren complicirte Zersetzungen eintreten.

1) Sulfobenzol-saures Silber mit Brom.

Die warme Lösung der Sulfobenzol-säure wird mit kohlensaurem Silber neutralisirt und die filtrirte Lösung so lange unter Umschütteln mit Brom versetzt, als noch ein Niederschlag von Bromsilber erfolgt. Die vom Bromsilber befreite Flüssigkeit wird bis zum Verschwinden des Geruchs nach Brom erwärmt und dann mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Beim Eindampfen krystallisiren zuerst grosse Mengen von metabromsulfobenzol-saurem Barium in harten, aus Warzen zusammengesetzten Krusten heraus und in der Mutterlange bleibt leicht lösliches sulfobenzol-saures Barium. Um zu erfahren, ob bei dieser Reaction auch eine Isomere der Metabromsulfobenzol-säure entstehe, habe ich die Salze genauer untersucht, aber weder die Para- noch Ortho-säure nachweisen können; sollten sich dieselben dennoch gebildet haben, so kann das nur in sehr geringer Menge der Fall gewesen sein. Das parabromsulfobenzol-saure Barium hätte seiner geringen Löslichkeit wegen mit dem Metasalze, das leicht lösliche orthobrom-sulfobenzol-saure Barium dagegen mit dem sulfobenzol-sauren Barium herauskrystallisiren müssen. Nachdem die Bariumsalze durch Krystallisation möglichst getrennt worden waren, wurden sie in die Chlorüre, diese in die Amide übergeführt und letztere durch methodisches Um-

¹⁾ Zürich, 1875.

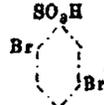
krystallisiren dann weiter gereinigt. Es konnten jedoch keine Amide als das der Sulfobenzolsäure und der Metabromsulfobenzolsäure aufgefunden werden.

Metabromsulfobenzolsäure kann auf diesem Wege leicht in grösserer Menge erhalten werden.

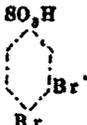
2) Metabromsulfobenzolsaures Silber mit Brom.

Man verfährt so wie oben beschrieben ist. Beim Abdampfen der vom Bromsilber filtrirten Flüssigkeit scheiden sich gelbe Blättchen von Bromanil in geringer Menge ab. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium krystallisiren wenigstens 3 Bariumsalze, deren Trennung wegen nahe liegender Löslichkeit viel Zeit erfordert.

1) Metabromsulfobenzolsaures Barium. Dieses ist in grösster Menge vorhanden und krystallisirt in den bekannten, harten Warzen.

2) Paradibromsulfobenzolsaures Barium.  Es

scheidet sich zugleich mit dem vorigen Salz in langen, concentrisch vereinigten Nadeln ab und muss durch Abschlämmen und Auslesen so viel als möglich von demselben getrennt werden. Um es ganz rein zu erhalten, wird es in das Chlorür verwandelt, welches in bei 71° schmelzenden, soliden Krystallen anschießt und ein schwer lösliches, bei 193° schmelzendes Amid liefert. Die aus dem reinen Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 170° gewonnene Säure gab Salze, welche in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmten mit denen der Paradibromsulfobenzolsäure.

3) Bariumsalz der Säure . Dieses tritt in nur ge-

ringer Menge auf und konnte nicht direct aus dem Gemenge der Bariumsalze abgetrennt werden. Nachdem die beiden vorher beschriebenen Salze zum grössten Theil durch Krystallisation entfernt worden waren, wurde das übrigbleibende Gemenge der Bariumsalze in Kaliumsalze und diese in Chlorüre verwandelt. Bei längerem Stehen setzten sich aus denselben noch Krystalle des Paradibromsulfobenzolchlorürs ab, der Rest blieb flüssig und wurde mit Ammoniak in die Amide verwandelt. Die Trennung derselben macht ungewöhnliche Schwierigkeiten.

Zuerst krystallisirte aus der verdünnten wässrigen Lösung noch bei 193° schmelzendes Paradibromsulfobenzolamid, dann ein bei 148°

schmelzendes Amid, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren auf 167° gebracht werden konnte und bei weiterem Eindampfen resultirten schlecht krystallisirende bei $120-130^{\circ}$ schmelzende Amide, die in einer schleimigen Mutterlauge eingebettet waren. Diese schleimige Beschaffenheit der Mutterlauge machte ein Filtriren der wässrigen Flüssigkeit unmöglich, erst nach dem Anrühren mit Weingeist verstopften die Filter sich nicht mehr. Die Untersuchung der bei $120-130^{\circ}$ schmelzenden Amide habe ich noch nicht beendigt und ebensowenig die des schleimigen Körpers.

Dagegen wurde aus dem Amid mit dem Schmelzpunkt 167° eine Säure gewonnen, deren Salze gut krystallisirten und die so grosse Aehnlichkeit mit den Salzen einer von Goslich (siehe unten) untersuchten Säure hatten, dass ich nicht anstehe, beide für identisch zu erklären. Da aber Goslich seine Säure bei Behandlung des Silber-

salzes der Parabromsulfo benzolsäure  mit Brom erhält, so kann

sie nur die oben gegebene Structur  besitzen.

3) Parabromsulfo benzolsaures Silber mit Brom. Bearbeitet von Hrn. Goslich.

Das parabromsulfo benzolsaure Silber ist sehr schwer löslich in Wasser, weshalb nur verdünnte Lösungen desselben mit Brom behandelt werden können. Das Filtrat wird zur Entfernung von etwas Brom erwärmt, dann mit kohlensaurem Barium neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Das zuerst anschliessende Salz ist das Bariumsalz der

Dibromsulfo benzolsäure , das zuletzt herauskry-

stallisirende unverändertes parabromsulfo benzolsaures Barium.

Die Dibromsulfo benzolsäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix} Br_2 \\ SO_3H \end{matrix}\right., 3H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, feinen, weissen Nadeln, die bei $57-58^{\circ}$ schmelzen und bei 120° wasserfrei sind.

Kaliumsalz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix} Br_2 \\ SO_3K \end{matrix}\right.$ (wasserfrei). Leicht lösliche Krystalle.

Ammoniumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_4 \end{array} \right.$ (wasserfrei). Sehr leicht lösliche, verfilzte Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Ba, 2H_2O$ und $3H_2O$. Flache Täfelchen (mit $2H_2O$) und lange Nadeln (mit $3H_2O$). Sehr schwer löslich.

Calciumsalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Ca$ (wasserfrei). Solide, glänzende Blätter.

Bleisalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Pb, 2H_2O$. Gleich dem Bariumsalz.

Silbersalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\} Ag$ (wasserfrei). Schwer lösliche, lange, zugespitzte Nadeln.

Chlorür, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$. Es ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Weisse, büschelförmig verwachsene Prismen. Schmelzp. 31°

Amid, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$. Schwer lösliche, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 170° .

Nitrodibromsulfobenzoesäure, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 H \end{array} \right.$. Sie bildet sich beim Kochen der vorhergehenden Säure mit Salpetersäure und erstarrt beim Verdunsten der Lösung zu einer zerfliesslichen, gelblichen Krystallmasse.

Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 K \end{array} \right.$ (wasserfrei). Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 NH_4 \end{array} \right.$ (wasserfrei). Wie das Kaliumsalz.

Bariumsalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Ba, 3H_2O$. Schwer lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Calciumsalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Ca, 4H_2O$ und $6H_2O$. Warzen (mit $4H_2O$) oder lange Nadeln (mit $6H_2O$); leichter löslich als das Bariumsalz.

Bleisalz, $[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 \end{array} \right\}]_2 Pb, 3H_2O$. Schwer lösliche, feine Nadeln.

Chlorür, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} O_3 \\ Br_3 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$. Zu Büscheln vereinigte, feine Nadeln.
Schmelzpunkt 98—99°.

Amid, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_3 \\ Br_3 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$. Verfilzte, feine, weisse Nadeln.
Schmelzpunkt 210—211°.

Tribromsulfobenzolsäure, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 H \end{array} \right.$. Das Silbersalz der Dibromsulfobenzolsäure giebt bei Behandlung mit Brom diese Säure, aber nur in sehr geringer Menge. Der grösste Theil der Dibromsäure bleibt unverändert. Eine Trennung der Bariumsalze — das der Tribromsäure ist das am schwersten lösliche — erfordert 6—7 mal wiederholtes Umkrystallisiren.

Bariumsalz, $[C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 \end{array} \right.]_2 Ba, 3, 5H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorür, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$. Vierseitige Säulen. Schmelzpunkt 120—121°.

Amid, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$. Feine Nadeln. Schmelzp. 152°.

4) Orthobromsulfobenzolsaures Silber mit Brom.
Bearbeitet von Bahlmann¹⁾.

Da leider noch keine Methode bekannt ist, die Orthobromsulfobenzolsäure leicht in grösserer Menge zu gewinnen, mussten die Versuche mit sehr wenig Material ausgeführt werden. Es entstehen bei Einwirkung des Broms auf das Silbersalz zwei Dibromsulfobenzolsäuren, zu deren Trennung ihre Chlorüre angewandt werden müssen.

Das erste Chlorür bildet solide bei 71° schmelzende Krystalle und liefert ein bei 192° schmelzendes Amid, wodurch die Paradibromsulfobenzolsäure charakterisirt ist.

Das andere Chlorür krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 97—98° schmelzen und liefert ein in federartig vereinigten, weissen Nadeln krystallisirendes Amid, das bei 252° schmilzt. Die Dibromsulfobenzolsäure, von welcher diese Verbindungen sich ableiten, ist noch unbekannt.

Als bei einem Versuche ein Ueberschuss von Brom zum orthobromsulfobenzolsauren Silber gesetzt wurde, hatte sich noch eine (oder zwei?) Tribromsulfobenzolsäure gebildet.

¹⁾ Diese Untersuchung ist schon veröffentlicht: Ann. d. Chemie 181, 206.

5) Metanitrosulfobenzolsaures Silber mit Brom.
 Bearbeitet von Reincke.

Das nitrosulfobenzolsaure Silber, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 Ag \end{array} \right. H_2O$,
 welches bisher noch nicht beschrieben war, krystallisirt in ziemlich
 leicht löslichen, gelben Krystallkrusten.

Durch Behandlung desselben mit Brom konnte, trotzdem das Ver-
 fahren vielfach modificirt wurde, auf keine Weise Bromnitrosulfoben-
 zolsäure erhalten werden, sondern die Nitrosäure blieb immer unver-
 ändert. Es wurde Brom zur Lösung des Silbersalzes gesetzt; es wurde
 das fein gepulverte Silbersalz neben Brom mehrere Tage unter einer
 Glocke stehen gelassen und häufig umgerührt; es wurde das fein ge-
 pulverte Silbersalz in Brom eingetragen und der Ueberschuss des letz-
 teren mit Kohlensäure entfernt. Bromsilber hatte sich bei allen Ver-
 suchen gebildet, aber die von demselben abfiltrirte Lösung lieferte
 nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium nur metanitrosulfobenzolsaures Barium.

Der Ausfall dieser Versuche hielt mich davon ab, die Silbersalze
 der beiden anderen Nitrosulfobenzolsäuren, die nicht gerade leicht zu
 erhalten sind, der gleichen Behandlung zu unterwerfen.

6) Paramidosulfobenzolsaures Silber mit Brom.
 Bearbeitet von Reincke.

Auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des sulfanilsauren Silbers
 scheidet sich sehr oft anfangs gar kein Bromsilber ab und die Farbe
 des Broms verschwindet erst allmählig. Lässt man eine solche Lösung
 im bedeckten Kolben in der Wärme stehen, so bildet sich ein Nieder-
 schlag von Tribromanilin und Bromsilber und aus dem Filtrat lässt
 sich nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium von gut charak-
 terisirten Verbindungen nur schwefelsaures Barium und Brombarium
 nachweisen.

7) Orthoamidossulfobenzolsaures Silber mit Brom.

Es entsteht ein Niederschlag von Bromsilber und Tribromanilin
 und das Filtrat liefert nach der Neutralisation mit kohlensaurem
 Barium ein

Bariumsalz, welches der Bariumbestimmung zufolge bromsulfo-
 benzolsaures Barium sein muss:

Berechnet für	Gefunden.
$\left[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$	
Barium 23.3	22.5

8) Metamidofobenzolsaures Silber mit Brom.

Das Verhalten dieses Silbersalzes gegen Brom ist ein so eigenthümliches, dass es zum eingehendsten Studium auffordert, leider zeigen sich dabei aber Schwierigkeiten, welche bis jetzt noch nicht überwunden werden konnten. Schon vor einem Jahre fingen Beckurts und ich die Untersuchung an und die von uns gewonnenen Resultate stellten einen befriedigenden Abschluss in Aussicht. Als jedoch später auf meine Veranlassung die Arbeit von zwei Praktikanten wieder aufgenommen wurde, war das Verhalten der entstehenden Verbindungen so verschieden von dem früher beobachteten und widerstanden sie allen Versuchen zur Aufklärung ihrer Natur so hartnäckig, dass ich vorläufig die Fortsetzung dieser Arbeit aufgegeben habe. — Die Beobachtungen, aus welchen wenigstens mit Wahrscheinlichkeit auf den Verlauf des Processes geschlossen werden kann, will ich im Folgenden mittheilen.

Zur wässrigen Lösung 1 Mol. des metamidofobenzolsauren Silbers wurde unter Umschütteln 1 Mol. Brom gesetzt. Schon der erste Tropfen bringt eine schön violette Färbung hervor, die auf Zusatz von mehr Brom immer intensiver wird und es scheidet sich ein aus Bromsilber, Dibrommetamidofobenzolsäure und unveränderter Amidofobenzolsäure bestehender Niederschlag ab. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei sich zuletzt viel Bromwasserstoff entwickelt, und der blauschwarze Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser lässt Amidofobenzolsäure ungelöst und nimmt die blaue Verbindung aber auch noch etwas Amidofobenzolsäure auf, die vollständig nur durch mehrmal wiederholtes Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol zu entfernen ist.

Man erhält so eine blauschwarze, nicht krystallinische hygroscopische Masse, die sehr leicht mit intensiv violetter Farbe in Wasser und Weingeist, in Aether dagegen nicht löslich ist. Auf dem Platinblech verkohlt sie ohne zu schmelzen. Die Farbe ihrer Lösung geht auf Zusatz von Brom in Braun über, mit Zinn und Salzsäure behandelt, verschwindet sie ganz und kommt dann auf vorsichtigen Zusatz von Brom wieder zum Vorschein. Sie löst kohlensaure Salze unter Aufbrausen und bildet dunkelblau gefärbte, nicht krystallisirende, leicht lösliche Salze.

Diese Säure scheint wesentlich die Zusammensetzung einer zweifach gebromten Amidofobenzolsäure zu besitzen, zuweilen müssen aber auch dreifach und vierfach gebromte Säuren auftreten, denn bei einigen Darstellungen wurden Verbindungen gewonnen, welche von diesen mehrfach gebromten Säuren sich ableitende Zersetzungsprodukte lieferten.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Säure gaben:

Berechnet für		Gefunden.
$C_6 H_2 Br_2 (NH_2) SO_2 H.$		
Brom	48.0	47.9—48.1
Stickstoff	4.2	4.2—4.5
Schwefel	9.6	10.4.

Ein Bariumsalz, das nach Eindampfen der Lösung in blauen, amorphen Krusten zurückblieb, gab

Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H_2 Br_2 (NO_2) SO_2]_2 Ba, H_2 O.$		
Wasser	2.2	2.5
Barium	17.2	16.8.

Beim Einleiten salpetriger Säure in die concentrirte alkoholische Lösung der blauen Säure schied sich eine Diazoverbindung als schwarzes, krystallinisches, beim Erhitzen verpuffendes Pulver ab, welches durch Erhitzen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 300 Mm. Quecksilber zersetzt wurde. Die weingeistige Lösung lieferte beim Verdunsten eine Säure, deren schwerlösliches, mit Chlorbarium fällbares Bariumsalz in amethystfarbenen Blättern krystallisirte, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber fast farblos wurde. Die zuerst ausgeführten Analysen ergaben die Zusammensetzung eines tetrabromsulfobenzol-säuren Bariums.

Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H Br_4 SO_2]_2 Ba, 3 H_2 O.$		
Wasser	4.2	4.1
Barium	12.6	12.3
Brom	59.0	48.3.

Als das Salz häufiger umkrystallisirt worden war, stieg der Bariumgehalt zuerst auf 14.7 pCt., dann auf 15.0 pCt., welcher einem tribromsulfobenzol-säuren Barium entspricht. — Aus diesem Bariumsalz wurde noch das Chlorür, lange, weisse, bei 90° schmelzende Nadeln, und das Amid, kleine, blendend weisse, bei 181° schmelzende Nadeln, dargestellt.

Wie aus der blauen Säure, welche offenbar in der Zusammensetzung einer Dibromamidosulfobenzol-säure entspricht, auf angegebene Wege eine Tetra- oder Tribromsulfobenzol-säure entstehen soll, ist nicht recht zu verstehen.

Die Diazoverbindung wurde noch mit Bromwasserstoffsäure zerlegt und dabei eine Tribromsulfobenzol-säure erhalten, deren Bariumsalz violett gefärbt war.

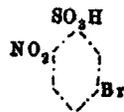
Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H_2 Br_3 SO_2]_2 Ba.$		
Barium	14.8	14.9.

Ich glaube mit den Resultaten dieser Versuche die obige Annahme, dass bei Behandlung des metamidosulfobenzolsäuren Silbers mit Brom vorzugsweise zweifach, aber auch dreifach und vierfach gebromte Amidosulfobenzolsäuren entstehen, rechtfertigen zu können, wenn sie auch in ihrem Aussehen gar keine Aehnlichkeit mit den bekannten Gliedern dieser Gruppe besitzen.

Bei der späteren Wiederaufnahme der Untersuchung wurde die zuerst aus dem Silbersalz mit Brom entstehende blaue Säure jedesmal erhalten, es gelang aber nicht wieder, daraus die Diazoverbindung darzustellen, welche den einzigen Uebergang zu bisher charakterisirten Derivaten bildet.

II.

Die von Berndsen ¹⁾ entdeckte Nitrometabromsulfobenzolsäure ist von Alfred Thomas eingehender untersucht worden. Sie wurde durch Erhitzen der Metabromsulfobenzolsäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und blieb beim Verdunsten der Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigte, zerfliesslichen Nadeln zurück. Wie

diese Untersuchung ergeben hat, ist ihre Structur 

Ihre Salze sind alle leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3K \end{array} \right.$ (wasserfrei). Kleine, harte, gelbe

Warzen.

Ammoniumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3NH_4 \end{array} \right.$ (wasserfrei). Goldgelbe,

büschelförmig vereinigte Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba, 3 H₂O. Gelblich weisse.

büschelförmig vereinigte Nadeln.

Calciumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ca, 6 H₂O. Zu Drusen ver-

einigte, fast weisse Prismen.

Bleisalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, 3 H₂O. Fast weisse, büschel-

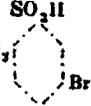
förmig vereinigte Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 456.

Silbersalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 Ag \end{array} \right.$, $1,5H_2O$. Feine, weisse Nadeln.

Chlorür, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ Durchsichtige, flache Säulen. Schmelzpunkt 83° .

Amid, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$ Feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt $169-170^\circ$.

Amidobromsulfo benzolsäure, NO_2  H_2O . Sie wird

aus der Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelammonium, oder viel leichter mit Zinn und Salzsäure gewonnen und bildet, lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, von welchen 100 Gr. Wasser bei $22^\circ = 0.579$ Gr. lösen.

Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 K \end{array} \right.$ (wasserfrei). Leicht lösliche, flache Säulen.

Bariumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$, $1,5H_2O$. Leicht lösliche Schuppen und Warzen.

Bleisalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb$, $2H_2O$. Lange, flache Nadeln.

Die Amidobromsulfo benzolsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Orthoamidosulfo benzolsäure, welche an ihrer charakteristischen Krystallform, ihrer Löslichkeit und ihrem Verhalten gegen Brom mit Sicherheit erkannt wurde. Damit ist der Beweis geliefert, dass die Gruppe NH_2 (resp. NO_2) die Stelle 1 oder 6 im Benzolkern besetzt. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde die Amido sulfo benzolsäure übergeführt in die Dibromsulfo benzolsäure. Die in Alkohol (von 95 pCt.) suspendirte Amidosäure verwandelt sich beim Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung, welche in gelblich weissen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Dibromsulfo benzolsäure übergeht.

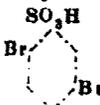
Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$, H_2O Warzenförmig zusammengewachsene Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba, H_2 O$. Weisse Nadeln, von welchen 100 Gr. Wasser bei $20^\circ = 1.877$ Gr. lösen.

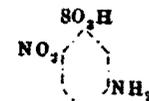
Chlorür, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \\ Cl \end{array} \right\}$. Rhombische Tafeln. Schmelzp. $70^\circ.5$.

Amid, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \\ NH_2 \end{array} \right\}$. Feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 193° .

Alle diese Beobachtungen passen genau auf die gut gekannte

Paradibromsulfo-benzolsäure , womit die Richtigkeit der für

die Nitro- und Amidobromsulfo-benzolsäure angenommenen Structur bewiesen ist.

Nitroamid-sulfo-benzolsäure  Sie entsteht,

wenn auch nur in geringer Menge, beim Erhitzen der Nitrobromsulfo-benzolsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 130° . Steigert man die Temperatur auf 160° und darüber, so bildet sich viel einer aus Weingeist in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche sehr wahrscheinlich Nitrobrombenzol ist.

Die Nitramidosulfo-benzolsäure krystallisirt in leicht löslichen, gelben Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba, 1, 5 H_2 O$. Rothgelbe, flache Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser

Zur ausführlichen Untersuchung dieser Säure reichte das Material nicht hin.

Greifswald, den 10. December 1876.

497. Wilh. Thörner: Ueber einen geeigneten Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 30. Novbr.; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Darstellung des Benzyläthers, welche ich im Sommersemester 1875 auf Veranlassung des Hrn. Th. Zincke übernommen hatte, war ich verschiedene Mal genöthigt, fractionirte Destillationen im luftverdünnten Raume vornehmen zu müssen. Die jedesmalige gänzliche Unterbrechung dieser Operation beim Wechseln der Vor-

lage ist sehr störend und zeitraubend und macht, dass die in sehr vielen Fällen der gewöhnlichen Destillation mit Vortheil vorzuziehende Methode, wenn nur eben möglich, umgangend wird. Auf Anrathen des Hrn. Th. Zincke habe ich es daher versucht, diese Mängel möglichst zu heben und es ist mir später durch Einschaltung einer eigens construirten Zwischenvorlage gelungen, die in Rede stehende Destillation so weit zu verbessern, dass die benannten Nachteile gänzlich wegfallen und die Ausführung derselben kaum mehr Zeit erfordert, wie eine Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

Die Zusammenstellung des Destillationskolbens mit Capillarrohr, Thermometer und Kühlrohr hat keine Veränderung erfahren, nur ist es zweckmässig am oberen, umgebogenen Ende des nicht zu eng gewählten Capillarrohres ein Stückchen Gummischlauch mit Schraubengewitschhahn anzubringen. Man hat es dann in seiner Gewalt, während der Operation mit oder ohne Luftstrom destilliren und die Stärke desselben genau reguliren zu können. Zwischen dem Kühlrohr und dem Auffangekölbchen befindet sich eine Zwischenvorlage, die mit einem doppeltdurchbohrten Hahn versehen ist und dadurch nach Belieben mit dem Auffangekölbchen verbunden, oder davon abgeschlossen und das letztere mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht werden kann.

Die ungefähr 200 CC. fassende, aus gut abgekühltem Glase bestehende Zwischenvorlage ist mit drei seitlichen Oeffnungen versehen. Durch die Oeffnung *a* wird das Kühlrohr luftdicht eingeführt. Die engere Oeffnung *b* wird durch einen Gummischlauch mit der Luftpumpe verbunden. Bei *c* ist eine conische, in der Mitte mit dem Dreiweghahn versehene Glasröhre angesetzt, auf deren unteres Ende ein Auffangekölbchen durch einen gut schliessenden, durchbohrten Gummistopfen leicht und luftdicht aufgeschoben werden kann.

Der doppeltdurchbohrte Glasahn ist einmal senkrecht zu seiner Drehungsaxe und einmal parallel mit derselben durchbohrt. Die senkrechte Durchbohrung verbindet bei der Destillation die Zwischenvorlage mit dem Auffangekölbchen und ist daher, um eine Verstopfung zu vermeiden, möglichst weit zu wählen. Die engere parallele Durchbohrung hat den Zweck, das durch eine Viertelumdrehung des Hahnes beim Wechseln der Vorlage von dem evacuirten Destillationsapparate abgeschlossene Auffangekölbchen mit der umgebenden Luft auf gleichen Druck zu bringen, um dasselbe so leichter abnehmen und durch ein anderes ersetzen zu können.

Eine vollständige Zusammenstellung dieses Destillationsapparates ist aus umstehender Zeichnung ersichtlich, die wohl ohne weitere Erklärung verständlich sein dürfte.

Nicht zu dickflüssige Substanzen lassen sich mit diesem Apparate sehr leicht und rasch fractioniren. Beim Wechseln der Vorlage entfernt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Destillationskolben, bringt durch eine Viertelumdrehung des Hahnes das Auf-



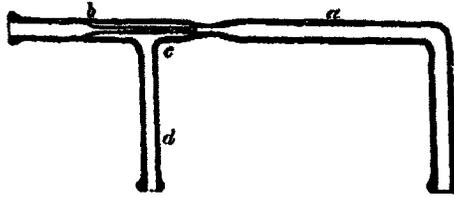
fangekölbchen mit der atmosphärischen Luft auf gleichem Druck (während natürlich der übrige Theil des Apparates vollständig evacuirt bleibt), ersetzt dasselbe durch ein neues, dreht den Hahn in seine frühere Lage zurück und destillirt weiter. Hat man vorher einige Kölbchen von gleicher Halsweite ausgesucht, die somit alle luftdicht auf denselben Gummistopfen passen, so geht dieser Wechsel sehr rasch von Statten.

Göttingen, im November 1876.

498. C. Bulk: Ueber eine einfache Saug- und Druck-Luftpumpe.
(Eingegangen am 11. December.)

Die überraschende Leistungsfähigkeit einer einfachen Vorrichtung, welche ich zum Ansaugen von Luft benutze, veranlasste mich einen Apparat zu construiren, welcher als Saug- und Druck-Luftpumpe

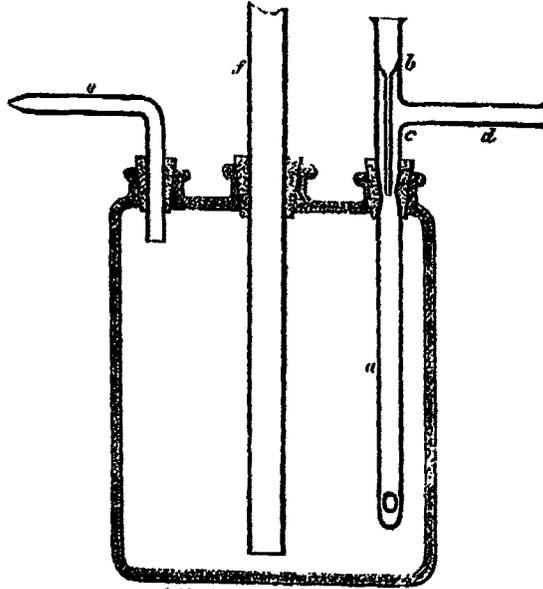
Fig. 1.



zugleich wirkt und dadurch mancherlei Anwendung in Laboratorien gestattet.

Der Saugapparat, der als eine modificirte Form der von Christiansen¹⁾, Arzberger und Zulkowsky²⁾ construirten Wasser-

Fig. 2.



† bis $\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe.

strahlpumpen anzusehen ist, besteht aus einem etwa 12 Centimeter langen, nahe seinem oberen Drittel ausgezogenen Glasröhrchen *a*, welches bei *b* mit einem engeren bis zur Schnüruug reichenden Röhrchen

¹⁾ Poggendorffs Ann. d. Phys. 146, S. 155.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 176, S. 327.

und bei c mit einem Seitenrohr d verschmolzen ist. Ein in das Rohr d eingeleiteter Wasserstrahl muss unterhalb der Verengung den weiteren Raum erfüllend seine Geschwindigkeit verringern und daher aus dem mittleren Rohr Luft ansaugen. Allein nicht selten fährt statt eines geschlossenen nur durch Luftblasen unterbrochenen Wasserstrahles ein unzusammenhängender, schwach rotirender Wasserbüschel aus der Verengung, der nur einen schwachen Luftstrom nach sich zieht. Dieser Uebelstand wird vollständig beseitigt und ein rasches Schliessen der Wassermassen unterhalb der Schnürung bewirkt, wenn man durch Biegung (Fig. 1) oder seitliches Aufblasen (Fig. 2) die Rotation des Wasserstrahles aufhebt. Diese Bedingung vorausgesetzt saugt der winzige Apparat¹⁾ so energisch und so reichlich Luft an, dass es bei einer Wassersäule von 10 Meter Höhe gelingt eine Quecksilbersäule von 720 Mm. Höhe zu heben und pro Minute etwa 0,5 Liter Luft anzusaugen.

Der Apparat saugt auch schon bei geringem Wasserdruck und in jeder Lage einen reichlichen und gleichmässigen Luftstrom an, er empfiehlt sich daher als Aspirator bei Vorlesungs-Versuchen und dies um so mehr, als er durch beliebig lange Kautschukröhren mit den Zu- und Abflüssen einer Wasserleitung in Verbindung gesetzt an jeder Stelle des Arbeitstisches gebraucht werden kann.

Die Luft, welche der Apparat ansaugt, kann leicht unter beliebigen Druck gestellt und dadurch zu einem gepressten Luftstrom umgewandelt werden. Zu dem Ende führt man das Abflusserohr des Saugeapparates in eine dreifach tubulirte Woulffsche Flasche (Fig. 2), welche ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen e und ein Steigrohr f trägt; lässt man durch a einen Wasserstrahl in den Apparat treten, so wird durch das Rohr b Luft angesaugt und aus dem Rohr e ein Luftstrom ausgestossen, dessen Pressung von der Höhe des Steigrohres abhängig ist. Verzichtet man während des Evacuirens auf einen gepressten Luftstrom, so kann man durch Schliessen von e und durch Verbindung des Steigrohres f mit einer abwärts führenden Röhre die Kraft des Apparates erhöhen.

Barmen, Gewerbeschule.

499. Ira Remsen: Zur Kenntniss des Phosphoroxychlorids (Eingegangen am 13. December.)

Vor Kurzem²⁾ ist die Thatsache festgestellt worden, dass das Kohlenoxyd, obwohl es gewöhnlich als eine ungesättigte Verbindung an-

¹⁾ Herr Mechaniker Herbeck in Elberfeld fertigt die Apparate sehr schön.
²⁾ Diese Berichte VIII, 1414.

gesehen wird, sich nicht leicht mit dem Sauerstoff aus Ozon verbindet, um das gesättigte Dioxyd zu bilden. Es war sogar unmöglich Verhältnisse aufzufinden unter denen diese Verbindung stattfindet. Obwohl wir wissen, dass das Ozon viele Körper leicht oxydirt, so schien es mir doch von Interesse zu sein, sein Verhalten gegen solche Körper, die wir als ungesättigte betrachten, noch weiter zu prüfen. Ich habe daher zuerst das Phosphorchlorür in Arbeit genommen, in der Hoffnung das Oxychlorid POCl_2 zu erhalten.

Es ist schon von Brodie ¹⁾ gezeigt worden, dass, wenn Sauerstoff durch Phosphorchlorür bei Siedetemperatur geleitet wird, eine theilweise Umwandlung in das Oxychlorid stattfindet; und Michaelis ²⁾ hat später gezeigt, dass die Umwandlung sehr unvollständig ist, selbst wenn die Einwirkung zwei bis drei Tage dauert. Ein analoger Versuch ist auch von Henry ³⁾ ausgeführt worden. Er hat bewiesen, dass, wenn Schwefel und Phosphorchlorür in zugeschmolzenen Röhren bei 130° zusammen erhitzt werden, das Sulfochlorid, PSCl_2 , gebildet wird. Da aber in dem erwähnten Versuch mit Kohlenoxyd und Ozon, letzteres kein Sauerstoff abgab, so war die Bildung von Phosphoroxychlorid durch Einwirkung von Ozon auf das Chlorür nicht mit Sicherheit vorans zu sagen. Der Versuch zeigte aber, dass die erwartete Umwandlung in der That mit Leichtigkeit stattfindet.

Reines Phosphorchlorür, vom Siedepunkt 77° , wurde in einen mit einem dreimal durchbohrten Stopfen versehenen Kolben gegossen. In einer der Oeffnungen des Stopfens befand sich ein Thermometer, welches in die Flüssigkeit tauchte; in der zweiten eine Röhre, um das Ozon von dem Ozonbildungsapparat in die Flüssigkeit zu leiten; und in der dritten eine Röhre, welche mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden war. Sauerstoff, vollständig durch Schwefelsäure und Chlorecalcium getrocknet, wurde nun durch eine Siemens'sche Ozon-Röhre, welche mit einem Inductionsapparat verbunden war, geleitet. Die Einwirkung war schwach, doch bemerkte ich bald, dass das Thermometer eine Temperaturerhöhung des Chlorürs anzeigte. Am Anfang der Operation war die Temperatur der Flüssigkeit wie die der Luft im Zimmer 15° . In kurzer Zeit war jene auf 36° gestiegen, und blieb constant so lange das Ozon in die Flüssigkeit geleitet wurde. Sobald die Einleitung aufhörte, fing das Quecksilber an zu sinken und kam dann allmählig auf 15° zurück.

In ungefähr einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt war bedeutend verändert. Nur ein paar Tropfen gingen über, bevor das

¹⁾ Odling's Handbook, 1, 297.

²⁾ Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 1, 1, 891.

³⁾ Diese Berichte II, 638.

Thermometer auf 80° gestiegen war und es stieg dann allmählig auf 110° . Zwischen diesen Punkten ging die ganze Flüssigkeit über. Ungefähr die Hälfte siedete unter 90° . Dieser Theil wurde nochmals der Einwirkung von Ozon unterworfen, aber diesmal wurde statt der Siemens'schen Röhre eine Ozon-Röhre gebraucht, welche mit einer Holtz'schen Elektrisirmaschine verbunden war. In diesem Versuch wie in dem vorigen fing die Temperatur der Flüssigkeit zu steigen an sobald das Ozon eingeleitet wurde. In einigen Minuten stand das Thermometer bei 44° , wo es während der ganzen Operation blieb. In dem Kolben zeigten sich einige Tropfen einer gelblichen Substanz, hauptsächlich am Ende der Röhre, durch welche das Ozon geleitet wurde. Jedesmal, wenn dieser Versuch wiederholt wurde erschien diese Substanz in kleiner Menge als Produkt. Sie scheint etwas flüchtig mit den Dämpfen von dem Oxychlorid zu sein.

In dem zweiten Versuch wurde die Einleitung von Ozon ungefähr eine halbe Stunde fortgesetzt und das Produkt dann untersucht. Ungefähr drei Viertel der Flüssigkeit siedete jetzt über 100° und das Sieden fing nicht unter 85° an. Die erste Destillation theilte die Flüssigkeit in zwei Theile, wovon der eine unter, der andere über 100° siedete. Der letztere wurde gleich ohne weitere Behandlung analysirt. Eine kleine Quantität wurde in einer zugeschmolzenen Kugel gewogen, und die Kugel dann unter Wasser zerbrochen. Nach der Zersetzung wurde reine Salpetersäure zugesetzt und die Lösung dann mit salpetersaurem Silber gefällt.

0.251 Grm. gaben 0.6842 Grm. $\text{Ag Cl} = 0.1692$ Grm. Cl .

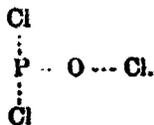
Dieses Resultat entspricht 67.31 pCt. Chlor, während PO Cl_2 69.37 pCt. Chlor enthält, und P Cl_3 77.4 pCt. Die Analyse beweist, dass die Flüssigkeit viel weniger Chlor enthält als das Chlorür und beinahe so viel wie das Oxychlorid. Dass der Chlorgehalt zu klein gefunden wurde, könnte vielleicht eine Erklärung finden darin, dass die oben erwähnte gelbliche Substanz chlorfrei und auch etwas flüchtig mit den Dämpfen von PO Cl_2 ist.

Es wurde ferner gefunden, dass die Flüssigkeit nur langsam von kaltem Wasser zersetzt wurde — viel langsamer als das Chlorür —; und als Produkt der Zersetzung mit Wasser wurde viel Phosphorsäure gebildet. Es kann also kein Zweifel darüber herrschen, dass, wenn Ozon auf Phosphorchlorür einwirkt, letzteres leicht in das Oxychlorid verwandelt wird.

Diese Reaction ist der Bildung von P Cl_3 aus P Cl_2 durch Einwirkung von Cl , und den beiden oben erwähnten Versuchen von Brodie und Henry analog. Die vollständige Analogie in der Bildungsweise des Phosphorchlorids, des Phosphorsulfochlorids und des Phosphoroxychlorids deutet auf eine analoge Structur der drei Körper.

Diejenigen, welche die Valenz eines Elementes für unveränderlich

halten, betrachten das Phosphoroxychlorid als verschieden von dem Pentachlorid constituirt, und schreiben die Formel

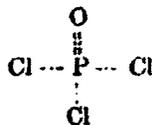


Danach ist der Phosphor in dem Oxychlorid dreiwertig wie in dem Chlorür. Die Gründe für diese Ansicht sind die folgenden:

1) Das Oxychlorid lässt sich in Dampf verwandeln ohne Zersetzung zu erleiden, und gehört demnach nicht zu den sogenannten Molekular-Verbindungen, da letztere durch Einwirkung der Wärme in einfachem Moleküle umgewandelt werden. Wenn es aber keine molekulare Verbindung ist, so muss seine Structur dem des Chlorüres ähnlich sein, angenommen, dass die Valenz des Phosphors unveränderlich ist.

2) Thorpe ¹⁾ hat kürzlich gezeigt, dass das specifische Volum des Sauerstoffs in Phosphoroxychlorid 7.89 ist; und das des Schwefels in dem Sulfochlorid 22.66. Diese Werthe stimmen genau mit denjenigen überein, welche Kopp früher für Sauerstoff und Schwefel, die nur mit je einer Affinität mit einem anderen Elemente verbunden sind, gefunden hat. Es wird daher der Schluss gezogen, dass in Phosphoroxychlorid und Sulfochlorid der Sauerstoff und der Schwefel nur mit je einer Affinität mit dem Phosphor verbunden sind

Seitdem aber Würtz ²⁾ gezeigt hat, dass Phosphorchlorid selbst, unter den richtigen Bedingungen, ohne Zersetzung zu erleiden, in Dampf verwandelt werden kann, bleibt kein Grund für die Annahme, dass das Chlorid von den wahren chemischen Verbindungen verschieden sei. Wenn aber das Chlorid eine wahre chemische Verbindung ist, so ist der darin enthaltene Phosphor fünfwerthig, während er in dem Chlorür gewiss dreiwertig ist. Wenn wir ferner einmal annehmen, dass der Phosphor fünfwerthig sein kann, so würden wir natürlich glauben, dass er in dem Oxychlorid fünfwerthig sei, und dass die Formel letzterer Verbindung

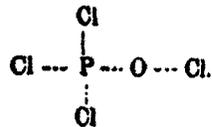


sei. Diese Formel erklärt die Bildung des Oxychlorids aus dem

¹⁾ Diese Berichte VIII, 326.

²⁾ Comptes Rendus, LXXVI, 601.

Chlorür durch Einwirkung von Ozon jedenfalls viel einfacher als die complicirtere Formel



Wenn das Princip von Kopp richtig ist, so ist der Schluss von Thorpe auch richtig; wir brauchen aber eine viel grössere Anzahl von Beispielen als wir bis jetzt haben, ehe wir das Kopp'sche Princip als unzweifelhaft ansehen können. ¹⁾

Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A.

500. H. Beckurts und B. Otto: Zur Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Scheibler.)

Von den drei Dichlorsubstitutionsprodukten, welche sich von der Propionsäure ableiten lassen:



α -Dichlorpropionsäure β -Dichlorpropionsäure γ -Dichlorpropionsäure

war bis vor Kurzem nur die β -Dichlorpropionsäure bekannt. Sie entsteht nach Henry ²⁾ durch Oxydation des Allyldichlorhydrin ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) mittelst Salpetersäure und ist identisch mit der Säure, deren Aethyläther Werigo und Okulitsch ³⁾ und später Werigo und Werner ⁴⁾ aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure dargestellt haben. Der Aethyläther der α -Dichlorpropionsäure wurde zuerst von Klimenko ⁴⁾ aus dem durch Einwirkung von PCl_5 auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt. Denselben

¹⁾ Als Anhang an die frühere Mittheilung über die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd möchte ich hier nur bemerken, dass der Versuch das Kohlenoxyd mittelst Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, auch ein negatives Resultat gegeben hat. Keine Spur von Kohlensäure konnte nachgewiesen werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt unter verschiedenen Bedingungen, aber das Resultat war immer dasselbe.

²⁾ Diese Berichte VII, 409.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 167, 49. Ebendaa. 170, 163.

⁴⁾ Diese Berichte III, 465. V, 477.

Aether haben wir kürzlich aus dem durch Behandlung von Propionitril mit Chlor entstehenden flüssigen, bei 103 bis 107° siedenden Dichlorpropionitril durch Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und die dem Aether entsprechende α -Dichlorpropionsäure aus jenem Disubstitute, dem α -Dichlorpropionitril, durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten.¹⁾

Im Folgenden theilen wir in aller Kürze die Resultate der weitern Untersuchung dieser Säure mit.

Darstellung der α -Dichlorpropionsäure.

Die Ueberführung des α -Dichlorpropionitril in die entsprechende Säure gelingt sehr leicht und ganz glatt, wenn man 1 Thl. des Nitril mit 2 bis 3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler auf ungefähr 120° erwärmt. Die Reaction ist vollendet, wenn die auf der Schwefelsäure befindliche Oelschicht nicht mehr siedet. Nach dem Erkalten hebt man diese — sie ist ganz farblos — von der Säure ab und rectificirt mit eingesenktem Thermometer. Bei Anwendung einer grösseren Menge Schwefelsäure oder einer concentrirteren Säure entstehen aus dem Dichlorpropionitril neben Dichlorpropionsäure unter Abspaltung von Salzsäure braune, zum Theil in die Schwefelsäure übergehende Zersetzungsprodukte in mehr oder weniger grosser Menge. In unserer früheren Mittheilung haben wir den Siedepunkt der Säure bei 190 bis 195° angegeben, er liegt jedoch etwas niedriger, wovon wir uns jetzt unter Anwendung grösserer Mengen der Säure überzeugt haben, zwischen 185 und 190°. Die Säure erstarrt noch nicht bei 8° und ist sowohl für sich, als auch mit Wasserdämpfen ohne Abspaltung von Salzsäure destillirbar.

Salze der α -Dichlorpropionsäure.

Sie wurden grösstentheils durch nicht völlige Neutralisation der Lösung der Säure in Wasser oder Weingeist mittelst der betreffenden Base oder deren Carbonat dargestellt und gleichen hinsichtlich ihrer Beständigkeit den von Philippi und Tollens untersuchten²⁾ Salzen der α -Dibrompropionsäure. Abgesehen von dem Silbersalze zersetzen sie sich in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht, während sie bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chlormetallen zerlegt werden. Dieselbe Zerlegung erleiden die Salze auch beim Erwärmen ihrer Lösung, namentlich wenn dieselbe einen Ueberschuss von Base enthält. In Wasser und auch in Weingeist sind sie im Allgemeinen leicht löslich.

¹⁾ Ebendasselbst IX, 1598.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 171, 319.

Kaliumsalz: $C_3H_3Cl, K_2O, + 6H_2O$.

Glänzende Nadeln oder Büschel, die schon bei 60 bis 70° zersetzt werden.

Ammoniumsalz: $C_3H_3Cl, (NH_4)O_2$

Dünne, weisse, fettglänzende Blättchen.

Silbersalz: C_3H_3Cl, AgO_2 .

Durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mittelst einer Silbersalzlösung dargestellt. In Wasser schwer lösliche kleine, weisse Nadeln. Das trockene Salz zersetzt sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlorsilber.

Calciumsalz: $(C_3H_3Cl, O_2)_2, Ca + 3H_2O$.

Weisse, garbenartig vereinigte Nadeln von Glasglanz bis Seidenglanz. Relativ sehr beständig. Erst bis 120° zersetzt werdend.

Bariumsalz: $(C_3H_3Cl, O_2)_2, Ba + H_2O$.

Glashelle, rhombische Tafeln, die bei 80° ihre Krystallwasser verlieren und dabei undurchsichtig werden. Sie zersetzen sich beim Kochen mit absolutem Alkohol schnell unter Abscheidung von Chlorbarium.

Zinksalz: $(C_3H_3Cl, O_2)_2, Zn + H_2O$.

Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, die bei 60° ihr Krystallwasser verlieren und bei 80° zersetzt werden.

Aether der α -Dichlorpropionsäure.

Sie lassen sich leicht durch Einwirkung von HCl auf die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol darstellen.

Methyläther.

Farblose, obstartig riechende, bei 143 bis 144° (unc.) siedende Flüssigkeit.

Aethyläther.

Identisch mit dem aus α -Dichlorpropionitril und Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehenden Aether. ¹⁾ Siedep. 156 bis 157°.

Allyläther.

Schwach gelblich gefärbte, bei der Destillation unter Anstritt von HCl zersetzt werdende Flüssigkeit, von obstartigem, zugleich an Allylverbindungen erinnernden Geruche. Siedep. 176 bis 178°.

¹⁾ Vergl. unsere Mittheilung: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitril in diesen Ber. I. c.

Isobutyläther.

Wie der vorige Aether, nicht völlig unzersetzt bei 183 bis 185° siedende, angenehm ananasartig riechende Flüssigkeit.

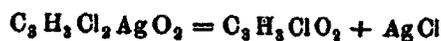
Die Siedepunkte dieser Aether liegen vom Methyläther aufsteigend ungefähr um 10° auseinander, wie die Siedepunkte der von Philippi und Tollens¹⁾ dargestellten Aether der α -Dibrompropionsäure.

Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen H in statu nascendi.

Unter der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, wird die Säure leicht und direct in Propionsäure überführt, verhält sich demnach analog der α -Dibrompropionsäure, welche, wie Philippi und Tollens resp. Caspari und Tollens²⁾ gezeigt haben, unter diesen Umständen nicht, wie die β -Dibrompropionsäure in Acrylsäure, sondern in Propionsäure übergeht. Die aus der α -Dichlorpropionsäure entstandene Propionsäure wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, ins Silbersalz übergeführt und aus diesem die freie Säure mit H₂S abgeschieden. Ihr Siedepunkt lag bei 138 bis 139° (unc.). Ebenso leicht geht der Aethyläther der α -Dichlorpropionsäure bei Behandlung mit Zink und HCl enthaltendem Weingeist in den Aethyläther der Propionsäure über. Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether siedete bei 96 bis 97° (unc.), wie der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Propionsäureäthyläther.

Ueberführung der α -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure.

Die wässrige Lösung des Silbersalzes der α -Dichlorpropionsäure trübt sich bald, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von AgCl und lässt nach und nach, wie ein quantitativer Versuch zeigte, sämtliches Ag als AgCl fallen. Bei Siedhitze ist die Umwandlung in wenigen Minuten beendet. Die von dem AgCl abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält eine Säure von der Zusammensetzung der Monochloracrylsäure, deren Bildung im Sinne der Gleichung:



vor sich geht. Dieselbe Veränderung erleidet das Silbersalz in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur und im geschlossenen Gefässe (s. o.). Das aus der Lösung der freien Säure durch Neutralisation mit CaCO₃ dargestellte, in Wasser und auch in Weingeist

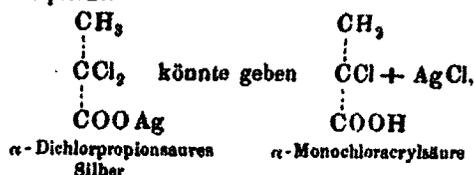
¹⁾ l. c.

²⁾ l. c. und ibidem 168, 240.

sehr leicht lösliche Calciumsals bildete kleine Nadeln und entsprach der Formel: $(C_3H_3ClO_2)_2Ca + 7H_2O$.

	Gefunden.	Berechnet.
Ca	10.6	10.6
H ₂ O	33.8	33.4

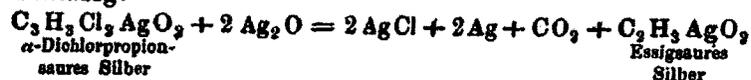
Auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α -Dichlorpropionsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (2 bis 3 Mol.) tritt in kurzer Zeit die Hälfte des in der Säure enthaltenen Chlor als $KaCl$ aus, wovon wir uns durch quantitative Versuche überzeugt haben und es resultirt eine Lösung des Kaliumsalzes der Monochloracrylsäure. Mit der Feststellung der Eigenschaften und Reactionen dieser Säure, die voraussichtlich mit der bekannten, von Werigo und Werner¹⁾ aus dem β -Dichlorpropionsäureäther (aus Glycerinsäure) durch Behandlung mit Barytwasser dargestellten β -Monochloracrylsäure nicht identisch ist, sondern der von Philippi und Tollens²⁾ aus der α -Dibrompropionsäure erhaltenen α -Monobromacrylsäure entspricht:



sind wir beschäftigt.

Ueberführung der α -Dichlorpropionsäure in Essigsäure und Carbacetoxyssäure.

Kocht man eine wässrige Lösung von α -Dichlorpropionsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird die Säure unter Bildung von $AgCl$ und metallischem Silber und Abspaltung von CO_2 im Sinne der Gleichung:



zu Essigsäure oxydirt. Dieselbe Oxydation erleidet die Säure, wenn man einen Ueberschuss von Ag_2O nur kurze Zeit bei 30 bis 40° auf ihre wässrige Lösung einwirken lässt. Das so erhaltene essigsäure Silber enthält 64.5 Ag. Die Formel verlangt 64.7 Ag. Ob bei gewöhnlicher Temperatur und Vermeidung eines Ueberschusses von Ag_2O sich carbacetoxyllaures Silber bildet, werden weitere Versuche, mit welchen wir zur Zeit noch beschäftigt sind, ergeben. Höchst wahrscheinlich

¹⁾ l. c.

²⁾ Cf. deren Abhandlung über die α -Monobromacrylsäure u. s. w. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 171, 393.

geht jedoch der Bildung der Carbacetoxylsäure die Bildung der Monochloracrylsäure voraus. Bekanntlich haben Werigo und Werner¹⁾ aus ihrer Monochloracrylsäure (aus β -Dichlorpropionsäure, aus Glycerinsäure) durch Einwirkung von Ag_2O Carbacetoxylsäure erhalten und dieselbe Säure erhielt Klimenko²⁾ aus α -Dichlorpropionsäureäther (aus Pyrotraubensäure) mittelst Ag_2O , wenn er bei höherer Temperatur operirte, neben Essigsäure. Durch Behandlung einer wässrigen Lösung von α -Dichlorpropionsäure mit kohlensaurem Silber haben wir ein in Wasser leicht lösliches Salz in kleinen bräunlichen Nadeln erhalten, welches beim Glühen 54.7 pCt. Ag hinterliess. Wir vermuthen, dass dieses Salz mit etwas essigsaurem Salz verunreinigtes carbacetoxylsaures Silber gewesen ist, welches nach der Formel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_4$, 51.2 pCt. Ag enthält.

Die Untersuchung der α -Dichlorpropionsäure wird fortgesetzt. Wir erwähnen noch, dass es uns nicht gelungen ist, diese Säure durch Behandlung mit Chlor bei höherer Temperatur und Gegenwart von Jod höher zu chloriren und dass wir damit beschäftigt sind, Propionsäure mittelst Chlor in Substitutionsprodukte überzuführen.

501. J. H. van't Hoff: Die Ladenburg'sche Benzolformel.

(Eingegangen am 13. December.)

In seiner letzten Zusammenstellung der theoretischen Ansichten über das Benzol und seine Derivate³⁾ kommt Ladenburg noch einmal auf die Vergleichung des ursprünglichen Sechsecks mit der von ihm gegebenen abgeänderten Formel zurück. Er schliesst, dass bloß letztere der wahre Ausdruck der bekannten Isomerieverhältnisse ist, ersteres aber der Einfachheit wegen einen gewissen Vortheil darbietet. Seine eigenen Worte sind (S. 28):

„Damit wäre denn nachgewiesen, dass die sogenannte Prismenformel die einzige ist, welche den bisher besprochenen Anforderungen an eine Benzolformel genügt. Da nun aber trotz jener Mängel die Sechseckformel von den meisten Chemikern beibehalten ist und da auch ich gern gebe, dass ausser jenem berechtigten Einwand, diese für die weiteren Speculationen ebenso, wenn nicht noch besser geeignet ist, wie die Prismenformel, so werde auch ich mich einer Inconsequenz schuldig machen, indem ich bei den späteren Betrachtungen die Formel Kekulé's neben der anderen gebrauche.“

¹⁾ l. c.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Ag_2O auf Dichlorpropionsäureäther. Diese Ber. VII, 1405.

³⁾ Theorie der aromatischen Verbindungen. Vieweg, 1876.

Der Nachweis, dass gerade die Prismenformel auf dieselben Schwierigkeiten stößt, wie das Sechseck mit festen Doppelbindungen, nimmt ersterer den bis jetzt auf sie gelegten Vorzug und macht nicht nur die ursprünglichen Kekulé'sche Auffassung zur einfacheren, sondern auch zu der sich den Thatsachen am besten anschmiegenden Vorstellung. Diesen Nachweis zu geben ist Zweck des vorliegenden Aufsatzes.

Die vollkommen gleichen Symmetrieverhältnisse von Ladenburg's Prisma und Kekulé's Sechseck mit festen Doppelbindungen machen schon im Voraus eine Gleichheit der hergeleiteten Isomeriefälle nothwendig.

Fig. 1.

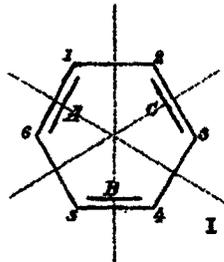
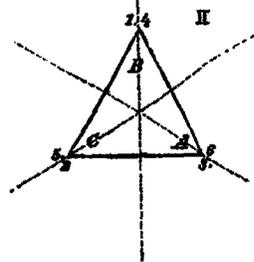


Fig. 2.



Beide haben vier Symmetrieebenen; drei davon durchschneiden sich unter Winkeln von 60° in einer Linie, die senkrecht zur vierten steht. (A, B und C stellen die ersten drei im Durchschnitt vor.)

Ein specieller Fall ergibt dies aber sofort.

Die Möglichkeit zweier Orthoderivate 1, 2 und 4, 5, je nachdem beide Kohlenstoffatome im Sechseck durch eine doppelte oder einfache Bindung vereinigt sind, findet sich in der Prismen-

Fig. 3.

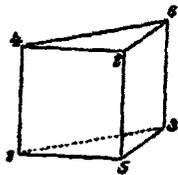


Fig. 4.

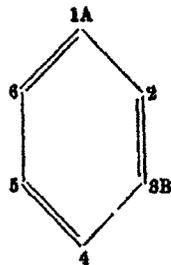
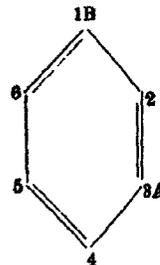


Fig. 5.



formel wieder. Unter sich vollkommen gleich sind zwar die Derivate 1, 2, 5, 6 und 3, 4, verschieden aber von 4, 5, 2, 3 und 6, 1. Es ist unmöglich, ersteren Fall durch etwaige Drehung des Prismas in letzteren zurückzuführen.

Gleiches ergibt sich in anderen Fällen.

Sind im Benzol zwei Wasserstoffe durch verschiedene Gruppen *A* und *B* ersetzt, so giebt Kekulé's Sechseck mit festen Doppelbindungen nicht nur zwei Ortho-, sondern auch zwei Metaderivate. Ein Produkt 1, 3 ist verschieden, je nachdem *A* oder *B* die Stelle 1 vertreten.

Fig. 6.

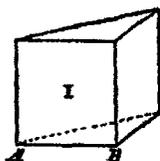
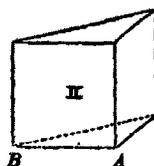


Fig. 7.



Ganz dasselbe ergibt aber auch Ladenburg's Formel.

Eine genaue Betrachtung lehrt, dass I und II absolut verschieden sind, welcher Unterschied nicht eine etwaige Folge von der Stellung des Prismas ist.

Diese Betrachtungen lassen sich weiterführen, und als Schluss ergibt sich, dass alle eigenthümlichen Isomeriemöglichkeiten, die im Sechseck von der ersten Lage der Doppelbindungen herrühren, sich in der Prismenformel ganz ähnlich wiederfinden. Wo nun durch eine bestimmte Auffassung der Doppelbindungen, wie schon Kekulé sie gab, wenigstens die Möglichkeit dargethan ist, im Sechseck die Schwierigkeiten zu beseitigen, bleiben sie blos der Ladenburg'schen Formel anhaften. Somit ist die ursprüngliche Auffassung Kekulé's nicht nur die einfachere, sondern auch die den Thatsachen am meisten gemässe Formel des Benzols.

Utrecht, Thierarszneischule.

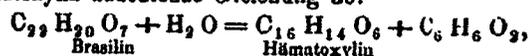
502. C. Liebermann u. O. Burg: Ueber das Brasilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die grosse Aehnlichkeit der Chromogene des Blau- und Rothholzes, des Hämatoxylin und Brasilins, ist bekannt. Beide bilden wasserlösliche, süß schmeckende, bernsteingelbe, wasserhaltige Krystalle. Ihre Lösungen oxydiren sich leicht an der Luft, namentlich bei Ammoniakgehalt derselben, unter Bildung der Farbstoffe, welche auch einen Bestandtheil der entsprechenden Farbholzextrakte ausmachen, sich in Alkalien mit intensiver — beim Brasilin rötherer, beim Hämatoxylin blauerer — Farbe lösen, und Beizen, die Thonerdebeize mit demselben Unterschied von Roth und Blau, anfärben. Die technische Gewinnung in der Form von Extrakten, die Verwendung in der Färberei und Druckerei ist für beide Farbstoffe die gleiche.

Der Vergleich lässt sich noch weiter auf das botanische Vorkommen beider Substanzen ausdehnen, indem sie in dem dunkelfarbenen, specifisch schweren, politurfähigen Kernholz grosser tropischer Bäume — das Hämatoxylin in *Haematoxylon Campechianum*, das Brasilin in Cäsalpinienarten — enthalten sind, welche derselben Familie angehören.

Abgesehen davon, dass Chevreul, der Entdecker des Hämatoxylins selbst, das Chromogen des Brasilienholzes mit dem des Blauholzes verwechselte, haben auch andere Chemiker, welche sich eingehender mit dem Gegenstand beschäftigten, auf die Wahrscheinlichkeit naher chemischer Beziehungen zwischen beiden Substanzen aufmerksam gemacht. Nach Bolley, welcher zuerst die Zusammensetzung des Brasilins feststellte und durch eine Formel $C_{22}H_{20}O_7$ (für die wasserfreie Verbindung) ausdrückte, unterscheidet sich diese von der durch Gerhardt aufgestellten, aus Erdmann's und Hesse's Arbeiten hervorgehenden und durch die neueren Untersuchungen von Reim bestätigten Formel des Hämatoxylins $C_{16}H_{14}O_6$ durch die Elemente des Phenols: $C_{22}H_{20}O_7 - C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_6O$. Als Stütze für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammenhangs führt Bolley die Bildung von Pikrinsäure beim Nitriren des Brasilins an. Dieser Beweisgrund ist jedoch, ganz abgesehen davon, dass beim Nitriren wesentlich Styphninsäure (Trinitroresorcin) entsteht, deshalb unbrauchbar, weil der zweite in jener Gleichung fungirende Bestandtheil, das Hämatoxylin, nicht gleichzeitig erhalten wird, da weiter nur allgemeine Endprodukte der Oxydation auftreten. Kopp zeigte dagegen einen nahen Zusammenhang von Brasilin mit Resorcin, indem Letzteres in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation des Brasilins gebildet wird. Er leitet daraus eine nach ihm den Zusammenhang zwischen Brasilin und Hämatoxylin andeutende Gleichung ab:



welche an demselben Fehler wie die vorige leidet, dass ihr der Nachweis der Bildung von Hämatoxylin fehlt. Daher ist die Formel $C_{22}H_{20}O_7$ des Brasilins eine rein empirische, und nur aus den Analysenzahlen des Brasilins selbst abgeleitet, da weitere Derivate dieser Verbindung bisher nicht dargestellt sind.

Eine weit nähere Beziehung der beiden in Rede stehenden Chromogene ist jedoch bereits durch die wenigen vorliegenden Analysen des Brasilins, welche sehr nahe zur Formel $C_{16}H_{14}O_6$ passen, angedeutet. Wenn sich diese Formel bestätigt, so könnte das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ als eine höhere Oxydationsstufe des Brasilins angesehen werden, wofür auch der Umstand spricht, dass Hämatoxylin in der Kalischmelze Pyrogallussäure, Brasilin in derselben Reaction und beim Erhitzen Resorcin liefert. Diese Ansicht wurde von dem Einen von uns schon seit längerer Zeit in seinen Vorlesungen über

Farbstoffe vertreten. Die folgende Untersuchung bestätigt diese Vermuthung.

Wir haben mit demselben Material, wie früher Bolley und Kopp gearbeitet, das wir von den Herren Geigy & Co. in Basel in hinreichender Menge beziehen konnten. Dasselbe stellt wenig gefärbte, spröde, auf dem Bruch krystallisirte, klingende Krusten dar. Zur Reinigung werden sie aus kochendem, 5—10 pCt. Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub umkrystallisirt.¹⁾ Die Wasserstoffentwicklung bewirkt eine farblose Lösung, während der Alkohol den Zweck hat, etwas amorphe Substanz in Lösung zu halten, die sich sonst gleichzeitig mit den Krystallen ausscheidet.

Je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Flüssigkeit erhält man zweierlei Arten von Krystallen, die bisweilen auch neben einander auftreten. Kompakte, klare, bernsteingelbe, anscheinend rhombische Krystalle aus concentrirteren, weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln aus verdünnteren Lösungen. Sie unterscheiden sich nur durch ihren verschiedenen Wassergehalt. Bei 130° getrocknet sind sie wasserfrei, höher erhitzt zersetzen sie sich.

Die kompakten Krystalle haben lufttrocken die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	63.21 pCt.	63.16
H	5.34 -	5.26
H ₂ O	5.89 -	5.92.

Nach dem Trocknen bei 130° ist ihre Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.11 pCt.	67.13 pCt.
H	5.43 -	4.89 -

Das Krystallwasser entweicht nur sehr langsam und erfordert ein sehr langes, bis zu constantem Gewicht fortgesetztes Trocknen.

Die nadelförmigen Krystalle sind $C_{16}H_{14}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt (gef. 8.49 pCt. H₂O, ber. 8.62 pCt.).

Kurze Zeit ($\frac{3}{4}$ Stunden) bei 100° getrocknet enthielten sie noch 1 Mol. H₂O (gef. 63.15 pCt. C und 5.58 pCt. H, ber. $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$, 63.16 pCt. C, 5.26 pCt. H). Bei 125—130° wurden sie wasserfrei. (Gef. 67.08 pCt. C und 5.29 pCt.; 66.49 pCt. C und 5.31 pCt. H; ber. 67.13 pCt. C und 4.89 pCt. H.)

Auch Bolley erhielt das Brasilin in zwei verschiedenen Formen. Nach ihm sind die Nadeln krystallwasserhaltig, die kompakten Krystalle aber wasserfrei. Die Letzteren erhielt er aus absolutem Alkohol.

¹⁾ Beim Kochen des rohen Brasilins mit angesäuertem Wasser tritt stets ein schwacher Vanillegeruch auf.

Im Uebrigen weichen die Zahlen für die wasserhaltige und für die wasserfreie Verbindung nicht sehr von den unseren ab.

	Gefunden (Bolley)	
	Nadeln wasserhaltig	Wasserfrei Mittel
C	62.78	66.61.
H	5.45	5.00.

Unsere Zahlen des Brasilins wie auch namentlich die dar weiter von uns dargestellten Derivate stimmen jedoch viel weniger zu Bolley's als zu unserer Formel.

Tetracetbrasilin. Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid bei 130° dargestellt. Die beim Verdunsten des Rohrinhalts zurückbleibende zähe Flüssigkeit wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Hierdurch wird etwaiges Brasilin entfernt und die Masse fest. Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint sie in schönen weissen atlasglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 149—151°. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Gefunden.			Berechnet für $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$.	
C	63.87	63.51	63.30	63.43	
H	5.46	5.25	5.30	4.84.	

Der Unterschied der für die verschiedenen Acetylrungsstufen berechneten Zahlen ist nicht sehr gross, doch ist uns die Darstellung eines anderen als des Essigsäureäthers des Brasilins in krystallisirter Form bisher nicht gelungen.

Brasilinblei. Wässrige Brasilinlösungen geben mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag, der, wenn die Fällung kochend geschieht, aus kleinen Nadeln besteht. Beim Filtriren und Trocknen färbt sich derselbe rosa ohne wesentliche Aenderung seiner Zusammensetzung. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.

	Gefunden.			Berechnet.		
C	37.62	37.63		37.72		
H	3.03	3.26		2.75		
Pb	40.79	40.70	40.57	40.55	40.70	40.67
H ₂ O	3.07					3.53

Das Wasser geht erst bei anhaltendem Trocknen auf 130° fort, wobei die Substanz sich dunkler färbt. (Gef. in der getrockneten Substanz 41.11 pCt. Pb, ber. 42.15 pCt.)

Brasileïn. Eine Lösung von Brasilin wird auf Zusatz von Alkali an der Luft prachtvoll kirschroth. Es bildet sich dabei aus dem Chromogen ein Salz des Farbstoffs, des Brasileïns. Die Umwandlung erfordert jedoch trotz der intensiven Färbung längere Zeit und ist bei Anwendung von wenig Alkali erst nach etwa 24—48 Stunden vollständig. Die Substanz wird dann von Säuren rothviolett gefällt. Beim Trocknen nimmt sie sehr schönen Goldglanz an. Sie ist amorph, wird aber im Exsikkator nicht wasserfrei. Bei 130° besitzt sie die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$ (Gef. 67.43 pCt. C und 4.35 pCt. H, ber. 67.60 pCt. C und 4.22 pCt. H).

Durch diese Versuche ist die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, und jedenfalls weit besser begründet als die ältere $C_{22}H_{20}O_7$. Das Brasilin und Hämatoxylin stehen danach in dem chemischen Verhältnisse von Alizarin und Purpurin zu einander. Wie im Krapp und im Rhabarber die gleichzeitig vorkommenden Farbstoffe Oxydationsstufen derselben Grundsubstanz, so sind es in den beiden sich botanisch so nahe stehenden Farbhölzern die sich gegenseitig vertretenden Chromogene; sie stehen in der aller nächsten chemisch-vegetativen Beziehung.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu übersehen, wird es wünschenswerth, weitere Versuche zur Ermittlung der Constitution des Brasilins und Hämatoxylin und namentlich zur Ueberführung derselben in einander anzustellen. Wir setzen diese Untersuchung fort.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

509. H. Schröder: Ueber eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen.

(Eingegangen am 14. December 1876.)

A. Verbindungen des Silbers.

- 1) Ich habe im Laufe mehrerer Jahre die Dichtigkeit und respective das Volum einer Reihe von Silberverbindungen bestimmt:
 - a. Silberoxyd = Ag_2O ; $m = 232$. Ich erhielt im Mittel aus 2 Messungen $s = 7,521$ und $v = 30,8$. (Mitgetheilt 1873 in meinen „Dichtigkeitsmessungen.“ Heidelberg bei Fr. Bassermann. S. 3.)
 - b. Chlorsilber = Ag_2Cl_2 ; $m = 287$. Ich habe gemessen $s = 5,594$ und $v = 51,3$. (Mitgetheilt in Poggend. Annal. Bd. 106, S. 243, 1859.)
 - c. Bromsilber = Ag_2Br_2 ; $m = 376$. Ich erhielt im Mittel aus 6 Versuchen $s = 6,425$ und $v = 58,5$; mit den Grenzwerten $v = 57,7$ und $59,3$. (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
 - d. Jodsilber = Ag_2J_2 ; $m = 470$. Ich erhielt im Mittel $s = 5,684$ und $v = 82,7$. (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
 - e. Essigsaures Silber = $C_2AgH_3O_2$; $m = 167$. In schönen, seidenglänzenden Nadeln nach der Methode von Liebig und Redtenbacher von Herrn Cherdron dargestellt gab es mir in 2 Versuchen $s = 3,259$, also $v = 51,3$; und $s = 3,222$; also $v = 51,8$. (Mitgetheilt in den „Dichtigkeitsmessungen“ S. 15, 1873.)
 - f. Ich habe neuestens auch das benzoësaure Silber bestimmt = $C_7AgH_3O_2$; $m = 229$. Es ist ein älteres, schönes Prä-

parat der Sammlung des Polytechnicums in Carlsruhe, welches ich der Güte des Herrn Birnbaum verdanke. Es ist schwach grau gefärbt, und gab mir $s = 2.258$ und $v = 101.5$. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, in feinen Nadeln, rein weiss, gab es mir $s = 2.230$ und $v = 102.7$.

g. Silbernitrat = $\text{Ag}_3 \text{N}_2 \text{O}_6$; $m = 340$. Ich beobachtete $a = 4.272$ und $v = 79.6$.

2) Für reines Silber und Gold, welche isooster sind, ist sehr scharf das Volum 10.28 bestimmt. Die vorstehenden Versuche stellen nun die nachfolgenden sehr merkwürdigen Beziehungen heraus:

Silberoxyd = $\text{Ag}_2 \text{O}$ hat das Volum $30.8 = 3 \times 10.28 = 3$ Vol. metallisches Silber. Ich habe beobachtet 30.8 Chlor-silber $\text{Ag}_2 \text{Cl}_2$ hat das Volum $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$ Vol. Silber. Ich habe beobachtet 51.3.

Jodsilber = $\text{Ag}_2 \text{J}_2$ hat das Volum $82.2 = 8 \times 10.28 = 8$ Vol. Silber. Ich habe beobachtet 82.7.

Silberacetat = $\text{C}_2 \text{Ag}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$ hat das Volum $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$ Vol. Silber. Ich habe beobachtet 51.3 bis 51.8.

Silberbenzoat = $\text{C}_7 \text{Ag}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$ hat das Volum $102.8 = 10 \times 10.28 = 10$ Vol. Silber. Ich habe beobachtet 102.7.

Nur für das Nitrat und Bromid stellt sich eine ähnliche einfache Beziehung nicht mit gleicher Sicherheit heraus. Doch wird sie auch für diese Verbindungen dadurch angedeutet, dass nach meinen Bestimmungen sich die Volume des Nitrats und Bromids untereinander nahe um 2 Volum Silber unterscheiden.

3) Auch für eine Reihe anderer Silberverbindungen, deren Volume scharf bestimmt sind, ergibt sich eine ganz ähnliche einfache Beziehung:

a. Natürliches Schwefelsilber = $\text{Ag}_2 \text{S}$, sowohl rhombisch als regulär, hat das Volum 34.2 bis 34.3. Es ist daher Vol. $3 \text{Ag}_2 \text{S} = 102.8 = 10 \times 10.28 = 10$ Vol. Silber.

b. Tellur = Te hat für sich das doppelte Silbervolum = 20.56, wenigstens sehr nahe.

Tellursilber und Tellurgold, Petzit = $\text{Ag}_2 \text{Te}$ und $\text{Au}_2 \text{Te}$ hat genau das Volum $41.1 = 4 \times 10.28 = 4$ Vol. Silber. Sein Volum ist die reine Summe der Volume der Componenten.

c. Das Volum des dunklen Rothgiltigerzes = $3 \text{Ag}_2 \text{S} + \text{Sb}_2 \text{S}_3$ ist i. M. sehr übereinstimmend beobachtet = 185 = $18 \times 10.28 = 18$ Vol. Silber.

d. Miargyrit = $\text{Ag}_2 \text{S Sb}_2 \text{S}_3$ hat nach Weisbach's Messungen i. M. das Volum 112.5. Nach Naumann's Angaben das spec. Gew. $\text{S} = 5.184$ bis 5.253 ist beobachtet $v = 112.7$ bis 113.4 . Aber $113.1 = 11 \times 10.28 = 11$ Vol. Silber.

e. Silbercarbonat. Zwei Atom Silbercarbonat = $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_6$ haben das Volum $92.5 = 9 \times 10.28 = 9$ Vol. Silber. Kremers hat gemessen 92.0.

5) Eine analoge Beziehung ist bis jetzt nicht mit Sicherheit nachzuweisen bei den Volummen, welche beobachtet sind für das Sulfat, Selenat, Chromat und Chlorat des Silbers,

Für Silbersulfat = Ag_2SO_4 hat jedoch Pettersson gemessen $v = 56.6$. Hiemit ergäbe sich 2 Vol. Silbersulfat = $113.2 = 11 \times 10.28 = 11$ Vol. Silber. Andere Beobachter haben das Volum des Silbersulfats jedoch etwas grösser erhalten. Ich fand z. B. i. M. $s = 5.425$ und $v = 57.6$. (Pogg. Ann. Bd. 106, S. 245, 1859.) Es muss daher anderweite Bestätigung von Pettersson's Messung abgewartet werden.

5) Für Silberoxyd, ebenso für das Carbonat, Acetat und Benzoat, ebenso für das Chlorid und Jodid, für das Sulfid und Tellurid und für die zusammengesetzten Sulfurite Miargyrit und Rothgiltigerz ist das streng einfache Verhältniss ihrer Volume zum Volum des metallischen Silbers durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen ausser Zweifel gestellt; für das Bromid, Selenid, das Sulfat und Nitrat ergibt sie sich mit Wahrscheinlichkeit. Das alles beruht ganz sicherlich nicht auf einem Zufall.

Ich lege vielmehr auf die Constatirung dieser Thatsache ein grosses Gewicht; denn ähnliche Beziehungen stellen sich in allen gut untersuchten Verbindungsreihen heraus. Ich will hier nur einige derselben vorlegen.

B. Verbindungen des Aluminiums.

6) Für das metallische Aluminium ist merkwürdigerweise genau das nämliche Volum 10.28 beobachtet, wie für Silber und Gold.

Nun hat der Korund = Al_2O_3 genau das Volum 25.7 Zwei Atome Korund haben daher das Volum $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$ Vol. Aluminium.

Im Jahrbuch für Mineralogie 1873 S. 938 und 939 habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Andalusit oder Chiasolith = $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ genau das doppelte Volum des Korunds = $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$ Vol. Aluminium habe, und dass derselbe daher die Thonerde mit dem Volum des Korunds, die Kieselsäure nahe mit dem Volum des Tridymits enthalte.

Ebendasselbst S. 936 und 937 habe ich nachgewiesen, dass im Smaragd und Beryll = $3\text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ sowohl 3BeO als Al_2O_3 und SiO_2 mit dem Volum des Korunds, die Kieselsäure also mit dem Volum des Tridymits enthalten sei. Dann ist aber Vol. Beryll = 20 Vol. Aluminium.

Die Volume von Korund, Andalusit und Beryll stehen also in einfachem Verhältnisse zum Volum des Aluminiums.

C. Verbindungen des Siliciums.

7) Für Silicium ist übereinstimmend das Volum 11.3 beobachtet. Der Bergkrystall oder Quarz = SiO_2 hat genau das doppelte Volum = 22.6.

Im Jahrb. d. Miner. 1873, S. 937 bis 939 habe ich bereits darauf hingewiesen, dass der Cyanit oder Diathen = $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ genau das doppelte Volum des Quarzes = $45.2 = 4 \times 11.3 = 4$ Vol. Silicium enthält.

D. Verbindungen des Magnesiums und einiger Metalle der Magnesiumreihe.

8) Das Volum des metallischen Magnesiums ist genau beobachtet = 13.8.

Eben dasselbe Volum ist für das natürliche und künstliche Manganoxydul = MnO gemessen.

Für die reguläre Magnesia, den Periklas ist völlig übereinstimmend und scharf beobachtet $v = 11.0$. Aber $\frac{1}{2} \times 13.8 = 11.04$. Es sind daher 4 Vol. Magnesium = 5 Vol. Periklas.

Das Zink hat das Volum 9.2. Sechs Volum Zink sind 5 Vol. Periklas.

Der Magnesitpath = MgCO_3 hat genau das Volum 27.6 = $2 \times 13.8 = 2$ Vol. Magnesium. Es haben daher 2 Atome Magnesitpath das Vol. von 5 At. Periklas.

Der dem Magnesitpath isomorphe Kalkspath oder Calcit = CaCO_3 hat genau das Volum 36.8. Drei Atome Calcit haben genau das Volum von 8 Atomen Magnesium und 10 Atomen Periklas.

9) Im Jahrbuch der Mineral. 1873, S. 565 bis 567 und 1874, S. 604 habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass das Volum des Chrysoliths zu dem Volum des Periklases in einfachem Verhältnisse steht. Der Olivin- oder Magnesia-Chrysolith = $\text{Mg}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$ hat das Volum $44.2 = 4 \times 11.04 = 4$ Vol. Periklas. Der Mangan-chrysolith oder Tephroit = $\text{Mn}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$ und der Eisenchrysolith oder Fayalith = $\text{Fe}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$ sind isoster und haben das Volum 49.7. Zwei Atome Tephroit und ebenso zwei Atome Fayalith haben also das Volum $99.4 = 9 \times 11.04 = 9$ Vol. Periklas.

Ebenso habe ich im Jahrb. der Miner. 1873, S. 564 bereits darauf aufmerksam gemacht, dass der Augit den Kalk mit dem Volum des Periklases enthält. Das Volum des Diopsids = $\text{MgO SiO}_2 + \text{CaOSiO}_2$ ist $66.2 = 6 \times 11.04 = 6$ Vol. Periklas.

10) Es ist klar, dass in Verbindungen, welche die obige Gesetzmässigkeit befolgen, stets auch die Componentenvolumen in einfachen Verhältnissen stehen. Auf die letztere Thatsache, welche einige Doppelsalze, die als blosse Nebeneinanderlagerungen

der Moleküle erscheinen, abgerechnet, als Regel gilt, habe ich, wie ich hier nur erinnern will, in einer grossen Reihe anderer Gruppen aufmerksam gemacht.

11) Wenn ein Element wie Silber und eine Reihe seiner Verbindungen, oder ein Component, wie Magnesia und eine Reihe ihrer Verbindungen genau Volume haben, welche in einfachen Verhältnissen stehen, so habe ich bisher dieser Thatsache dadurch Ausdruck gegeben, dass ich sagte: sie haben gleiches Volummaass oder gleiche Stere. Ihre Volume lassen sich in der That darstellen als vielfache Werthe mit ganzen Zahlen von einem gemeinsamen Maassvolum einer gemeinsamen Stere. So haben also Silber, Silberoxyd und das Carbonat, Acetat, Benzoat, Chlorid und Jodid des Silbers u. s. f. völlig gleiches Volummaass, die gleiche Stere. In diesem Sinne habe ich den Begriff des Volummaasses oder der Stere, zunächst blos als die Bezeichnung einer Thatsache in die Wissenschaft eingeführt.

Es ist klar, dass das Volummaass oder die Stere mit der Temperatur veränderlich ist, jedoch so, dass grosse Temperaturveränderungen wegen der geringen Wärmedilatation fester Körper nur kleine Veränderungen des Volummaasses oder der Stere zur Folge haben.

In welchem Zusammenhange das Volummaass mit der Substanz sowohl, als vielleicht auch mit der Krystallform steht, wird sich nach und nach herausstellen.

Die Gesetzmässigkeit, welche den hier mitgetheilten Thatsachen zu Grunde liegt, ist jedoch von grösser und weittragender Bedeutung. Sie lässt sich ausdrücken, wie folgt:

Es ist in der Regel eines der Elemente einer Verbindung, welches der ganzen Verbindung sein eigenes Volummaass, seine eigene Stere aufprägt und sie zur herrschenden, bestimmenden oder waltenden in einer ganzen Reihe von sonst sehr verschiedenen Verbindungen macht.

Es sieht so aus, als ob ein Constituent einer Verbindung eine dominirende, eine assimilirende Wirkung auf das Volum aller übrigen Bestandtheile ausübe.

12) Die Resultate vorstehender Mittheilung lassen sich hiernach dahin zusammenfassen:

Im Silberoxyd, Carbonat, Acetat, Benzoat, Chlorid, Jodid, Sulfid, Tellurid, im Miargyrit und dunklen Rothgiltigerz waltet das Volummaass, die Stere des Silbers.

Dem Korond, Beryll und Andalusit liegt die Aluminiumstere zu Grunde, welche noch überdiess mit der Stere des Silbers, des Goldes, des Tellurs und wohl auch des Graphits identisch ist.

Im Bergkrystall oder Quarz und im Cyanit oder Disthen dominirt das Silicium mit seinem Volummaass, seiner Stere.

Im Periklas, im Chrysolith, im Augit und ebenso im Magnesitspath waltet das Volummaass des Magnesiums. Es ist mit der Stere des Zinks, des Manganoxyduls, des Kalkspathes oder Calcite und mehrerer anderer Verbindungen der Magnesiumreihe identisch.

Die Isomerie von Andalusit und Cyanit, welche beide die Zusammensetzung Al_2O_3, SiO_2 haben, aber heteromorph sind, ist darauf zurückgeführt, dass im Andalusit das Aluminium, im Cyanit das Silicium bestimmend oder dominirend, und die anderen Bestandtheile assimilirend auftreten.

Carlsruhe, 12. December 1876.

504. H. Klinger: Ueber Thialdehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. December.)

Es muss auffallen, dass die Aldehyde, welche so viele typische Reactionen zeigen, sich ausgesprochen verschieden gegen Schwefelwasserstoff verhalten je nachdem sie der Fettreihe oder der aromatischen Gruppe angehören. Diese Verschiedenheit ist eine doppelte. Die Aldehyde der Fettsäurereihe weichen in ihrem Verhalten gegen jenes Reagens regellos von einander ab und niemals entstehen direct die geschwefelten Aldehyde, während dieses letztere in der aromatischen Gruppe mit einer einzigen Ausnahme¹⁾ der Fall ist. Da nun bei jedem in dieser Hinsicht genauer untersuchten Fettsäurealdehyd geschwefelte Derivate aufgefunden wurden, denen spätere Beobachter die Existenz abgesprochen haben und da die Nachrichten über aromatische Thialdehyde recht karge sind, hielt ich eine neue Untersuchung dieser Körperklasse für geboten.

Thiacetaldehyde.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die wässrige Lösung des Acetaldehyds genau so ein, wie Weidenbusch²⁾ und später Pinner³⁾ angeben. Dem schweren, farblosen Oele, welches sich abscheidet, schreibt man nach des letzteren Untersuchung die Formel



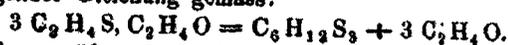
zu. Durch Säuren wird es in den festen Thiacetaldehyd übergeführt, welcher nach Hofmann $C_6H_{12}S_2$ als Molekularformel besitzt und dessen Zusammensetzung ich durch neue Analysen bestätigen musste.

¹⁾ Heerlein, J. f. pract. Chem. 32, 47.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 168.

³⁾ Diss. Ber. IV, 357.

Diese Umwandlung verläuft nach den von Pinner mitgetheilten Thatsachen folgender Gleichung gemäss:



Da ich nun öfters fand, dass aus dem öligen Aldehyd fast dieselbe Quantität des trimolekularen sich bildete, während nach Pinner diese Gewichte sich wie 10:17.3 verhalten sollten, so musste entweder die Formel des Oels oder die des trimolekularen Aldehyds eine unrichtige sein. Nach meinen Analysen ist das Erstere der Fall; jener von Weidenbusch dargestellte obige Körper repräsentirt demnach einen Thialdehyd $(\text{CH}_2\text{CHS})_n$, dem vielleicht geringe Spuren

eines Oxymerkaptans $\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ beigemengt sind. Aus

	32.0	26.0	17.9 Gr. des öligen Thialdehyds
erhielt ich	31.0	23.0	15.2 Gr. des trimolekularen;
nach Pinner sollten dessen Quantitäten	18.4	15.0	10.3 Gr. betragen.

Die Dampfdichten, welche Pinner anführt, 61.3 und 59.4, sprechen für die Molekularformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ (60.0); wie Pinner für eine Substanz $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, welche sich beim Erhitzen in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ und in $3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ spalten soll, zu der theoretischen Dampfdichte 61.2 gelangt, ist nicht recht verständlich; dieselbe ist offenbar

$$\frac{180 + 3 \times 44}{4 \times 2} = 39 \text{ — (auf Luft bezogen 2.7).}$$

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt der Trithiacetaldehyd beim Behandeln mit Säurechloriden. Die betreffenden Versuche wurden in der Hoffnung angeführt, zu geschwefelten, ungesättigten Säuren zu gelangen. Auf dem Wasserbade mit Acetyl- oder Benzoylchlorid erwärmt, geht der Trithiacetaldehyd unter lebhafter Reaction und während geriuge Mengen von Salzsäure und Spuren von Aldehyd entweichen, in eine neue polymere Modification über, welche aus Eisessig in zolllangen, glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126° krystallisirt. Die Chloride, vorzüglich das Benzoylchlorid, nehmen nur bei intensiverem Erhitzen unter Bildung harziger Substanzen an der Reaction Theil; bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die dem angewandten Benzoylchlorid entsprechende Menge Benzoësäure neben 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an neuem Thiacetaldehyd gewonnen. Dieser letztere siedet bei 145 bis 150° fast unzersetzt — der Schmelzpunkt des destillirten Produktes lag bei 123—124° — er löst sich leicht in Aether und in heissem Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig, viel schwieriger in den kalten Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig. Er liefert zwei Verbindungen mit Silbernitrat, deren empirische Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3, \text{AgNO}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3, 3 \text{AgNO}_3$ ist. Die letztere krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die

erstere in compacten, farblosen Nadeln. Beide sind in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich; bei gelindem Erwärmen verpuffen sie lebhaft. — Aehnlich wie Säurechloride wirkt auch Eisessig bei längerem Erhitzen auf den trimolekularen Thiacetaldehyd ein und als ich letzteren, in Toluol gelöst, mit Natrium behandelte, entstand neben harzigen Produkten, Schwefelkalium und einem brennbaren Gase, welches zum grössten Theil aus Aethylen zu bestehen scheint, eine geringe Menge des neuen, polymeren Thiacetaldehyds.

Auf alkoholische Lösungen von Aldehyd wirkt Schwefelwasserstoff unter Bildung eines anderen Körpers als Weidenbusch's Oel ein. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Thiobenzaldehyde.

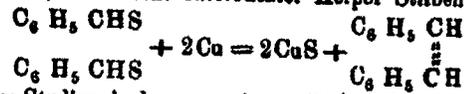
Es sind schon zwei isomere Thiobenzaldehyde bekannt, welche indessen nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bittermandelöl erhalten wurden. Mit Schwefelammonium behandelt, liefert letzteres nach Laurent¹⁾ den Sulfobenzoylwasserstoff und Fleischer²⁾ stellte aus Benzoylchlorid durch Erhitzen mit Kaliumsulfid einen Thiobenzaldehyd dar, welcher von dem Laurent'schen Körper scharf unterschieden ist. Dieser, unkrystallisirbar, erweicht zwischen 90 und 95°, jener bildet vierseitige Tafeln, welche bei 78—80° schmelzen. — Durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in alkoholische Lösungen von Bittermandelöl erhielt ich, je nach der Concentration, amorphe, schwach rüthliche Flocken oder ein rüthliches, bald erstarrendes Oel, welches indessen wesentlich aus demselben Körper wie jene besteht. Am zweckmässigsten fand ich es, 50 Gr. Bittermandelöl in 300—400 Cc. absoluten Alkohols zu lösen. Die grösste Menge des neuen Körpers scheidet sich alsdann flockig ab und erst gegen das Ende der Operation beginnt die Bildung von Oeltröpfchen. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Natriumcarbonat, Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether kann der Thialdehyd in analysirbarem Zustand erhalten werden. Er erweicht bei 83—85°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in heissem Alkohol. Seine Zusammensetzung ist C_6H_5CHS . Die Ausbeute beträgt bei Anwendung reinen, blausäurefreien Bittermandelöls 100—110 pCt. von dem Gewicht desselben; verwendet man das gereinigte käufliche, blausäurehaltige Bittermandelöl, so beträgt sie 30—40 pCt. Ueber Nebenprodukte, welche sich in den alkoholischen Mutterlaugen des Thiobenzaldehyds finden, gedenke ich später zu berichten.

¹⁾ Ann. ch. phys. (8) 1, 291.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 234. Dasselbat auch Literaturangaben.

Durch Säurechloride wird dieser Aldehyd in ähnlicher Weise polymerisirt, wie der Thiacetaldehyd. Der polymere Thiobenzaldehyd, $n C_6 H_5 CHS$, welcher aus dem amorphen quantitativ erhalten werden kann, besteht aus glänzend weissen Nadeln, die bei $225-226^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich leicht in heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder Chloroform. Silber- oder Quecksilberverbindungen dieses Thialdehyds darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Eine sehr glatte Zersetzung erleidet der amorphe Thiobenzaldehyd beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer. Er giebt neben geringen Mengen anderer, noch nicht untersuchter Körper Stilben:



Fernerer Studium in der angegebenen Richtung behalte ich mir vor.

Im Anschluss an obige Mittheilung will ich bemerken, dass aus wässrigem Aceton durch Schwefelwasserstoff eine ölige, nicht unzerst destillirbare Substanz erhalten wird, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Auf Benzophenon scheint Schwefelwasserstoff nicht oder nur schwierig einzuwirken.

505. Emil Berglund: Notiz über Amidosulfonsäure.

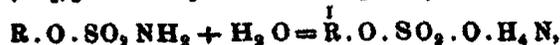
(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Mit dem speciellen Studium der sogenannten Schwefelstickstoffsäuren beschäftigt, gelang es mir endlich, die Amidoschwefelsäure oder wie ich sie lieber nennen möchte, Amidosulfonsäure, darzustellen. — Wie die Reactionen ergeben, habe ich die Amidosäure zuerst aus einem der Schwefelstickstoffsalze Fremy's durch Reduction mit nascoirendem Wasserstoff erhalten

$(K.O.SO_2NH.O.H + H_2 = K.O.SO_2NH_2 + H_2O)$,
allein die auf diese Weise dargestellte Säure oder ein Salz derselben ist nicht zu isoliren.

Später stellte ich das Bariumsalz der Säure aus den Imidosulfonaten, über welche ich bereits früher in dieser Zeitschrift berichtete (IX, S, 252), vollkommen rein dar. Wie ich schon damals erwähnte, werden die Imidosulfonate beim Kochen nach der Gleichung

$R_2.O_2.(SO_2)_2NH + 2H_2O = R_2.O_2.SO_2 + H_4N.O.SO_2.O.H$
zersetzt besonders leicht beim Vorhandensein freier Säure. Man könnte allerdings im Voraus annehmen, dass das angegebene Zerfallen eigentlich in zwei Stadien vor sich ginge:



und es ist dies auch wirklich der Fall, obschon man die Anwesenheit der Amidosäure nicht ganz direct darthun kann und es auch durchaus keine scharfe Grenze zwischen den genannten Reactionen giebt. Es kommt somit eben darauf an, die Amidosulfonsäure von der Schwefelsäure und der Imidosulfonsäure zu trennen, was durch blosses Krystallisiren nicht zu erlangen ist; es geschieht dies am besten mittelst Barytwassers, welches die Imidosäure in Form basischen Salzes niederschlägt.

Zur Darstellung des Bariumamidosulfonats bin ich folgendermassen zu Werke gegangen. Ammonium- oder Bariumimidosulfonat wurde in Wasser gelöst und bis zum Eintritt stark saurer Reaction erhitzt, welches bei Anwendung von Bariumsalz sehr schnell vor sich geht. Sodann übersättigt man mit Bariumhydrat und kocht ununterbrochen bis das Ammoniak vollständig ausgetrieben ist. Weiterhin filtrirt man, fällt das überschüssige Barium mit Kohlensäure, filtrirt nochmals und dampft das Filtrat stark ein; nach einigem Stehen setzt sich das Bariumimidosulfonat in langen, schönen, seideglänzenden Nadeln ab.

Die Analyse ergab:

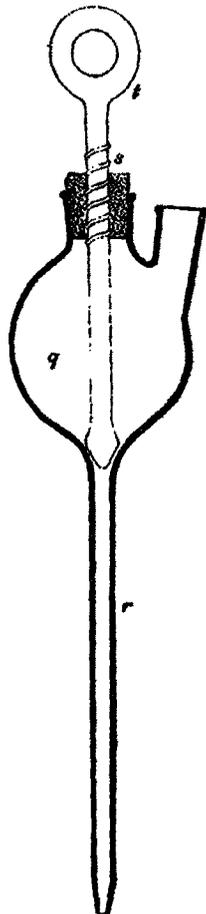
	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	
Ba	41.30	41.35	41.64
SO ₂	48.09	—	48.63
NH ₂	9.30	9.40	9.73

Das Salz ist somit wasserfrei.

Wie es im Voraus einzusehen war, ist die Amidosulfonsäure bei Weitem beständiger als die übrigen Schwefelstickstoffsäuren. Die wässrige Lösung des Bariumsalzes kann daher ohne Zersetzung zu erleiden, sogar unter Zusatz von Salzsäure gekocht werden und für sich allein erhitzt verbleibt das Salz noch bei 200° unverändert.

Das genannte Bariumsalz ist das einzige Amidosulfonat, das ich bisher dargestellt habe, jedoch bin ich bereits beschäftigt, die neue Säure eingehend zu studiren und werde besonders versuchen, sie aus Ammoniumsulfat zu erhalten; die in dieser Richtung schon angestellten Versuche sind indessen weniger gut ausgefallen.

Göteborg, November 1876.



506. C. Bulk: Ueber einen einfachen Scheidetrichter.

(Eingegangen am 18. December.)

Zur Trennung geschichteter Flüssigkeiten bediene ich mich eines Apparates, der, wie nebenstehende Zeichnung zeigt, im Wesentlichen aus einer zweifach tubulirten mit Abflussrohr(r) versehenen Glaskugel (q) besteht. Der Verschluss des Abflussrohres wird durch die conische Spitze eines Glasstabes bewirkt, welcher bei s durch einen Kork gehalten, vermöge eines schraubenförmig aufgeschmolzenen Glasfadens beim Drehen des Griffs t sich auf und ab bewegt. Dieser Apparat, den ich schon vor geraumer Zeit von Hrn. Herbeck in Elberfeld habe anfertigen lassen, hat in den chemischen Laboratorien von Barmen und Elberfeld vielfache Anwendung gefunden.

507. B. Aronheim: Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid auf Benzol.

Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 17. December.)

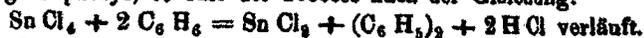
In der Hoffnung, durch Reaction des Zinntetrachlorid auf Benzol nach der von A. Michaelis angegebenen Methode, zur Darstellung von Zinnphenylverbindungen zu gelangen, liess ich die Dämpfe dieser Körper gemeinsam durch ein glühendes Rohr strichen. Hierzu diente mit einigen Abänderungen (Ersetzung der Bleiröhren durch gläserne Verbindungen) der von Hrn. A. Michäelis¹⁾ in Anwendung ge-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 181, p. 283.

brachte Apparat. Der Process verlief nicht in der erwarteten Weise nach folgender Gleichung:



sondern es bildete sich unter Reduction des Zinnchlorids zu Zinnchlorür unter starker Chlorwasserstoffentwicklung eine reichliche Menge Diphenyl, so dass der Process nach der Gleichung:



Nach Beendigung dieser Versuche fand ich im diesjährigen Junihefte des Chem. soc. J., Nr. 163, pag. 30 eine Notiz des Hrn. Watson Smith, welche ohne nähere Beschreibung über ähnliche Resultate derselben Versuche berichtet. Ich kann die Angaben daher im Allgemeinen bestätigen, denselben folgende Détails hinzuzufügen. Es bildete sich bei der von mir angewandten Temperatur der schwachen Rothgluth eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit, während Ströme von H Cl entweichen, und Zinnchlorür in die kälteren Theile des Apparates sublimirte. Weder die von W. Smith beobachtete Abscheidung von Zinn konnte ich unter diesen Umständen bemerken, noch war es möglich, auch nur spurenweise Anwesenheit einer organischen Zinnverbindung zu constatiren.

Das Diphenyl wurde nach einmaliger Destillation frei von jeder höher siedenden Beimengung in reichlicher Menge gewonnen (150 Gr. aus 1 Kilo Benzol nach 2tägiger Einwirkung).

Als Darstellungsmethode des Diphenyls könnte ich den von mir eingeschlagenen Weg nur dann empfehlen, wenn sich die (wegen der Sublimation des Zinnchlorürs und wegen des hierdurch veranlassten Verstopfens der Röhren erforderliche) Beaufsichtigung des Apparates umgehen liesse.

Tübingen, 10. December 1876.

508. W. Michler u. Ch. Dupertuis: Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin.

(Eingegangen am 17. December.)

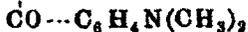
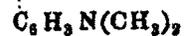
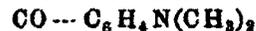
In einer früheren Abhandlung hat der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd zwei ketonartige Verbindungen entstehen.

Wir haben versucht, die Bedingungen näher festzustellen, unter welchen sich dieselben bilden und theilen im folgenden unsere Versuche mit, nach welchen jede dieser beiden Verbindungen für sich leicht erhalten werden kann.

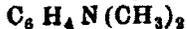
Erhitzt man Dimethylanilin fast bis zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so wird letzteres vollständig absorbirt. Nachdem kein Gas mehr aufgenommen wird, entfernt man

das noch vorhandene Dimethylanilin mit Salzsäure und krystallisiert das Reactionsprodukt aus heissem Alkohol um.

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich die für das Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol¹⁾ charakteristischen Krystalle aus, welche bei 122° C. schmelzen.



Zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzophenon



wird in eine abgewogene Menge Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur und unter öfterem Umschütteln so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis die Gewichtszunahme die theoretische ist, welche die Bildung der Base erfordert. Das Reactionsprodukt wird hierauf zur Entfernung von noch vorhandenem Dimethylanilin mit Wasser gekocht, wobei sich die neue Base noch behaftet mit einem blauen Farbstoff, ausscheidet; durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronhydrat wird die Base in hellen Flocken erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit kaltem Alkohol erhält man dieselben rein vom Schmelzpunkt 179° C.

Beim Erhitzen dieses Körpers in einen Strom von Salzsäuregas, entweicht ein brennbares Gas, welches mit grüner Flamme brennt. Natriumamalgam wirkt ebenfalls auf die Base ein. Tetramethylamidobenzophenon wurde in Alkohol gelöst und einige Stunden am aufsteigenden Kühler mit Natriumamalgam erhitzt. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltrirt und die alkoholische Lösung zur Trockene verdampft; durch Waschen mit Wasser wurde das Alkali entfernt und der Rückstand aus Aether umkrystallisiert, wobei sich kleine Krystalle absetzten, welche bei 96° C. schmelzen. Der Körper, wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol



zeigt basische Eigenschaften; er löst sich leicht in Aether und Alkohol und zwar in letzteren Lösungsmittel, sowie in Eisessig mit in-

¹⁾ Michler, diese Berichte IX, 717.

tensiv blauer Farbe auf, welche auf Zusatz eines Alkalis wieder verschwindet.

Diese merkwürdige Eigenschaft eines vollkommen farblosen Körpers sich in ebenfalls farblosen Flüssigkeiten prachtvoll tiefblau zu lösen, erinnert an das Verhalten der Pseudonitrole.¹⁾ Diese Substanz wird noch weiter untersucht.

Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin.

Wir haben auch das Verhalten anderer Chloride gegen Dimethylanilin untersucht. Indem wir beabsichtigten, ein dem Tetramethylamidobenzophenon analoges Keton darzustellen, liessen wir 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 2 Mol. Dimethylanilin im zugeschmolzenen Rohr bei ca. 150 bis 180° einwirken.

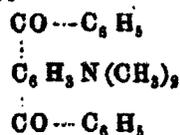
Nach dieser Zeit war der Röhreninhalt in eine dicke Krystallmasse verwandelt. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser gekocht, die ölige Schicht in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei der grösste Theil über 360° C. übergang und nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu einer prachtvollen Krystallmasse erstarrte.

Auch durch mehrstündiges Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Dimethylanilin in einem Kolben mit Rückflusskühler wird dieser Körper leicht erhalten.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

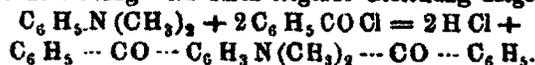
Berechnet.	Gefunden.
C = 80.02 pCt.	80.38 pCt.
H = 5.7 "	6.43 "
N = 3.7 "	3.6 "

Nach Formel und Bildungsweise ist der Körper als Dimethylamidodibenzoylbenzol



anzusprechen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in prachtvollen Krystallen, welche bei 55° C. schmelzen.

Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Zürich, Lab. des Hrn. Prof. V. Meyer.

¹⁾ V. Meyer und Locher, diese Ber. VII. 1506.

509. E. Mulder: Ueber β -Amidopropionsäure und β -Guanidopropionsäure.

(Eingegangen am 16. December.)

Nach der bis jetzt befolgten Methode muss man zur Darstellung von β -Amidopropionsäure der Reihe nach Glycerin in Glycerinsäure, β -Jodpropionsäure und β -Amidopropionsäure umwandeln.

Glycerinsäure.

Dieser Körper wurde bei seiner Darstellung in rohes glycerinsaures Blei umgesetzt, welches dann beim Umkrystallisiren ein reines Produkt gab. Dabei stösst man jedoch auf eine Schwierigkeit, da dieses Salz theilweise beim Umkrystallisiren zersetzt wird und dadurch eine verhältnissmässig grosse Menge verloren geht. Nach vieler Mühe gelang es, die Bereitung des glycerinsauren Bleis so einzurichten, dass, ohne es umzukrystallisiren, ein solcher Grad von Reinheit erzielt wird, dass es zu gewöhnlichen Zwecken gebraucht werden kann. Man vermengt dazu 50 Grm. Glycerin, wie es im Handel vorkommt, in einer grossen Glasröhre innig mit 50 Grm. Wasser, stellt die Röhre in einen Keller, bringt durch eine Trichterröhre 50 Grm. rothe rauchende Salpetersäure auf den Boden, dampft nach 3—4 Tagen den Inhalt drei solcher Röhren auf einem Wasserbade langsam bis auf ungefähr 270 Grm. ein und verwahrt dann die syrupöse Masse in einer Flasche, wobei noch eine langsame Gasentwicklung stattfindet. Sechsmal diese Quantität syrupöse Masse, also $6 \times 270 = 1620$ Grm. wird jetzt in einer kupfernen, inwendig verzinnnten Schale mit 11 Liter Wasser vermengt, allmählig 2400 Grm. Bleiweiss hinzugefügt und die Masse einen Tag sich selbst überlassen. Dann wird die Schale unter Umrühren auf 61—65° erwärmt und ungefähr zwei Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es wird decantirt, dann lässt man auskrystallisiren und fügt die Mutterlauge zur festen Masse, ersetzt das verdampfte Wasser und wiederholt die vorige Operation zum zweiten und dritten Male. Das auf diese Weise erhaltene glycerinsaure Blei ist fast farblos und braucht, zu gewöhnlichen Zwecken angewendet, nicht umkrystallisirt zu werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen nur wenig und überdiess sehr unreines glycerinsaures Blei, so dass es anzurathen ist, die letzte Mutterlauge nicht mehr zu verarbeiten. Ein Kilogramm Glycerin giebt auf diese Weise ungefähr 0.5 Klgr. glycerinsaures Blei.

β -Jodpropionsäure.

Nachdem man das glycerinsaure Blei geschlämmt hat, zersetzt man es durch Schwefelwasserstoff in einer Reihe von vier Kölbchen, deren jedes 25 Grm. Salz enthält; also werden 100 Grm. zu gleicher

Zeit versetzt; darauf wird das Filtrat auf einem Wasserbade bei gelinder Wärme bis auf 100 Grm. eingedampft. Diese verhältnissmässig verdünnte Lösung erwies sich als sehr geeignet zur Darstellung von β -Jodpropionsäure (siehe Bellstein, Ann. d. Ch. u. Ph. 120, 229; 122, 366; Moldenhauer 131, 325). — In einem Kolben von ungefähr 1 Liter Inhalt werden 150 Grm. von dieser Glycerinsäure-Lösung gethan, darauf 203 Grm. Jod, und dann allmählig durch einen Trichter 26 Grm. in Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor hinzugefügt. Der Schwefelkohlenstoff verdampft durch die bei der Verbindung von Phosphor mit Jod freiwerdende Wärme, die Glycerinsäure wirkt auf den Kuchen von Jodphosphor ein, der allmählig verschwindet, während ein Strom von Jodwasserstoffgas entweicht. Beim Erkalten gasteht das Ganze zu einem beinahe farblosen Kuchen von β -Jodpropionsäure, der mit etwas Wasser in eine Schale gebracht wird. Nach einigen Tagen hat sich alles zu einer Masse von verhältnissmässig grossen Krystallen vereinigt, die man nur mit ein wenig Wasser abzuwaschen braucht, um sie zur weiteren Verwandlung anwenden zu können. Auf diese Weise erhält man ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge β -Jodpropionsäure. Mehr wird man in Folge vieler Nebenreactionen, die nicht zu vermeiden sind, wohl nicht erhalten können.

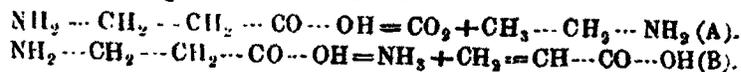
β -Amidopropionsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitze Heintz (Ann. der Chem. u. Ph. 145, 49) β -Jodpropionsäure mit starkem Ammoniak, dampfte mit Bleiglätte ein, behandelte das Zurückbleibende mit Wasser, leitete durch das Filtrat Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat theilweise ein und behandelte dieses dann mit Silberoxyd, um sogenannte Dilactamidsäure zu entfernen. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert, wieder filtrirt und darauf zu einer syrupösen Masse eingedampft, die nicht krystallisirte. Diese wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, darauf mit Alkohol ausgekocht, bis die flüssige Masse pulverig geworden war, sodann in wenig Wasser gelöst und Alkohol hinzugefügt; die zuerst flüssige Abscheidung wird nach einiger Zeit krystallinisch. Diese Methode wurde etwas abgeändert. An erster Stelle wurde β -Jodpropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit starkem Ammoniak behandelt; dazu wurden auf 1 Gew.-Theil β -Jodpropionsäure 20 Gew.-Theile bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Ammoniak genommen. Die Lösung wird einige Wochen sich selbst überlassen, darauf mit Bleiglätte eingedampft, das Residuum mit Wasser ausgezogen, durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet und darauf das Filtrat auf einem Wasserbade eingedampft. Unter einen Exsiccator gestellt, gasteht die flüssige Masse zu einem Kuchen, der so viel wie möglich zwischen Fließpapier von

flüssigen Theilen befreit, in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol fractionär präcipitirt, und unter einen Exsiccator gestellt wird. Das Präcipitiren mit Alkohol kann so geschehen, dass der erste Theil sich gleich krystallinisch absetzt. Dilactamsäure habe ich nicht gefunden, auch nicht beim Erhitzen von β -Jodpropionsäure mit starkem Ammoniak; das Krystallisiren von β -Amidopropionsäure bot auch nach dieser Methode keine Schwierigkeit; bei Einwirkung von Ammoniak auf β -Jodpropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur war die Ausbeute jedoch grösser. Die nach letzter Methode erhaltene β -Amidopropionsäure war gut krystallisirt und chemisch rein:

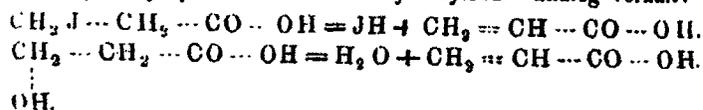
	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$.
C	40.4.	40.4.
H	8.0.	7.8.

Für die β -Amidopropionsäure wurde ein Schmelzpunkt von ungefähr 180° gefunden; bei Krystallisation aus Wasser ohne Alkohol wurden zuweilen ziemlich grosse Krystalle gebildet, die einen Schmelzpunkt von eben über 190° besaßen. Der Körper ist sehr löslich in Wasser, unauflöslich in Alkohol; er ist ein wenig hygroskopisch und besitzt eine schwach saure Reaction. Hervorzuheben ist der Unterschied zwischen dem was Heintz und was ich fand, betreffend das Verhalten von β -Amidopropionsäure beim sogenannten Schmelzen, das nach meinem Befinden mit der Zersetzung zusammenfällt. Diese könnte auf folgende Weise stattfinden:



Es stellte sich heraus, dass β -Amidopropionsäure nach der Formel B zersetzt wird, während dabei keine Spur Kohlensäure entsteht, noch gefärbte Zersetzungsprodukte gebildet werden. Die Acrylsäure wird theilweise als solche frei, zum grössten Theil aber wird sie, bekannten Eigenschaften dieses Körpers gemäss, in farblose, feste Produkte umgewandelt.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass β -Amidopropionsäure sich zur β -Jodpropionsäure und zur Hydracrylsäure analog verhält:



Aus den Untersuchungen von Kaysser¹⁾, ausgeführt im Laboratorium von Erlenmeyer, folgt, dass sogenannte Aethylenmilchsäure mit Hydracrylsäure identisch ist.

¹⁾ „Vergleichende Untersuchung der Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ aus dem Trimethylen-glycol und aus Acetylcyanhydrin.“ München, 1875.

Es besteht also mit beinahe bestimmter Gewissheit nur eine Verbindung von der Formel:

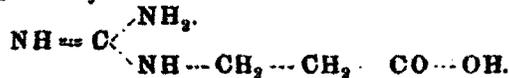


nämlich β -Amidopropionsäure, abgeleitet von β -Jodpropionsäure, wovon denn auch nur eine bestehen kann, nämlich:

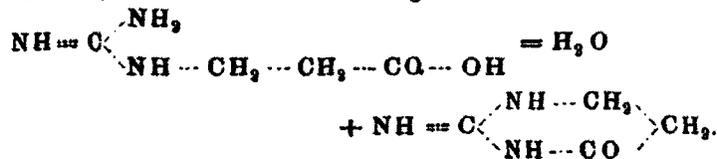


An sogenannte geometrische Isomerie braucht hier also nicht gedacht zu werden.

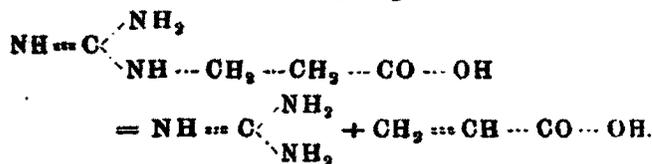
Wie es nur eine β -Amidopropionsäure giebt, wird nur eine β -Guanidopropionsäure bestehen, von der schon früher (Ber. VIII 1266) mitgetheilte Strukturformel, nämlich:



Es war der Zweck dieser Synthese zu einer geschlossenen Kette zu kommen, und zwar zuerst zu der folgenden:



Es scheint, dass beim Erhitzen von β -Guanidopropionsäure kein Wasser austritt, sondern die Zersetzung folgendermassen stattfindet:



Dann wurde eine Verbindung von β -Guanidopropionsäure mit Chlorwasserstoff dargestellt; diese erwies sich als sehr hygroskopisch und war nur in Gegenwart von vielem Alkohol in Nadeln zu krystallisiren. Erhitzt tritt bei 130—140° Wasser aus; die Analyse des ursprünglichen Körpers zeigte jedoch, dass dies Krystallwasser ist, während sich nach Zersetzung der Verbindung



nach Erhitzen mit Silbercarbonat ein krystallinischer Körper bildete, der sich wie β -Guanidopropionsäure verhielt. Beim Erhitzen von Salzsäure- β -Guanidopropionsäure über 140° tritt Zersetzung ein, und ein Schliessen der Kette scheint nicht stattzufinden.

Berichtigung.

Um Missverständnissen vorzubeugen möchte ich in Erinnerung bringen, dass ich mit der Mittheilung „Ber. VIII 1293“ nicht bezweckte.

Allantoinensäure mit Gewissheit als Zersetzungsprodukt der Uroxansäure anzugeben.

Die Bildung von Harnstoff und Glyoxalylharnstoff (siehe Medicus Ber. IX 1162) schliesst jedoch jene von Allantoinensäure (oder von einer damit isomeren Säure) nicht aus.

Utrecht, 16. December 1876.

510. **Hermann W. Vogel: Untersuchungen über Weinfälschungen.**
(Eingegangen am 9. December.)

Die Weinverfälschungen grösser Stils, die neuerdings in Frankreich zu Tage gekommen sind, haben die Aufmerksamkeit der Regierung daselbst erregt und zu umfassenden Untersuchungen der verfälschten Weine geführt. Eine sehr eingehende Arbeit darüber publicirt Gautier (Bulletin de la Soc. chim. paris. N. S. 25, 435, 433).

Er giebt zahlreiche Reactionen zur Erkennung der Verfälschungen, vernachlässigt aber hierbei den Gebrauch des Spectroskopes gänzlich und ein Wunder ist es daher nicht, dass die von ihm gegebenen Niederschlagsreactionen unter Umständen nur dann sichere Resultate liefern, wenn, wie er selbst sagt, man gleichzeitig Gelegenheit hat, reine unverfälschte Weine derselben Herkunft und desselben Jahrgangs daneben zu untersuchen.

Dieser Bedingung dürfte jedoch selten entsprochen werden können, namentlich von Seiten des entfernter vom Produktionsorte wohnenden Käufers oder Consumenten. Dagegen bedarf man bei der spectroscopischen Prüfung solcher vergleichenden Untersuchungen selten oder nicht. Ich bin weit entfernt mit dem Spectroskop Alles machen zu wollen, ich betrachte es aber namentlich für vorliegende Untersuchungen als ein ganz unschätzbare Hilfsmittel.

Ich habe bereits bei meiner früheren Publikation über Weinuntersuchungen auch andere als spectroscopische Reactionen mit benutzt und die Prüfung derselben an neueren mir von der bekannten Firma Schlumberger in Wien gelieferten reinen Vöslauer Rothweinen verschiedener Jahrgänge und an reinen Meissnern, den ich Herrn Bidtel in Meissen verdanke, fortgesetzt, ferner aber auch die neuerdings empfohlenen Kennzeichen für echte Weine, den alkoholischen Extrakt blauer Weinbeerenhäute und ein in der Meissner Gegend sehr beliebtes Färbungsmittel für Weine d. i. die dunkle Beere von *Ligustrum vulgare* einer Untersuchung unterzogen.

Man hat die Schädlichkeit der Weinfärbungsmittel vielfach unterschätzt. Erst neuerdings ist nachgewiesen worden, dass u. A. Rosanilin in der That nachtheilig auf den Körper wirkt, selbst wenn es arseufrei (Ritter u. Felz); auch harmlose Farbstoffe wie Heidel-

beere, Kirsche, Malve wirken zwar nicht gesundheitschädlich, wohl aber sehr nachtheilig auf die Haltbarkeit des Weins. Der Malvenfarbstoff ist so zersetzlich, dass eine Probe davon in alkoholischer Lösung nach Jahresfrist im Dunkeln sich freiwillig entfärbt. Weissweinmost damit aufgegohren, wurde bald sauer und kahlig, während eine reine unter völlig gleichen Umständen vergohrene und aufbewahrte Mostprobe nicht säuerte. Auch Heidelbeere zersetzt sich in alkoholischer Lösung bald, wenn auch langsamer wie Malve, noch länger hält sich Kirsche, am Besten aber der Extrakt der Beere von *Ligustrum vulgare* (in der Meissner Gegend Rheinweide genannt), von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

Dann ist in Betracht zu ziehen, dass ein künstlich, selbst mit einem harmlosen Farbstoff roth gefärbter Weisswein sich chemisch sehr wesentlich von wirklichem Rothwein unterscheidet durch die fehlenden Extraktivstoffe der Beere, namentlich Tannin, durch das gegenwärtige Aroma u. s. w.

Ein höchst interessantes Reagens auf reine und mit Malven gefärbte Weine hat Boettger publicirt (Zeitschrift für anal. Chemie 15, 102). Man verdünnt eine Probe des Weins mit der neunfachen Menge Wasser und versetzt den verdünnten Wein mit $\frac{1}{2}$ seines Volumens concentrirter Kupfervitriollösung.¹⁾ Dieses Reagens versuchte ich bei allen mir zur Disposition stehenden reinen Weinen und fand, dass diese ohne Ausnahme entfärbt werden, alte wie junge, so dass dieses Reagens in der That eines der wichtigsten zur Erkennung eines reinen Weines zu sein scheint.

Dasselbe Reagens versuchte ich auf Extrakt von Heidelbeere, Kirsche, Malve, Rheinweide und fuchsinhaltigen Wein. Heidelbeere blieb unverändert, Kirsche und Malve und Fuchsin-haltiger Wein färbten sich violett, Rheinweidebeere blau. Die spectrokopische Reaction des Fuchsins wird dadurch nicht vernichtet. (Die Malvenreaction fand bereits Boettger.)

Merkwürdig ist, dass der alkoholische Extrakt frischer blauer Weinbeerenhäute mit CuSO_4 eine intensive violette Färbung wie Malvenwein lieferte. Dies ist ein Beweis, dass der Weinfarbstoff durch Gährung in seinen Eigenschaften erheblich geändert wird. Die spectrokopische Reaction der violetten Flüssigkeiten, welche durch Wirkung von CuSO_4 auf Beerenextrakt und Malvenextrakt entstehen, ist in Curve 2, Fig. 2 angegeben. Eine schwache Färbung mit *Ligustrum vulgare* kann in dieser Weise nicht erkannt werden. Man hält wegen der Eigenfarbe des Kupfervitriols die Blaufärbung für Entfär-

¹⁾ Der erste, welcher Kupfervitriol zur Erkennung der Reinheit des Weins empfahl, war Dietrich (Archiv für Pharmacie 1874, Heft 11, S. 468).

bung, dagegen ist *Ligustrum vulgare* leicht spectroscopisch zu erkennen (s. u.).

Das Fauré'sche Reagens (Gelatin und Tannin siehe diese Ber. VIII, S. 1253) auf reine Weine bewährte sich für Untersuchung stark gefärbter reiner Vöslauer und Klosterneuburger nicht ganz. Selbst bei Zusatz des s. a. O. empfohlenen doppelten Quantums der Reagentien trat noch nicht vollständige Entfärbung ein. Auch der Extrakt blauer Weinbeerhäute entfärbte sich nicht damit.

Bleiessig habe ich sowohl mit den oben angeführten Farbstoffen in alkoholischer Lösung als auch in ihrer Mischung mit Rothwein und Weisswein nach allen Richtungen hin durchversucht und constatirt, dass dieses Reagens zur Erkennung der Reinheit der Weine wenig geeignet ist. Sowohl reine als künstlich gefärbter Rothwein entfärbten sich damit und gaben Niederschläge, deren Farbe kein genügendes Kriterium für die Reinheit des Weins oder die Erkennung der Natur des Zusatzes von Farbstoff gewährt.

Ich unterlasse es, die zahlreichen Experimente, die ich in dieser Hinsicht unternahm, hier anzuführen. Nur einige Reactionen mit Bleiessig dürften von Interesse sein:

Heidelbeersaft wurde durch Bleiessig (2 Tropfen per Cbcm.) vollständig entfärbt.

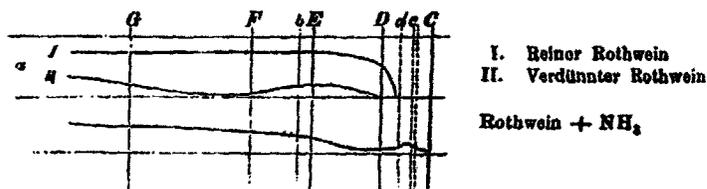
Kirschsafft wurde zum Theil dadurch gefällt, aber bei Gegenwart von Alkohol nicht entfärbt.

Somit kann Bleiessig zur Unterscheidung des Heidelbeer- und Kirschsafftfarbstoffs dienen.

Auch Weisswein mit Kirschsafft gefärbt, wurde durch Bleiessig nur theilweise entfärbt.

Weisswein mit Fuchsin gefärbt, wird durch Bleiessig nicht entfärbt. Fernambukabkochung wird durch Bleiessig gefällt. Somit

Fig. 1.



kann Bleiessig höchstens dienen, um Fuchsin oder Kirschsafft im Wein zu erkennen. Um die Entfärbung zu erkennen, wartet man bis der Niederschlag sich freiwillig abgesetzt hat.

Fuchsin erkennt man jedoch besser durch Schütteln des fraglichen Weines mit Aether, der den fremden Farbstoff aufnimmt. Der

bekannte Absorptionsstreif zwischen *D* und *E* lässt ihn dann zweifellos erkennen¹⁾).

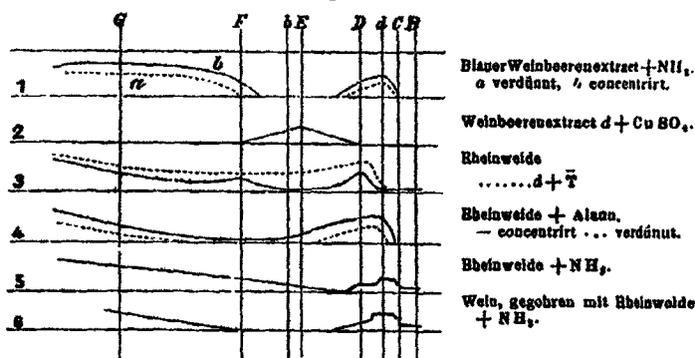
Alkoholischer Extrakt blauer Weinbeerenhäute gab folgende Reactionen: dreifach mit Wasser verdünnt, zeigte er ein Spectrum ganz ähnlich dem des jungen verdünnten Weines (Fig. 1, Curve a II.²⁾)

Mit Alaun wurde dieselbe bedeutend intensiver in Farbe und gleichzeitig wurde auch die Absorption stärker. Neue Streifen zeigten sich jedoch nicht.

Mit NH_3 wurde der verdünnte Extrakt schön grün, zeigte rothe Fluorescenz, eine dunkle Farbe und eine erhebliche Aenderung des Absorptionsspectrums (siehe Figur 2, Curve 1), [*a* zeigt die Reaction des verdünnten, *b* die des concentrirten Extractes]. Characteristisch ist ein starker Absorptionsstreif, der vor *D* anfängt und bis *C* reicht und die starke Auslöschung in Blau.³⁾ Mit Weinsäure wurde die Farbe des verdünnten Extractes bedeutend intensiver und er absorbirte dann mehr Blau.

Mit Bleisäure färbte der Extrakt sich grasgrün, mit CuSO_4 , nach Böttger behandelt schön violett. Abgohrener reiner Rothwein entfärbte sich mit CuSO_4 (s. o.), ein Beweis der Aenderung, welche der Farbstoff bei der Gährung erleidet.

Fig. 2.



Ligustrum vulgare (Rheinweidenbeere) ist sicher von allen künstlichen Färbungsmitteln das am wenigsten schädliche. Die Farbe,

¹⁾ Fuchsin soll sich mit der Zeit freiwillig ausscheiden und ganz in den Niederschlag übergehen, der sich bei Rothweinen bildet. In solchem findet man das Fuchsin durch Extraction mit Aether.

²⁾ In Bezug auf die aus Jahrgang 1875 übernommene Figur sei bemerkt, dass darin zwei Sonnenlinien falsch bezeichnet sind. Die mit *c* bezeichnete Linie ist *C*; die mit *C* bezeichnete ist *B*.

³⁾ Bei einem abgohrenen reinen Rothweine finden sich von diesen Absorptionstreifen nur noch schwache Anzeigen (siehe Fig. 1, Curve *b*).

welche es ertheilt, ist höchst intensiv und haltbarer als andere. Sie ist spectroscopisch leicht zu erkennen.

Die Farbe ist im alkoholischen Extrakt etwas mehr violett als die Weinfarbe. Der Spectrum des reinen verdünnten Saftes ist aber sehr bestimmt von dem des Weines verschieden, durch den Absorptionstreif auf *D* und einen zweiten schwächeren auf *F*, der jedoch schwerer sichtbar ist. (Fig. 2, Curve 3).

Weinsäure erhöht die Farbe und giebt höchst intensive Absorption, von *d* bis über Blau hinaus (siehe die punktirte Curve 3, Figur 1). Alaun färbt den Extrakt prächtig blau und verbreitert den Absorptionstreif auf *D*, während sich in Grün und Blau die Absorption vermindert (siehe Curve 4). Weinsäure vernichtet diese blaue Farbe und stellt eine vollkommen weinähnliche her, die auch ein Weinspectrum liefert. Ganz vorsichtiges Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak stellt die blaue Farbe und den Absorptionstreif auf *D* wieder her.

Ammoniak färbt den verdünnten Saft schön grün, dann grau und liefert einen Absorptionstreif ähnlich dem des mit NH_3 versetzten Weines (siehe Curve 5, Fig. 2 und Curve 6, Fig. 1). Gelatin und Tannin entfärbt Rheinweidenextract nur sehr unvollständig.

Weisswein mit Rheinweidenbeeren gefärbt, unterscheidet sich von reinem Rothwein bereits durch die starke Absorption auf *D*, die sich durch Alaun noch erhöht (siehe die punktirte Linie, Curve 3, Fig. 2). Ist jedoch viel Weinsäure zugegen, so ist das Spectrum weinähnlicher, jedoch sieht man, dass die Absorption unähnlich dem reinem Wein nach *D* hin wächst. Neutralisirt man aber den alauhaltigen Wein vorsichtig mit NH_3 , so entsteht die oben beschriebene, prächtig blaue Färbung und der dick bei *C* einsetzende und bis über *D* hinausgehende Absorptionstreif (Curve 4); hat man zuviel Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der aufgerührt ebenfalls den Absorptionstreif zwischen *C* und *D* giebt.

Mit Rücksicht darauf, dass ein Weinfarbstoff bei der Gährung erhebliche Aenderungen erleidet, versuchte ich auch die Veränderungen anderer zur Weinfärbung dienender Farbstoffe durch Gährung zu erforschen.

Ich liess getrocknete Malvenblätter, wie sie im Handel zu haben sind und Rheinweidenbeeren mit Most aus Weissweintrauen abgähren. Die so erhaltenen Weine, die völlig wie Weisswein schmeckten, wurden näher untersucht. Der mit Rheinweidenbeeren vergohrene Wein zeigte dreifach mit H_2O verdünnt, dieselbe Reaction wie der Rheinweidenbeerenextract¹⁾ (siehe die angezogene Curve 3). Anders wirkte jedoch zehnpcentige Alaunlösung, 3 Tropfen desselben zu

¹⁾ Nur der schwache Streif auf *F* war schwer kennbar.

1 Cco. Wein färbten denselben nicht intensiver, sondern blässer ohne Aenderung der spectroscopischen Reaction. Die Ursache dieses vom Extrakt verschiedenen Verhaltens ist in dem Gehalt an Säure im Wein zu suchen. — Mit Ammoniak färbte sich der Wein schön blau, dann intensiv grün und gab dann einen intensiven Absorptionstreif zwischen *C* und *d*, noch etwas über *d* hinausgehend (Curve 6). Die Reaction ist der des unvergohrenen Farbstoffes (Curve 5) ähnlich. Der mit NH_3 versetzte Wein nahm mit Essigsäure seine ursprüngliche Farbe wieder an, erschien jedoch erheblich blässer, zeigte aber den Streif auf *D* (Curve 3). Mit CuSO_4 nach Böttger behandelt, wurde der Wein blau, ohne jedoch das Gelb im erheblichen Grade auszulöschen. Demnach bleiben die Hauptreactionen der Rheinweidenbeerenfarbe auch nach der Vergärung kenubar.

Most mit Malvenblättern vergohren, gab einen fast ähnlich gefärbten Wein, dessen Reactionen von denen des Malvenblätter-extrakts oder damit gefärbten Weines nicht wesentlich verschieden waren, (siehe diese Berichte VIII, S. 1250 bis 53). Beim Versetzen mit vierfach verdünntem Ammoniak (1 Tropfen per Cbcm. genügt) und nachherigem vorsichtigen Neutralisiren mit Essigsäure bekommt der Wein seine ursprüngliche Farbe wieder, jedoch sehr geschwächt. Die für Malve charakteristische Alaunreaction (a. a. O.) kommt aber auch bei diesem Weine deutlich zum Vorschein. Mit dem Fauré'schen Reagens (s. o.) wurden die beiden hier besprochenen Weine nicht entfärbt.

Aus dem Angeführten dürfte zur Genüge hervorgehen, dass die beiden genannten, zum Färben des Weines benutzten Stoffe durch die Abgärung mit weissem Most keine wesentlichen Veränderungen erfahren haben.

Ist ein Wein ganz und gar durch Malve oder Rheinweide gefärbt, so ist daran Erkennung leicht. Enthält er aber zu $\frac{1}{4}$ echten Weinfarbstoff, und zu $\frac{1}{4}$ Malven- oder Rheinweidenbeerenfarbstoff, so macht die Erkennung des fremden Farbstoffes Schwierigkeiten. Böttgers Reagens ergibt dann bei Rheinweide eine nicht sehr charakteristische Farbenänderung, die man nur sicher erkennt, wenn man reinen Wein daneben prüft. Man kann jedoch den beigewengten Farbstoff sicher erkennen, wenn man den Weinfarbstoff nach Fauré durch Tannin und Gelatin niederschlägt, (siehe d. Ber. VIII, S. 1253), die Flüssigkeit, welche fast ausschliesslich den fremden Farbstoff enthält, abklären lässt, mit einem Tropfen vierfach verdünntem Ammoniak neutralisirt, mit 1 Tropfen Essigsäure wieder ansäuert und dann mit Alaun versetzt; es kommen dann die Absorptionstreifen der fremden Farbstoffe auf *D* zum Vorschein. Die Farbenänderung mit Ammoniak giebt zugleich ein Kennzeichen über die Natur derselben.

Berlin, im December 1876.

511. W. Michler u. A. Gradmann: Synthese organischer Säuren und Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 17. December.)

Indem wir versuchten, die Reaktion von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre Basen weiter auszudehnen, haben wir zunächst das Verhalten von Diäthylanilin gegen Chlorkohlenoxyd untersucht.

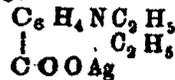
Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylanilin.
— Diäthylamidobenzoësäure. —

Leitet man Chlorkohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylanilin, so erstarrt dasselbe nach einiger Zeit zu einer dicken Krystallmasse, von welcher kein Chlorkohlenoxyd mehr aufgenommen wird. Durch gelindes Erwärmen bringt man die Krystallmasse zum Schmelzen und setzt das Einleiten von Chlorkohlenoxyd so lange fort, als das Gas noch absorbiert wird. Hierauf versetzt man das Produkt mit Wasser und entfernt noch vorhandenes Diäthylanilin mit Essigsäure, in welcher der neue Körper unlöslich ist. Nach dem Abfiltriren wird der zugleich gebildete Farbstoff durch Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt und der Filtrerrückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen, gelblichen Blättchen erhalten.

Die so erhaltene Substanz ist eine Amidosäure, indem sie sich sowohl mit Basen als Säuren verbindet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 188° C.

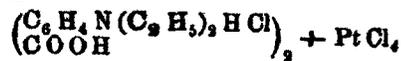
Die Analysen einiger Salze, sowie die Verbrennung der freien Säure führen zu der Formel einer Diäthylamidobenzoësäure. Das Ammoniakalz gab beim Versetzen mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, dessen Formel der Zusammensetzung



entspricht.

Berechnet.	Gefunden.
Ag 36.00 pCt.	35.56 pCt.

Versetzt man das salzsaure Salz mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz in hübschen, rothen Kryställchen aus, deren Analyse der Formel



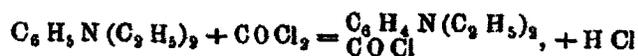
entspricht.

Gefunden.	Berechnet.
Pt 24.61 pCt.	24.78 pCt.

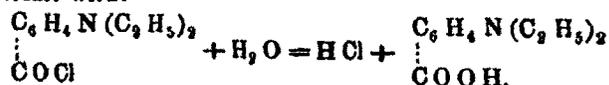
Bei der Verbrennung der freien Säure wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.82	68.39
H	7.93	7.77.

Analog der früher von dem einen von uns beschriebenen Dimethylamidobenzoësäure bildet sich auch hier offenbar zunächst das entsprechende Chlorid:



welches durch Behandlung mit Wasser in Diäthylamidobenzoësäure übergeföhrt wird:



Auch hier war zu erwarten, dass die erhaltene Säure eine Paraverbindung ist. Wir haben dieselbe auch als solche charakterisirt.

Darstellung der Paradiäthylamidobenzoësäure.

3 Mol. Kalihydrat wurden in Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Jodäthyl und einem Molekül Paramidobenzoësäure mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Der Rückstand wurde hierauf in Essigsäure gelöst, wobei sich Diäthylamidobenzoësäure noch gemengt mit geringen Spuren der Monoverbindung abschied. Zur Trennung der beiden Säuren wurden dieselben in die salzsauren Salze übergeföhrt und durch fraktionirte Krystallisation geschieden. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle sind das salzsaure Salz der Diäthylamidobenzoësäure; die daraus erhaltene Säure schmilzt ebenfalls bei 188° C. und gleicht in jeder Beziehung der aus Diäthylanilin erhaltenen Säure.

Einwirkung von Diäthylanilin auf das Chlorid der Diäthylamidobenzoësäure.

Diäthylanilin wurde in eine Röhre gebracht und so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet bis kein Gas mehr aufgenommen wurde. Hierauf wurde noch die Hälfte des Volums an Diäthylanilin zugesetzt, und im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf ca. 120° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine blau gefärbte Krystallmasse und wurde von noch vorhandenem Diäthylanilin durch Kochen mit Wasser befreit, wobei eine feste syrupdicke Masse als Rückstand blieb, welche beim längeren Stehen allmählig erstarre. Beim Auflösen in Salzsäure schied sich der grösste Theil sofort krystallinisch ab, während ein anderer Theil als salzsaures Salz in Lösung ging. Der in Salzsäure unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schoss beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in prachtvollen Krystallen an, deren Schmelzpunkt bei ca. 70° C. liegt.

Herr P. Groth in Strassburg, welcher die Güte hatte, die Krystalle in seinem Laboratorium durch Herrn Arzruni messen zu lassen, macht über die Krystallform folgende Mittheilung:

Krystallsystem: asymmetrisch.

Tafelförmige Krystalle nach der Basis c einem rechten und linken Hemiprisma m und m' und einer TetrOPYramide o zwischen m und c. (Abstumpfung der scharfen Kante.)

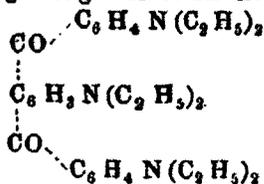
Winkel der Normalen:

$$c : m' = 58^{\circ} 19'$$

$$c : m = 63 \quad 0$$

$$o : c = 61 \quad 55.$$

Einer Verbrennung zufolge besitzt der Körper die Formel:



wonach die Verbindung als Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol anzusprechen ist.

Berechnet.	Gefunden.
C 76.95 pCt.	76.68 pCt.
H 8.21 -	8.42 -

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Natronhydrat die Base aus, welche durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronhydrat von dem sehr energisch anhaftenden Farbstoff befreit wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieselbe in kleinen Blättchen erhalten, welche bei 95—96° C. schmelzen.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein schön gelb gefärbtes Doppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ entspricht.

Berechnet.	Gefunden.
Pt 26.84 pCt.	26.13 pCt.,

wonach die Verbindung als Tetraäthyldiamidobenzophenon anzusprechen ist.

Wie bereits angegeben, bilden sich beide Verbindungen stets neben einander. Es lassen sich dieselben jedoch auf leichte Weise jede für sich erhalten. Erhitzt man Diäthylanilin bis fast zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so lange noch das Gas absorbirt wird, so bildet sich nur Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol. Leitet man dagegen in eine abgewogene Menge von Diäthylanilin so lange Chlorkohlenoxyd bis die Gewichtszunahme die zur Bildung von Tetraäthyldiamidobenzophenon erforderliche ist, und er-

hitzt hierauf zum Kochen, so resultirt nur Tetraäthylamidobenzophenon.

Die Ausbeute ist jedoch wegen der Farbstoffe, welche sich uebenbei bilden, etwas unbefriedigend.

Wir haben auch noch versucht, die so vielfach besprochene Harnitz-Harnitzky'sche Synthese der Benzoesäure aus Benzol und Chlorkohlenoxyd unter anderen Bedingungen zu wiederholen, indem wir die beiden Ingredienzien bei Gegenwart von Zinkstaub bei 200° aufeinander einwirken liessen; allein auch hier fand keine Einwirkung in der gewünschten Weise statt; ebenso wenig führte die Anwendung von Benzoesäureäther zu einer Reaction.

Schliesslich erwähnen wir noch eines Versuches, dessen Fortsetzung uns momentan beschäftigt. Indem wir versuchten, auch andere Chloride auf Dimethyl- und Diäthylanilin einwirken zu lassen, haben wir beobachtet, dass beim Zusammenbringen von Chlorbenzyl mit Dimethylanilin nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich ein salzsaures Salz einer neuen Base abscheidet. Mit der Untersuchung dieser Verbindung sind wir beschäftigt.

Zürich, Labor. des Herrn V. Meyer.

Nachschrift.

Obige Abhandlungen waren bereits niedergeschrieben, als das Heft No. 18 der Berichte hier ankam, welches eine interessante Abhandlung von Herrn Otto Fischer „über die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen“ enthält; die Ergebnisse seiner Untersuchung harmoniren durchaus mit den von uns erhaltenen Resultaten.

512. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

XXXVI. Rhodanwasserstoffsäures Melamin.

Zu den zahlreichen Umsetzungsprodukten, welche beim Erhitzen des Rhodan ammoniums auf höhere Temperatur entstehen, habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit Herrn Lindhorst noch ein weiteres, nämlich Rhodanmelamin, aufgefunden. Es bildet sich diese Verbindung vorzüglich, wenn das sulfocyan saure Ammoniak rasch auf 250° C. erhitzt, und diese Temperatur bis zum Festwerden der ganzen Masse eingehalten wird. Die Hohlräume des aufgeblähten, sogenannten rohen Melams finden sich dann mit einem schönen, weissen Sublimat, in Gestalt kleiner Prismen, angefüllt, und es gelingt leicht durch Behandeln der ganzen Masse mit heissem Wasser diese von dem Melam zu trennen. Beim Erkalten der Lösung schiessen wieder primatische Krystalle, in der Regel schwach gelb gefärbt, an, die, auch in Al-

kohol löslich, durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden; bei vorsichtigem Erhitzen sind sie auch unzersetzt sublimirbar.

Die mit der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Substanz angestellten Analysen ergaben Herrn Lindhorst folgende Resultate:

C	26.0 pCt.;	26.3 pCt.
H	5.3 -	5.4 -
N	52.3 -	52.6 -
S	15.9 -	15.15 -

Die Formel des Rhodanmelamins, $C_3 N_6 H_6$, CNSH, verlangt freilich:

C	25.9
H	3.7
N	52.9
S	17.3,

allein das bei den Analysen erhaltene Minus an Schwefel erklärt sich leicht, da das rhodanwasserstoffsäure Melamin (analog dem salzsauren Salz) beim Kochen mit Wasser, also auch bei wiederholtem Umkrystallisiren, immer etwas seiner Säure verliert. — Wir haben weitere Analysen, mit sorgfältiger gereinigter Substanz unterlassen, da sich die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Kali genugsam als das Sulfoeyanat des Melamins charakterisirt, denn wenn man sie in geringer Wärme mit alkoholischer Kalilauge behandelt, erhält man eine Lösung von Rhodankalium, während sich eine krystallinische Masse abscheidet, die durch Analyse wie durch ihr Verhalten leicht und sicher als Melamin constatirt werden konnte.

Unter Umständen ist die Menge des gebildeten Rhodanmelamins nicht unbeträchtlich und es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, dass die Differenzen in den Ausbeuten an Melamin, welche beim Behandeln des rohen Melams mit Kalilauge erhalten werden, durch das Vorhandensein dieser Verbindung in grösserer oder geringerer Menge bedingt sind. —

XXXVII. Ueberführung von Ricinusölsäure in Stearinsäure.

Für die im folgenden ihren Hauptresultaten nach mitzutheilenden Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Hassenkamp ausgeführt habe, haben wir uns zur Darstellung reiner Ricinusölsäure einer neuen Methode bedient, die leicht zu günstigen Resultaten führt: nämlich der fractionirten Fällung der rohen Ricinusölseife mit Chlorcalcium. Giebt man dabei die ersten Fractionen, etwa $\frac{1}{4}$ der ganzen Fällung entsprechend, verloren, so repräsentiren die folgenden $\frac{3}{4}$ Fällung reinen ricinusölsauren Kalk, der nach zweimaligem Umkry-

stallisiren aus Alkohol bei der Analyse 6.25—6.27 pCt. Calcium ergab (die Formel verlangt 6.31 pCt. Ca). —

Mit der aus diesem Salz abgeschiedenen Säure erhielt Herr Hassenkamp bei den Elementaranalysen folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.	
		I.	II.
C ₁₈	72.48	71.93	72.12
H ₃₄	11.41	11.79	11.58
O ₃	16.11	16.28	16.30.

Zunächst haben wir das Verhalten der Ricinusölsäure gegen Jodwasserstoff studirt. Durch Erhitzen der Gemische (Jodwasserstoff von verschiedener Concentration) in geschlossenen Röhren lässt sich, wenigstens bei Temperaturen von 100—170° C., kein glattes Resultat erhalten; die auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende ölige Schicht hat sich nach einigen Stunden dunkelbraun bis schwarz gefärbt, und beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich ein eigenthümlicher, unangenehmer, knoblauchähnlicher Geruch, aber das Oel selbst hat nur einen äusserst geringen Gehalt an Jod aufgenommen — viel glatter wirkt Jodwasserstoff in *statu nascendi*, wenn man Ricinusölsäure mit wenig Wasser zur Emulsion zusammenschüttelt und nach und nach Phosphor und Jod unter Erhitzen im Wasserbade einträgt. — Man erhält dann ein gelb bis schwach gelbbraun gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser, und nach vorläufigen Analysen, die der Formel C₁₈H₃₃JO₃ entsprechende Säure ist. Wir nennen sie Jodstearidensäure, da sie von der Stearidensäure, der der Stearinsäure entsprechenden Säure der Oelsäurereihe, derivirend aufzufassen ist. — Diese Jodstearidensäure addirt leicht 2 Atome Brom und bildet so eine Säure C₁₈H₃₃Br₂JO₃, die man als Joddibrom-Stearinsäure ansprechen könnte, aus der wir aber bis jetzt noch nicht Stearinsäure darzustellen vermochten. — Behandelt man dagegen die Jodstearidensäure mit Wasserstoff in *statu nascendi*, am besten durch Kochen mit Zinkfeile und verdünnter Salzsäure, die man von Zeit zu Zeit erneuert, so erhält man mit Leichtigkeit Stearinsäure. Durch Behandeln der Jodstearidensäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr gelingt auch beim Erhitzen bis auf 200° C. die gleiche Reduction nicht. An der Identität der von uns erhaltenen Stearinsäure ist nicht zu zweifeln. Sie schmilzt bei 68—69° C.; in Alkohol leicht löslich, krystallisirt sie in büschelförmig, oft auch stern- und radspeichen-artig gruppirten, seidenglänzenden Nadelchen, genau in denselben Formen, wie wir sie an auf anderem Wege dargestellter Stearinsäure unter den gleichen Verhältnissen beobachten konnten; der leicht zu erhaltende Aethyläther schmilzt bei 33° C., während für den Stearinsäureäther von Heintz der Schmelzpunkt zu 33.7° C. bestimmt ist.

Bei der Analyse endlich der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Säure fand Herr Hassenkamp:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{18}	76.06	75.68
H_{36}	12.68	12.76
O_2	11.26	11.70.

Zahlen, welche mit den von Heintz bei seinen Untersuchungen der Stearinsäure gefundenen fast absolut übereinstimmen.

Freiburg i. B., den 14. December 1876.

513. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCVI.)

Die weitgehende Analogie zwischen Aldehyden und Ketonen, welche jene nur als das durch das Radical der Ameisensäure, die Formylgruppe HCO charakterisirte Glied dieser ganzen Körperklasse erscheinen lässt, legt den Gedanken nahe, dass in ähnlicher Weise, wie mittelst der fruchtbaren Reimer'schen Reaction der Eintritt von Aldehydgruppen in Phenole erfolgt, sich bei Anwendung der Chloride anderer Radicale auch die Synthese von Oxyketonen ausführen lassen werde.

Von diesem Gesichtspunkt geleitet, haben wir zunächst das Studium der Einwirkung des Benzotrichlorids $C_6H_5CCl_3$, welches nach Limpricht's¹⁾ Untersuchungen sich in vieler Beziehung dem Chloroform ähnlich verhält, auf Phenole in Angriff genommen. Es liess sich erwarten, dass das Benzotrichlorid dem Phenol die Benzoylgruppe einverleiben und so ein Benzoylphenol oder Oxybenzophenon $C_6H_5CO.C_6H_4OH$ bilden werde. Unsere Versuche bestätigen in der That vollkommen diese Voraussetzung.

Das Benzotrichlorid wurde durch anhaltendes Einleiten von Chlor in siedendes Toluol bereitet; dasselbe wurde so lange fortgesetzt, bis das Toluol keine erhebliche Gewichtszunahme mehr zeigte. Das Produkt wurde von beigemengter Chlorwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Alkali gereinigt, mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann fractionirt. Bei weitem der grösste Theil erwies sich als reines Benzotrichlorid (Siedepunkt 215°); nur eine verhältnissmässig geringe Menge höher siedender Produkte bildet sich, offenbar durch die Einwirkung des Chlors auf die im Rückflusskühler verdichteten Theile des Toluols entstanden.

¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 55; CXXXV, 80; CXXXIX, 303.

Benzotrichlorid wirkt auf Phenol unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung äusserst heftig ein unter Bildung einer rothbraunen harzartigen Masse; auch bei Einwirkung auf alkalische Lösungen des Phenols treten durch tiefere Spaltungen des Moleküls diese harzigen Produkte auf, aus denen sich keine krystallisirenden Körper isoliren lassen. Nach mannichfacher Variation der Versuche gelang es, ein Verfahren festzustellen, welches das störende Auftreten tieferer Zeretzungsprodukte auf ein geringes Mass beschränkt. Es wurde nämlich zum Fixiren des Chlorwasserstoffs mit bestem Erfolg Zinkoxyd in Anwendung gebracht. Die günstigsten Resultate gab folgende Methode.

Je 30 Gr. Phenol werden mit 20 Gr. Zinkoxyd gemischt in einen Kolben gebracht, dem Gemisch ganz allmählig 20 Gr. Benzotrichlorid zugefügt. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaction; durch Erwärmen im Wasserbade wird diese schliesslich zu Ende geführt. Die rothbraune Masse wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung vom Chlorzink und Zinkoxyd durch Filtriren getrennt.

Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt; mit diesem gingen neben unverändertem Phenol erhebliche Quantitäten Benzoesäure-Phenyläther über, der durch die Analyse und die Eigenschaft, beim Verseifen Benzoesäure zu liefern, identificirt wurde (0.2039 Gr. gaben 0.5896 CO_2 und 0.1018 H_2O = 78.86 pCt. C; 5.54 pCt. H; die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt 78.78 pCt. C; 5.05 pCt. H); sein Schmelzpunkt wurde bei 69° gefunden.

Aus dem durch Wasserdampf gereinigten Rückstand wurde durch Krystallisiren aus Eisessig mit Leichtigkeit ein im reinen Zustande ganz farbloser, in beiderseits zugespitzten Prismen krystallisirender Körper isolirt, dessen Analyse und Eigenschaften ihn unzweifelhaft als Benzoylphenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ erkennen lassen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2152 Substanz gaben 0.6206 CO_2 und 0.1074 H_2O ,
 II. 0.2015 Substanz gaben 0.5828 CO_2 und 0.0944 H_2O .

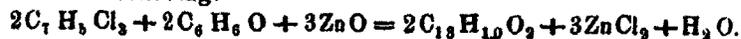
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$:	Gefunden.	
	I.	II.
C 78.78 pCt.	C 78.65	78.87
H 5.05	H 5.54	5.25.

Das Benzoylphenol schmilzt constant bei 134° , ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus Alkohol, der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, krystallisirt es in farblosen, sägeförmig verästelten Blättchen, aus Eisessig in grossen, zugespitzten Prismen. Es zeigt alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien farblos auf, wird

durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt. Auch mit anderen Basen bildet es charakteristische Salze.

Merz und (irucarevic¹) erwähnen in einer kurzen Notiz eines bei Behandlung von Phenol mit Benzoylchlorid und Zink erhaltenen Körpers von der Formel $C_{20}H_{14}O_3$, den sie für das Benzoat eines Benzoylphenols halten, vom Schmelzpunkt 112.5°; es wird sich ergeben, ob unser Benzoylphenol einen Benzoësäureäther von gleichen Eigenschaften bildet.

Der bei der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol und Zinkoxyd stattfindende Vorgang lässt sich ohne Schwierigkeit erklären nach der Gleichung:



Der Eintritt der Benzoylgruppe erfolgt theilweise in der Hydroxylgruppe des Phenols unter Bildung des Benzoësäurephenyläthers $C_6H_5COOC_6H_5$, theils im Kern unter Bildung des isomeren Benzoylphenols $C_6H_5COC_6H_4OH$. Welche Bedingungen vorwiegend die eine oder andere dieser neben einander verlaufenden Reactionen begünstigen, ist noch zu constatiren.

Die vollkommene Analogie zwischen der Synthese des Salicylaldehyds (Formylphenols) $HCO.C_6H_4OH$ aus Chloroform und der des Benzoylphenols $C_6H_5.CO.C_6H_4OH$ aus Benzotrichlorid (Phenylchloroform) ist in die Augen fallend. Andererseits erhellt die verwandtschaftliche Beziehung dieser Körper zu den Phtaleinen.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Reaction und ihrer Produkte sind wir beschäftigt und im Begriff, auch andere Phenole und Chloride in den Kreis unserer Versuche zu ziehen.

514. G. Kraemer und M. Grodzki: Studien über den rohen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

Im Verfolg unserer Untersuchungen über den rohen Holzgeist, welche sich zunächst auf einen Theil der niedrig siedenden Bestandtheile desselben erstreckten²), sind wir zu einigen mittheilenswerthen Resultaten gelangt.

Mit dem Nachweis höherer Fettsäuren unter den Destillationsprodukten des Holzes ist das Vorkommen der dem Aceton homologen Ketone angedeutet. Wie das Aceton aus zwei Essigsäure-Molekülen entsteht, so sind der Aldehyd und die übrigen vorkommenden Ketone als aus der Einwirkung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. s. w. auf einander hervorgehend anzusehen.

¹) Diese Ber. VI, 1245.

²) Grodzki und Krämer, diese Ber. VII, 1492.

Mit der Bildung der Ketone ist indessen die Wirkung der in erster Linie entstehenden Körper auf einander, zumal unter dem Einflusse der hohen Temperatur, welcher sie ausgesetzt sind, noch nicht abgeschlossen. Bei der Reactionsfähigkeit der Ketone und Aldehyde haben wir nicht allein Verbindungen dieser Körper mit den Alkoholen, dem Methylalkohol und wahrscheinlich auch dem Allylalkohol, sondern auch Umsetzungen der Ketone unter sich zu erwarten. Es würden dies die Acetale und die condensirten Ketone sein.

Das Anfangsglied der Ketone, der Aldehyd, der sein Vorkommen der Einwirkung der Ameisensäure auf Essigsäure dankt, tritt nur selten in dem rohen Holzgeist in grösseren Mengen auf. Mit einiger Sorgfalt gelingt es indessen, regelmässig eine gewisse Menge aus dem Vorlauf des Holzgeistes abzuscheiden. Der grössere Theil wird offenbar von dem Methylalkohol unter Bildung von Dimethylacetal aufgenommen, welches sich bisher in Folge seines von dem des Methylalkohols fast nicht abweichenden Siedepunktes gewöhnlich der Beobachtung entzogen hat und bis jetzt nur einmal von Dancer¹⁾ nachgewiesen worden ist. Nach den neuerdings von uns gemachten Erfahrungen ist nicht zu zweifeln, dass dasselbe einen constanten Bestandtheil des Holzgeistes bildet.

Bei Weitem vorwiegend tritt wie bekannt das nächst höhere Glied das Aceton auf. Das nun folgende homologe Methyläthylketon verdanken wir der Gegenwart der Propionsäure. Da dasselbe wiederholt²⁾ aus den hochsiedenden Antheilen des Acetons abgeschieden wurde, begnügten wir uns damit, festzustellen, ob sein Vorkommen als constant anzusehen ist. Wir können diese Frage als entschieden betrachten. Die aus den zwischen 70 und 90° siedenden Fractionen verschiedener Holzgeistsorten durch Natriumbisulfid abgeschiedene Verbindung konnte ohne grosse Schwierigkeit auf ein Methyläthylketon von ausreichender Reinheit verarbeitet werden. Der Siedepunkt desselben wurde bei 80 bis 85° gefunden (nach Popoff 79 bis 81°).

Die höheren Ketone findet man neben dem Allylalkohol, in dem eigenthümlich riechenden Oel, welches bei der Destillation als zuletzt übergehender Bestandtheil des Holzgeistes abgeschieden werden kann. Durchschütteln mit Wasser entfernt den Allylalkohol, durch Natriumbisulfid lassen sich dann die Ketone herausnehmen. Gewiss ist, dass man bis 130° siedende Ketone antrifft, die zweifellos den niedrigen Ketonen homolog sind.

Das von Hrn. Claisen³⁾, der sich eine Zeit lang mit diesen Körpern beschäftigte, beschriebene Keton, ein von 129 bis 131°

¹⁾ Dancer, Ann. Pharm. 132, 240.

²⁾ Fittig, Ann. Pharm. 110, 18.

³⁾ Diese Berichte VIII, S. 1258.

siedendes Oel, welches mit Natriumbisulfit eine feste Verbindung gab, muss ein bereits condensirtes Keton gewesen sein, vielleicht von der empirischen Zusammensetzung C_8H_8O .

Gefunden im Mittel.		Berechnet für C_8H_8O .	
C	70.8	C	71.4
H	9.8	H	9.5

Die in Natriumbisulfitlösung nicht oder doch schwer löslichen Oele sind nun der Gegenstand unserer Untersuchung gewesen. Es sind dies dieselben, welche wir früher als Mesityloxyd- und Phoronartige Körper angesprochen hatten. Bei den bedeutenden Mengen, welche zu unserer Verfügung standen, glaubten wir zunächst durch eine systematische Fractionirung am schnellsten die Trennung der einzelnen Componenten bewirken zu können, doch mussten wir uns nach einem sehr mühsamen, unsere Geduld auf Aeusserste herausfordernden Fractioniren überzeugen, dass es zu keinem Resultate führte. Dieselbe Erfahrung hat übrigens auch Hr. Claisen einer brieflichen Mittheilung zufolge gemacht und es ist dies auch der Grund gewesen, der ihn seinerseits von weiterer Untersuchung abstecken liess. Am Ende der Operation hatten wir eine grosse Zahl Fractionen von 110° aufwärts bis über 180° , deren Mengen nicht wesentlich von einander verschieden waren. Zwischen 130 bis 140° und 165 bis 175° etwa, war allerdings eine gewisse Ansammlung wahrzunehmen. Der Umstand, dass ein erneutes Abdestilliren immer wieder kleine Mengen Wasser abspaltete, führte darauf hin, das weitere Fractioniren dieser offenbar sehr labilen Substanzen als wirkungslos aufzugeben.

Nichtsdestoweniger glaubten wir eine Verbrennung der beiden genannten Fractionen vornehmen zu sollen. Wir fanden für

I. 130 bis 140° :	II. 165 bis 175° :
C 76.27	C 78.66
H 10.38	H 10.24

Die Dampfdichte der beiden Körper zeigte:

I. 52.18	II. 57.95
----------	-----------

Aus der Kohlenstoffanalyse lassen sich die empirischen Formeln $C_8H_{12}O$ für I., und $C_{10}H_{16}O$ für II. ableiten, die gefundenen Gas-Volumgewichte dagegen geben dafür keinerlei Bestätigung.

Das Studium der Einwirkung des Broms auf die beiden Körper führte leider zu keinem für die Aufklärung der Natur derselben brauchbaren Resultate.

Bis zu einem gewissen Punkte wurde Brom mit Leichtigkeit aufgenommen, darüber hinaus begann die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und die Abscheidung kohligter Substanzen. Dies geschah selbst in einer mit Schwefelkohlenstoff stark verdünnten Lösung.

Kam zum Mässigen der Reaction Bromwasser in Anwendung, so erhielt man ein in Wasser untersinkendes Oel, das beim Erhitzen für

sich unter starker Bromwasserstoffbindung und Kohleabscheidung zerfiel.

Die quantitative Bestimmung der im ersten Stadium der Reaction aufgenommenen Brommengen führte für die Körper:

I.	II.
zu 104 pCt.	zu 185 pCt.

Ein Oxydationsgemisch aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit dem vierfachen Wasser wirkte auf beide Körper sehr lebhaft ein. Unter reichlicher Kohlensäureentbindung wurde ein Theil derselben oxydirt. Das nicht oxydirt wurde von einem neuen Oxydationsgemisch sehr viel träger angegriffen und dies Verhalten nahm um so mehr zu, je häufiger man die Operation wiederholte. Die resultirende Säure war der Hauptsache nach Essigsäure.

Das Silbersalz gab

Gefunden.	Berechnet.
64.1	64.7

Bei einer fractionirt ausgeführten Fällung gab das zuletzt ausfallende Silbersalz Zahlen, die noch für die Gegenwart kleiner Mengen höherer Fettsäuren sprechen:

Gefunden.	Berechnet für Propionsäure.
60.93	59.7

Ein mit dem Körper II quantitativ ausgeführter Oxydationsversuch führte zu folgenden Ergebnissen:

75 Cc. mit 75 Gr. chromsaurem Kali und entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Wasser behandelt, liessen 50 Cc. unangegriffen. Diese von Neuem mit einer 50 Gr. Bichromat enthaltenden Mischung oxydirt, liessen noch 30 Cc. zurück, welche endlich derselben Menge des Oxydationsgemisches unterworfen, 20 Cc. hinterliessen. Der Siedepunkt dieses, im Geruch von dem ursprünglichen Körper kaum abweichenden Oeles hatte sich nur unwesentlich verändert, die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte dagegen führte zu ganz anderen Werthen:

	Gefunden.	Gasvolumgewicht.
C	85.53	59.27
H	11.16	

Man ersieht aus der Abnahme des Sauerstoffes und der Zunahme des Kohlenstoffes, dass eine durchgreifende Veränderung mit dem Körper vorgegangen sein musste und wir folgerten mit Zugrundelegung der weiter unten entwickelten Ansicht über die Natur dieser Körper überhaupt, dass durch die Oxydation die Hauptmenge in Essigsäure und Kohlensäure zerlegt, ein Theil jedoch eine weitere Condensation erleide und in das Endprodukt derselben übergeführt werde.

Es war daher von Interesse, ein Agens zu wählen, welches nur die condensirende Wirkung auszuüben vermochte. Als solches bot sich uns

das geschmolzene Chlorzink. Nach einigen Vorversuchen schritten wir sofort zu quantitativ ausgeführten Feststellungen:

80 Cc. des Körpers II wurden mit 10 Gr. Chlorzink in einem Kolben längere Zeit im Oelbade digerirt. Das Chlorzink löste sich in der Flüssigkeit ohne Schwierigkeit, nach kurzer Zeit trat eine dunkle Färbung ein und es schied sich nunmehr eine schwerere Schicht aus, auf der ein helles Oel schwamm. Nachdem dasselbe wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und schliesslich über Natrium getrocknet war, resultirten 27.5 Cc. einer Flüssigkeit, deren Identität mit Cymol schon durch den Geruch und den Siedepunkt (175 bis 183°) angezeigt war und durch die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte aufs Unzweifelhafteste dargethan wurde. Wir erhielten:

	Berechnet für Cymol.
C 89.37	C 89.56
H 11.24	H 10.44

Gasvolumgewicht:

Gefunden.	Berechnet.
66.55	67

Als in ganz ähnlicher Weise die zwischen 134 bis 140° siedende Fraction einer successiven Behandlung mit Chlorzink, Schwefelsäure und Natrium unterworfen wurde, liess sich aus dem verhältnissmässig in etwa gleichen Mengen abgeschiedenen Oel, ohne grosse Schwierigkeit ein mit dem Xylol identischer Kohlenwasserstoff isoliren. Der Siedepunkt wurde zu 138 bis 143° gefunden, die Verbrennung ergab:

	Berechnet für C_8H_{10} .
C 89.89	C 90.56
H 9.47	H 9.44

Die Dampfdichte zeigte:

54.15 anstatt 53.

Unterliess man die vorgängige Behandlung mit Chlorzink, und schüttelte den ursprünglichen Körper II sofort mit concentrirter Schwefelsäure, so fand eine sehr bedeutende Verkohlung der Masse statt. Das aufschwimmende Oel war auch nicht reines Cymol, sondern enthielt neben demselben einen über 300° siedenden Kohlenwasserstoff, der bei der Verbrennung zu der empirischen Formel $C_{10}H_{14}$ führte:

Gefunden.	Berechnet.
C 89.23	C 89.56
H 10.96	H 10.44

Wir haben also anzunehmen, dass eine theilweise Polymerisirung des Cymols stattgefunden hat.

Die mittelst Schwefelsäure aus dem Körper II erhaltene Ansbeute an Cymol war natürlich sehr viel geringer, als die mit Chlorzink.

Bekanntlich hat Cahours¹⁾ in einer schon vor 25 Jahren ausgeführten Arbeit gezeigt, dass die hochsiedenden Oele des Holzgeistes, mit Schwefelsäure vermischt, eine klare ölartige Flüssigkeit abscheiden, welche durch fractionirte Destillation sich leicht in Toluol, Xylol und Camol spalten lässt.

Die Kenntnisse, welche wir heute von diesen Körpern haben, lässt zwar manche Angaben des genannten Forschers als mangelhaft erscheinen, doch kann es nicht zweifelhaft sein, dass Cahours, von einem ähnlichen Rohmaterial wie wir ausgehend, schon damals zu denselben aromatischen Kohlenwasserstoffen gelangt ist.

Wir dürfen also für unsere Arbeit nur das Verdienst in Anspruch nehmen, der von Cahours angegebenen Reihe noch das Cymol hinzugefügt und den Nachweis des Zusammenhanges der isolirten Kohlenwasserstoffe mit den Muttersubstanzen geführt zu haben. Ob aus diesen allein die Kohlenwasserstoffe durch weitere Condensation entstehen oder gewisse Mengen derselben schon fertig gebildet darin vorkommen, wagen wir jetzt noch nicht zu entscheiden.

Da wir ohne Anwendung condensirender Mittel nichts, nach Anwendung derselben über ein Drittheil abzuscheiden vermochten, da ferner auch Cahours nur mittelst Schwefelsäure zu ihnen gelangte, so neigen wir der Ansicht zu, dass die Kohlenwasserstoffe Produkte der Einwirkung condensirender Agentien auf die ursprünglichen ketonartigen Körper sind, dass sie also nicht fertig gebildet in diesen vorkommen. Einen unumstößlichen Beweis dafür können wir indessen nicht erbringen. Wenn auch die fractionirte Destillation nichts von den Kohlenwasserstoffen selbst auszuscheiden erlaubte, und in dem Produkt der Einwirkung des Broms auf die ursprünglichen Körper weder freies Xylol noch Cymol nachzuweisen war, endlich auch die nicht mit wasserentziehenden Agentien behandelten Körper bei der Oxydation zu keinerlei aromatischen Derivaten führten, so wird es doch noch eingehenderer Versuche bedürfen, um das eigenthümliche Verhalten der Körper den Oxydationsgemischen gegenüber, sowie ihre von der aufgestellten Formel erheblich abweichenden Dampfdichten mit unserer Annahme in Einklang zu bringen.

Aber selbst wenn es gelingt, in dem Rohprodukt gewisse Mengen der Kohlenwasserstoffe fertig gebildet aufzufinden, so dürfte dies für die Anschauung selbst, welche wir uns von dem Entstehen dieser Körper gebildet haben, von keiner Bedeutung sein. Auf Grund der auf diesem Gebiete von zahlreichen Forschern schon gesammelten Erfahrungen nehmen wir nämlich an, dass die untersuchten Körper Condensationsprodukte der Ketone sind. Wir glauben, dass für den

¹⁾ Cahours, Ann. Pharm. 76, 286.

Xylol gebenden Körper: 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung zweier Mol. Wasser:

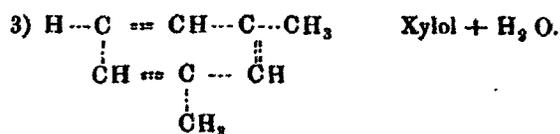
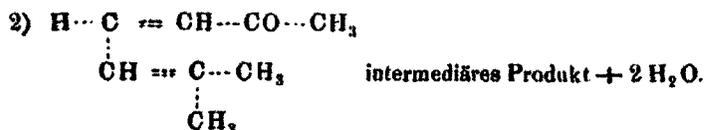
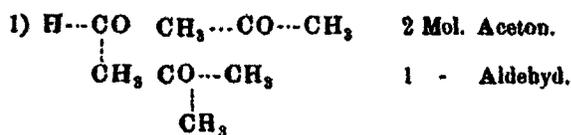


Für den Cymol gebenden Körper entsprechend, 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Methyläthylketon:

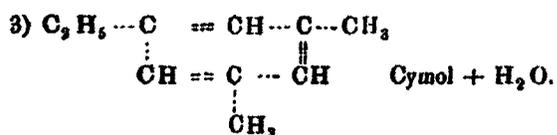
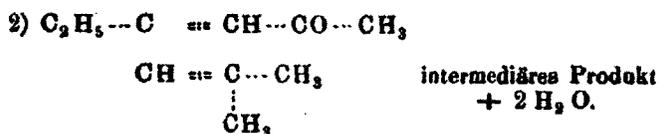
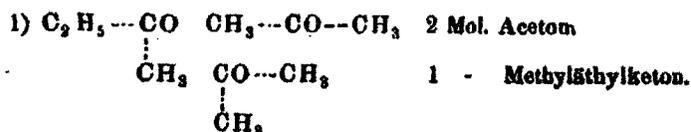


zusammengetreten sind. Es würde dann der ganze Condensationsvorgang bis zu den Kohlenwasserstoffen in folgendem Schema zum Ausdruck kommen:

Für I.



Für II.



Man ersieht daraus, dass das Xylol das Isoxylol und das Cymol das dem Mesitylen entsprechende Dimethyläthylbenzol sein muss. Das Studium der Oxydationserscheinungen, sowie der dabei resultirenden Produkte der beiden Kohlenwasserstoffe, hat nun die theoretische Spekulation über die Bildung der Körper durchaus bestätigt. 2 Gr. des fraglichen Xylols, vier Tage lang am aufsteigenden Kühler mit ca. 100 Cc. verdünnter Salpetersäure gekocht, blieben gänzlich unverändert, ein Verhalten, das nach Fittig sehr charakteristisch für das Isoxylol ist. Mit Chromsäuremischung 12 Stunden lang gekocht, wurden 5 Gr. fast vollkommen oxydirt und die in sehr kleinen, nadel-förmigen Krystallen anschliessende Säure besass alle Eigenschaften der Isophtalsäure, namentlich unterschied sich das Barytsalz hinsichtlich seiner Löslichkeit und seiner Krystallisirfähigkeit ganz wesentlich von dem der Terephtalsäure. Diese ist bekanntlich amorph und giebt ein nicht krystallisirbares sehr schwerlösliches Barytsalz.

5 Gr. des Cymols dagegen, mit verdünnter Salpetersäure in gleicher Weise behandelt, waren nach zwei Tagen oxydirt. Die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure zeigte, nachdem sie zur Entfernung etwaiger Nitroprodukte mit Zinn und Salzsäure behandelt war, den Schmelzpunkt von 165° und stimmte auch in ihrem übrigen Verhalten mit dem der Mesitylensäure überein. Mit einer Chromsäuremischung war die Oxydation von 5 Gr. Cymol schon nach 12 Stunden fast ganz beendet; die resultirende Säure scheint der grössten Menge nach Isophtalsäure zu sein, doch sind wir nicht gewiss, ob nicht daneben eine zweite Säure gebildet werde. Da Jacobsen¹⁾ erst kürzlich den Nachweis geführt hat, dass ein durch Synthese aus Aceton und Methyläthylketon erhaltenes Dimethyläthylbenzol mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure giebt, so darf die Identität unseres Cymols mit dem von Jacobsen als erwiesen angesehen werden.

Ob es gelingen wird, die den übrigen Kohlenwasserstoffen entsprechenden intermediären Produkte, wenn auch in der noch unreinen Form, in welcher die des Xylols und Cymols in unseren Händen waren, zu isoliren, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben. Das dem Toluol entsprechende Keton müsste als aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aceton, das dem Mesitylen — denn was Cahours als Cumol beschrieben, wird nichts Anderes gewesen sein — entsprechende Keton aus 3 Mol. Aceton entstanden, gedacht werden.

Es erscheint uns von einigem Interesse, die Synthese der intermediären Körper anzustreben, da die der Kohlenwasserstoffe zum Theil schon von Fittig und Jacobsen verwirklicht wurde, und wir haben uns deshalb zunächst diesem Forschungsgebiete zugewandt.

Berlin, im December 1876.

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte VII, 1430.

515. G. Kraemer u. M. Grodzki: Ueber Bestimmungsmethoden von Methylalkohol zu Farbzwecken.

(Vorgetragen von Herrn Kraemer)

Nach den Ermittlungen des Hrn. Krell¹⁾ die in ihren wesentlichen Resultaten von uns²⁾ bestätigt werden konnten, erhält man bei der üblichen Methode, den Methylgehalt eines Holzgeists zu bestimmen aus 5 Cc. eines Holzgeists von 100 pCt. Methylalkohol, also aus reinem Methylalkohol 7.2 Cc. Jodmethyl. Diese Zahl welche bekanntlich von der theoretisch berechneten (7.8 Cc.) nicht unerheblich abweicht, glaubten wir dadurch erklären zu können, dass einerseits ein Theil des Jodmethyls in dem Apparat als Dampf zurückbleibt, andererseits aber auch auf Kosten des Methylalkohols Methylphosphorsäure gebildet wird. Die letztere Vermuthung erwies sich indessen bei dem weiteren Studium dieser Frage als nicht richtig. Die zurückbleibenden Phosphorsäuren, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und an Baryt gebunden, geben nur Spuren eines löslichen Barytsalzes, so dass also dieser Grund der Minderausbeute als beseitigt anzusehen ist.

Bei dem grossen Interesse, welches wir an der Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der Methode nehmen, haben wir uns dabei nicht zu beruhigen vermocht und sind noch einmal an eine gründliche Bearbeitung des Gegenstandes gegangen. Als Material zur Darstellung des reinen Methylalkohols wählten wir diesmal nicht das Oxalat oder Benzoat sondern das Formiat, welches mit grösster Leichtigkeit durch Digestion von Methylalkohol mit Ameisensäure vom spec. Gew. 1.22 erhalten werden kann. Das so erhaltene Methylformiat siedete constant bei 31.6—32.4°, Barometerstand 764.8. Das spec. Gew. wurde bei 15° zu 0.9797 bestimmt abweichend von der von Kopp bei 0° erhaltenen Zahl 0.9437. Die Dampfdichte ergab 30.64 anstatt 30.

Wir hatten circa 20 Kilo eines innerhalb 31—33° siedenden Methylformiats zur Verfügung, welches nunmehr mit berechneten Mengen einer mit 2 Theilen Wasser verdünnten Natronlauge zersetzt wurde. Nach kurzer Digestion — die Zersetzung geht augenblicklich vor sich — wurde aus einem kupfernen Colonnenapparat abdestillirt und auf diese Weise sofort ca. 9 Kilo eines Alkohols von 98 pCt. Tralles erhalten. Dieser bedurfte nur einer einmaligen Rectification über frisch gebrannten Kalk, um nahezu wasserfrei zu sein. Eine Jodmethylanalyse dieses Körpers ergab nicht 7.2 Cc. sondern 7.4 Cc. Jodmethyl und wir vermochten diese Zahl sogar auf 7.45 Cc. zu erhöhen, indem wir den Alkohol noch einmal über metallisches Natrium abdestillirten. Darüber hinaus gelang es indessen nicht zu kommen,

¹⁾ Krell, diese Ber. VI, 1810.

²⁾ Krämer u. Grodzki, diese Ber. VII, 1492.

wie oft auch die Operation mit Natrium wiederholt wurde. Wir schliessen daraus, dass die Zahl 7.45 die höchste ist, welche man aus 5 Cc. reinen Methylalkohols unter den von uns angegebenen Bedingungen erhalten kann, und dass also die nun noch 0.35 Cc. betragende Differenz mit der berechneten Zahl 7.8 auf Spuren sich bildenden Methylphosphins und dem Angefülltbleiben des Apparats mit Jodmethyl Dampf zu schieben ist. Das hierbei in Frage kommende Volum betrug für den Kühler 100 Cc., für das Kölbchen 30 Cc.

Der Grund dieser von Krells und unseren früheren Beobachtungen abweichenden Bestimmung ist auf zweierlei Umstände zurückzuführen. Der aus dem Oxalat resp. Benzoesäure dargestellte Methylalkohol, von dem uns noch eine Probe zur Verfügung stand, erwies sich obwohl durch Aetzbaryt getrocknet als nicht ganz wasserfrei, denn wiederholtes Abdestilliren über Natrium bewirkte, dass nicht 7.2, sondern 7.35 Cc. Jodmethyl daraus erhalten wurden; diese geringere Zahl, sowie die Verschiedenheit des Geruchs zeigten aber auch, dass in dem früher untersuchten Alkohol kleine Mengen fremder Bestandtheile enthalten sein müssen.

Um über die Wirksamkeit des Aetzbaryts gegenüber der des Natriums Anschluss zu erhalten, haben wir vergleichende Versuche angestellt.

200 Gr. Methylalkohol von 98 pCt. Tralles gaben nach dem Trocknen mit 4 Gr. Natrium 7.38 Cc. Jodmethyl von Neuem mit 8 Gr. Natrium behandelt, 7.45 Cc. Dieselbe Menge desselben Alkohols musste nach einander mit 40, 30, 20 und nochmals 20 Gr. Aetzbaryt getrocknet werden, um endlich die Zahl 7.45 zu ergeben. Das Trocknen von Alkoholen mittelst Natrium ist also entschieden als zuverlässiger dem mittelst Aetzbaryt vorzuziehen. Da der fragliche Alkohol ausschliesslich mit Aetzbaryt getrocknet und uns die verhältnissmässig geringe Wirksamkeit dieses Agens nicht bekannt war, so mag es bei dem Trocknen an der nöthigen Vorsicht gefehlt haben, um die allerletzten Feuchtigkeitspuren zu entfernen.

Was die fremden Beimengungen anlangt, so müssen sie durch die lange andauernde Wirkung des Alkalis auf die Aether resp. den freien Methylalkohol entstanden sein, welche bei der diesmal von uns eingeschlagenen Methode ausgeschlossen war. Wir hatten damals keinen Grund an der Reinheit unseres Methylalkohols zu zweifeln, da das spec. Gew. mit dem von Delfs gefundenen übereinstimmte. Das nunmehr gefundene spec. Gewicht differirt etwas davon. Wir finden 0.7984 bei 15° C. anstatt früher 0.7997. 100 Cc. siedeten bei 764.6 Barometerstand von 65.6—66.2 eines Geisler'schen Normalthermometers. Thermometer 30° im Dampf.

Die Krell'sche Bestimmungsmethode mit der kleinen Abänderung welche wir uns in der früheren Publikation vorzuschlagen erlaubten,

bat in der Praxis allgemein Eingang gefunden und kann auch als genügend scharf angesehen werden. Leider ist sie nicht in allen Fällen massgebend für die Güte des Methylalkohols, wovon sich die Herren Methylanilinfabrikanten des Oesteren zu ihrem Schaden überzeugen müssen. Es blieb die Frage zu beantworten, worauf diese Erscheinung basire, ob also in dem Holzgeist nicht Körper vorkommen, welche zwar Jodmethyl geben, nicht aber methylirend auf das Anilin wirken.

Wie wir in der vorstehenden Abhandlung zeigen, ist das Methylacetal ein integrierender Bestandtheil des rohen Holzgeists und da der Siedepunkt desselben mit dem des Methylalkohols nahezu übereinstimmt, so erschien es uns für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit, sein Verhalten zur Jodprobe zu prüfen. Da die Isolirung dieses Körpers aus dem Holzgeist zu grosse Schwierigkeiten macht, zogen wir es vor, ihn nach den bekannten Methoden von Wurtz¹⁾ und Alsberg²⁾ darzustellen. Durch Oxydation einer Mischung von Methyl- und Aethylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man ein Dimethylacetal, welches leicht mit geringen Mengen der übrigen zu gleicher Zeit entstehenden Acetale verunreinigt sein kann und da es uns auf absolute Reinheit des Körpers ankam, so benutzten wir zur Darstellung grösserer Mengen die zweite Methode.

Es wurden zu diesem Ende 2 Liter Methylalkohol, 1 Liter Aldehyd und $\frac{1}{4}$ Liter Eisessigsäure in Röhren eingeschmolzen und vier Tage lang im Wasserbad digerirt. Der Röhreninhalt, in dem sich das gebildete Acetal leicht durch Ausschütteln mit Chlorcalciumlösung nachweisen liess, wurde unter Abkühlen wiederholt mit Natronlauge von 1.12 Vol. Gew. durchgeschüttelt, bis die letztere sich nicht mehr wie zu Anfang stark bräunte. Nunmehr genügte mehrmaliges Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali und schliessliches Abdestilliren über neue Mengen dieses Reagens, um sogleich ein reines Präparat zu erhalten, dessen Siedepunkt von 63.2—64.8 bei 760 Barometerstand und spec. Gew. von 0.8551 bei 15° C. wir durchaus übereinstimmend mit den früheren Angaben fanden. Um uns Gewissheit über seine Reinheit zu verschaffen bestimmten wir die Dampfdichte.

Gefunden.	Berechnet.
44.55	45.

5 Cc. dieses Methylacetals lieferten der Jodprobe unterworfen 5.3 Cc. Jodmethyl, eine Zahl welche dafür spricht, dass nur die beiden Methylgruppen als Jodmethyl abgepalten werden, nicht aber der Aldehyd zu Alkohol reducirt und auch dieser in Jodaethyl übergeführt wird.

¹⁾ Wurtz, Ann. Chim. Phys. 48, 370.

²⁾ Alsberg, Jenaische Zeitschrift 1, 154.

Mit dieser Annahme würden sich aus 5 Cc. 5.8 Cc. Jodmethyl berechnen, eine mit dem Ergebnisse der Analyse befriedigende Uebereinstimmung. Da ein sehr geringer Bruchtheil des erhaltenen Jodmethyls etwas höher siedet, so ist eine partielle Reduktion des Aldehyds nicht ausgeschlossen.

Bei Benutzung der technischen Prüfungsmethode des Methylalkohols ist also sehr auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Beispielsweise würde ein Gemisch von 10 pCt. Methylacetal und 90 pCt. Methylalkohol unter Zugrundlegung der gefundenen Werthe

$$\frac{5.3 \times 10 + 7.45 \times 90}{100} = 7.23 \text{ Cc.}$$

Jodmethyl ergeben, welche Zahl nach der Berechnungsmethode $\frac{7.23}{7.45}$ = 97.1 pCt. Methylalkohol entgegen dem thatsächlichen Verhältniss anzeigen würde. Ein Gemisch gleicher Volumina Methylalkohol und Methylacetal gab in gleicher Weise 6.2 Cc. Jodmethyl anstatt der berechneten 6.3 Cc., was wiederum $\frac{6.2}{7.45} = 83.2$ und nicht 400:425 = 48.4 pCt. entspricht.

Wir beabsichtigen im Verein mit Hr. Eberhardt in Elberfeld die Wirkung des Methylacetals und noch einiger anderer Componenten des Holzgeists auf das salzsaure Anilin bei hohem Druck zu studiren und hoffen damit den Ursachen der oben angedeuteten Erscheinungen bei der Darstellung des Methylanilins auf die Spur zu kommen. Schliesslich sei es uns noch gestattet, einer von uns versuchten neuen Prüfungsmethode des Methylalkohols auf seine Reinheit vorübergehend Erwähnung zu thun. Sie beruht auf der Bestimmung des Gasvolumgewichts des fraglichen Alkohols. Da die sämtlichen in dem für technische Zwecke benutzten Methylalkohol vorkommenden Componenten wie Aceton, Dimethylacetal, Methylaethylketon etc. eine bei Weitem höhere Dampfdichte besitzen, so glaubten wir durch die Bestimmung derselben einen Rückschluss auf die Reinheit des zu prüfenden Methylalkohols machen zu können. Es wiegen beispielsweise in Dampfform

$$\begin{aligned} 1 \text{ Vol. Methylalkohol} & \frac{32}{2} = 16. \\ 1 \text{ - Aceton} & \frac{58}{2} = 29. \\ 1 \text{ - Dimethylacetal} & \frac{90}{2} = 45. \end{aligned}$$

Somit würde schon ein Methylalkohol der 10 pCt. des letzteren enthielte

$$\frac{16 \times 9 + 45 \times 1}{10} = 18.9$$

anstatt 16 geben.

Die Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, haben zu sehr merkwürdigen Ergebnissen geführt.

Ein Gemisch von

1 Vol. Methylacetal
9 - Methylalkohol

ergab:

17.5; 17.7 anstatt 18.9.

Ein Gemisch gleicher Volumina der beiden Körper ergab:

23.90 anstatt 31.2

Wir gedenken darüber weitere Versuche anzustellen, da wir uns für jetzt nicht zu erklären vermögen, warum das Acetal für sich allein die richtige Dampfdichte giebt, nicht aber mit Methylalkohol gemischt.

Berlin, im December 1876.

Correspondenzen.

516. A. Henninger, aus Paris, 13. December 1876

Akademie, Sitzung vom 13. November.

Hr. Magnier de la Source bespricht einige Eigenthümlichkeiten der Hydrate des Kupfersulfats. Wie schon Berzelius beobachtet hatte, verliert das gewöhnliche Hydrat $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ über Schwefelsäure bei $25-30^\circ$ 2 Mol. Wasser. Das gebildete Hydrat $\text{Cu SO}_4 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ kann alsdann bei $25-30^\circ$ im luftleeren Raume verweilen, ohne einen neuen Wasserverlust zu erleiden. Trocknet man dagegen das Hydrat mit $5 \text{H}_2 \text{O}$ bei $25-30^\circ$ direct im luftleeren Raume, so entweichen 4 Mol. Wasser.

Hr. A. Villier hat mehrere Derivate der Margarinsäure oder vielmehr der Palmitinsäure (aus Stearinsäure des Handels durch Krystallisation abgetrennt und bei 60° schmelzend) dargestellt.

Palmitylchlorid $\text{C}_{16} \text{H}_{31} \text{O} \cdot \text{Cl}$. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Natriumpalmitat bereitet. Bräunliche, bei 50° schmelzende Masse, welche unter dem Einfluss des Lichtes rasch schwarz wird. Kaltes Wasser zerlegt es nur sehr langsam, heisses Wasser rasch in Palmitinsäure und Salzsäure.

Palmitinsäure-Anhydrid $(\text{C}_{16} \text{H}_{31} \text{O})_2 \text{O}$. Man erhitzt Palmitylchlorid mit Natriumpalmitat auf 150° und nimmt die Masse mit Benzol auf. Nach Verdampfen des Benzols im trockenen Kohlen-säurestrom bleibt das Anhydrid als weisse, spröde, bei 64° schmelzende Substanz zurück.

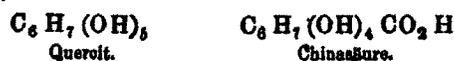
Dipalmitochlorhydrin des Glycerins $C_3 H_5 Cl$ ($C_{16} H_{31} O_2$)₂ entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Palmitylchlorid mit 1 Mol. trockenem Glycerin. Von dem gleichzeitig gebildeten Tripalmitin durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, bildet es eine bräunliche, spröde Masse, die bei 44° schmilzt.

Hr. L. Prunier hat seine Versuche über die Reduction des Quercits durch Jodwasserstoff weiter verfolgt und unter den Produkten, neben Benzol, folgende Körper aufgefunden:

1) Flüchtige Jodide, welche durch ferneres Behandeln mit Jodwasserstoff in Hexan übergeführt werden können. 2) Chinon und Hydrochinon. 3) Phenolartige Körper, die sich an der Luft braun färben (Brenzcatechin). 4) Phenol.

Was die Mengenverhältnisse dieser verschiedenen Substanzen unbelangt, so liefern 16 Gr. Quercit, 4 CC. Benzol, 1 Gr. Phenol, 2 Gr. Chinon und Hydrochinon, 1 Gr. phenolartige Körper und 1 Gr. flüchtige Jodide.

Hr. Prunier zeigt ferner, dass Quercit bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Chinon liefert und daher der Chinasäure an die Seite gesetzt werden kann. Die Constitution dieser beiden Körper drückt Hr. Prunier durch folgende Formeln aus:



Veranlasst durch die Notiz des Hrn. Fittig über das Vorkommen zweier isomerer Säuren im Römisch-Kamillenöl (diese Berichte IX, 1195) hat Hr. E. Demarçay das Studium der Säuren des Kamillenöls wieder aufgenommen. Nach seinen Versuchen ist die bei 64°5 schmelzende Säure in dem aus dem Oele dargestellten Säuregemische nicht fertig gebildet enthalten, sondern sie entsteht erst bei der Destillation durch molekulare Umwandlung der bei 45° schmelzenden Angelicasäure. Setzt man in der That das Säuregemisch der Luft aus, bis die öligen Theile verflüchtigt sind, so bleibt ein krystallisirter Rückstand, welcher ausschliesslich aus Angelicasäure besteht. Wird jedoch diese Säure 10 Stunden lang am aufsteigenden Kühler auf 185° oder in zugesohmolzenen Röhren während 2 Stunden auf 300° erhitzt, so verwandelt sie sich vollständig in die isomere Säure, von dem Schmelzpunkt 64°5. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt dieselbe Metamorphose schon bei 100°. Die Krystalle der Angelicasäure gehören dem klinorhombischen und die der isomeren Säure dem triklinischen Typus an.

Hr. Demarçay fügt hinzu, dass das Verhältniss der festen und flüssigen Säuren im Kamillenöle sehr veränderlich ist; die Essenzsorte, welche er früher untersucht hatte, enthielt nur geringe Mengen flüssiger Säuren, wie es schien hauptsächlich aus Valeriansäure be-

stehend. Unter den bei dem Verseifen gebildeten Alkoholen konnten nur Butyl- und Amylalkohol und eine geringe Menge einer bei 204 bis 208° siedenden, campherartigen (?) Substanz aufgefunden werden.

Hr. L. Portes hat in den süßen Mandeln, besonders in den frischen, Asparagin aufgefunden; die Ausbeute beträgt 4.3 bis 4.5 pro Mille der geschälten, frischen Mandeln.

Hr. Balland veröffentlicht Bestimmungen des Zuckergehaltes der Blätter und des Blumenstiemes der Agave; er hat den Gehalt dieser Pflanzentheile an Saccharose und an Invertzucker ermittelt.

Die HH. E. Guignet und G. Ozorio de Almeida haben in einem Meteorstein der Provinz Santa-Catharina (Brasilien) 64 pCt. Eisen und 36 pCt. Nickel gefunden. Dieses Meteorstein ist von bemerkenswerther Reinheit; es enthält weder Chrom, noch Kobalt, noch Mangan, noch Kupfer, noch Silicate. Seine Dichte beträgt 7.75.

Die HH. E. Guignet und A. Telles besprechen die Zusammensetzung des Wassers der Meerbucht von Rio de Janeiro; es ist bemerkenswerth, dass dieses Wasser beträchtliche Mengen Kieselsäure (9.5 Gr.) und Thonerde (7.5 Gr. per Cubikmeter) enthält.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. November

Hr. S. Cloüz hält einen längeren Vortrag über die Säuren des *Elaeococcaöles*, über die er schon früher einige Angaben gemacht hatte (diese Berichte IX, 445). Die bei 48° schmelzende und als Margarolsäure beschriebene Fettsäure enthält $C_{17}H_{30}O_2$ und nicht $C_{17}H_{30}O_3$; das früher analysirte Produkt war nicht rein, es hatte durch zweitägiges Stehen an der Luft Sauerstoff aufgenommen. Ihr Name wird heute in *Elaeomargarinsäure* umgewandelt. Bei Abschluss von Luft und Licht bleibt die in Aether, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöste Säure unverändert; unter dem Einfluss des Lichtes jedoch geht sie bald in eine isomere Modification $C_{17}H_{30}O_2$ über, welche bei 71° schmilzt und mit der früher als Stearolsäure beschriebenen Substanz identisch ist; für dieselbe schlägt Hr. Cloüz heute den Namen *Elaeostearinsäure* vor.

Beide Säuren liefern einen dritten, isomeren, flüssigen Körper, wenn man sie 20 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohre bei Abschluss der Luft auf 175—180° erhitzt. Dabei werden weder Gase, noch Wasser, noch Kohlenwasserstoffe gebildet und die flüssige Säure, *Elaeolsäure* benannt, enthält wie die beiden krystallisirten $C_{17}H_{30}O_2$.

Die *Elaeomargarinsäure* fixirt direct Wasserstoff und Brom, aber das Studium der gebildeten Körper ist noch nicht vollendet.

Das *Elaeococcaöl* enthält ungefähr 75 pCt. *Elaeomargarin* und 25 pCt. gewöhnlichen *Oleins*; in dem am Lichte festgewordenen Oele ist das *Elaeomargarin* in *Elaeostearin* übergegangen. Wird endlich

das Oel bei Abschluss der Luft andauernd auf 180° erhitzt, so wird das Blaeomargarin in Blaeolin verwandelt und das Oel hat die Eigenschaft, an dem Lichte fest zu werden, eingebläst.

Hr. Fordos schlägt vor, zum Nachweise des Fuchsin im Rothweine, den Wein durch Ammoniak alkalisch zu machen und mit Chloroform das in Freiheit gesetzte Rosanilin auszuschütteln. Das Chloroform wird verdampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure aufgenommen und das Fuchsin auf einen kleinen Streifen Seide fixirt. Aus der Intensität der Farbe kann man auf die relative Menge Fuchsin zurückschliessen.

In der folgenden Sitzung der Gesellschaft kommt Hr. Fordos auf sein Verfahren zurück, was er bedeutend vereinfacht hat; er trennt das Chloroform nicht von der ammoniakalischen Flüssigkeit, sondern lässt direct in das Reagenzrohr einen Krystall Citronensäure fallen. Der Krystall sinkt natürlich bis zu Boden, so dass er in der Chloroformschicht liegt, wo er sich bald mit einer Schicht rothen Rosanilincitrats überzieht.

Hr. P. Schützenberger macht eine Mittheilung über die Chlorjode, auf die ich in meiner folgenden Correspondenz zurückkommen werde.

Hr. Crommydis schlägt vor, zur Bereitung der Glycolsäure Oxalsäure mit Zink zu reduciren, ohne Zusatz von Schwefelsäure.

Hr. Magnier de la Source bestimmt den festen Rückstand der Weine, indem er kleine Mengen (1 bis 2 Gramm) derselben im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure eindampft; nach 4 Tagen bei Sommerszeit, 5—6 Tagen im Winter, nimmt das Gewicht nicht mehr ab. Man erhält auf diese Weise viel constantere Resultate als beim Eindampfen der Weine bei 100° , wobei bekanntlich das Gewicht der Rückstände so zu sagen beständig abnimmt und erst nach sehr langer Zeit unveränderlich wird. Ist dieser Moment eingetreten, so hat der Rückstand tiefe Veränderungen erlitten.

Hr. Magnier de la Source bespricht ferner die Hydrate des Kupfersulfats (siehe oben).

Akademie, Sitzung vom 20. November.

Die HH. H. Sainte-Claire Deville und H. Debray haben reines Ruthenium bereitet durch Reduction des Ruthenoxyds vermittelt Leuchtgas, bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur. Das Metall, im Tiegel aus reiner Kohle mit seinem 5—6fachen Gewicht Zinn zusammengeschmolzen, liefert eine in Rhombendodekaëdern (Winkel 90° und 135°) krystallisirende Legirung Ru Sn. Wird dieselbe in Pulverform im trockenen Salzsäurestrome geglüht, so hinterlässt sie reines krystallinisches Ruthenium. Letzteres besitzt bei 0° die Dichte 12.261.

Beim Einleiten von Chlorgas in eine alkalische, orangerothe Lösung von ruthensaurem Kalium nimmt die Flüssigkeit in einem gewissen Momente eine dunkelgrüne Farbe an und erfüllt sich mit kleinen, schwarzen Krystallen. Diese Krystalle stellen orthorhombische Octaëder dar und sind mit dem Kaliumpermanganat isomorph. Sie enthalten: $\text{Ru O}_4 \text{ K}$. Dasselbe Salz, welches Kaliumheptaruthenat benannt wird, entsteht im ersten Stadium der Reaction, wenn Hyper-ruthenanhydrid mit Kalilauge behandelt wird; es entwickelt sich dabei langsam Sauerstoff. Chlor zerlegt es in Chlorkalium und Hyper-ruthenanhydrid Ru O_4 .

Die Verfasser beschreiben sodann eine Methode zur Analyse der Rutheniumlegirungen, welche auf der Flüchtigkeit des Hyper-ruthenanhydrids gegründet ist. Die Dämpfe werden in Kalilauge condensirt, aus der Lösung das Ruthenium durch Alkohol als Ruthenoxyd niedergeschlagen und dieses zuerst durch Leuchtgas reducirt, an der Luft wieder oxydirt und zuletzt durch reinen Wasserstoff von Neuem reducirt, im Wasserstoffstrom erkalten lassen und als metallisches Ruthenium gewogen. In Betreff der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlung.

Hr. Berthelot beschreibt einen Apparat, der ihm erlaubte, den Einfluss der beiden Electricitäten auf verschiedene Gase zu untersuchen; die Gase waren in Berührung mit einer Armatur, welche mit Hilfe der Holtz'schen Maschine mit positiver oder negativer Electricität beladen, sodann plötzlich entladen, von Neuem beladen, wieder entladen wurde und so fort. Die Spannung der Electricität wuchs daher allmählich und sank darauf plötzlich. Unter diesen Bedingungen bildet sich Ozon aus Sauerstoff, sowohl unter dem Einfluss der positiven, als der negativen Electricität; jedoch scheint positive Electricität eine etwas grössere Menge zu liefern. Ozon entsteht nur bei Anwendung starker Spannungen.

Sauerstoff verbindet sich unter den oben genannten Bedingungen nicht mit Stickstoff; dagegen entstehen aus organischen Stoffen geringe Mengen Acetylen. Stickstoff wird direct von dem organischen Körper absorbirt und zwar schon unter dem Einfluss schwach gespannter Electricität.

In Folge der Abhandlung des Herrn Rammelsberg aus dem Jahre 1867 hatte Hr. A. Wurtz das phosphorigsaure Calcium, Barium, sowie das saure Bariumsalz von Neuem analysirt und, wie es schon bei seinen Versuchen aus den vierziger Jahren geschehen, besonders auf die directe Wasserstoffbestimmung Gewicht gelegt. Hr. Wurtz hatte versäumt, die neuen, aus dem Jahre 1869 stammenden Analysen zu veröffentlichen, er entschliesst sich jedoch, dieselben heute zur Kenntniss zu bringen, da durch die Abhandlung des Hrn. Rammelsberg in der Nummer 16 dieser Berichte die Aufmerksamkeit auf

diesen Gegenstand gelenkt worden. Die neuen Analysen bestätigen durchaus die vor langem von Hrn. Wurtz angenommene Formel der phosphorigen Säure.

Phosphorigsaures Calcium. Bei 205° getrocknet verliert es nur sehr langsam sein Krystallwasser; in vollkommenem trockenem Zustande entspricht es der Formel PHCaO_3 (gef. Ca = 33.09; H = 0.88 — berech. Ca = 33.33; H = 0.84).

Phosphorigsaures Barium. Da es nur sehr langsam sein Wasser abgibt, wurde es bei 200° und im luftleeren Raume erhitzt. Formel: PHBaO_3 (gef. Ba = 62.65; H = 0.51 — berech. Ba = 63.13; H = 0.46).

Saures phosphorigsaures Barium. Im krystallisirten Zustande enthält es $\text{P}_2\text{H}_4\text{BaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$; (gef. Ba = 42.64; H_2O = 6.13; — berech. Ba = 43.21; H_2O = 5.67). Es ist kaum möglich das Wasser aus diesem Salze bei gewöhnlichem Luftdruck auszutreiben, da es bei 120° nur sehr langsam Wasser abgibt und sich bei 130 bis 140° zu zersetzen anfängt. Es wurde daher bei 100—110° im luftleeren Raume getrocknet, wobei es nach ungefähr 30 Stunden wasserfrei geworden ist; es enthält $\text{P}_2\text{H}_4\text{BaO}_6$ (berech. Ba = 46.04; H = 1.29; — berech. Ba = 45.82; H = 1.34).

Hr. Cloëz verliest eine Abhandlung über die Säure des *Elaeococcadls* (siehe oben).

Hr. F. Jean schlägt folgendes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten vor: die Flüssigkeit, welche nicht alkalisch sein darf, wird mit einem kleinen Ueberschuss Barytwasser versetzt, mit Kohlensäure gesättigt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Die Lösung enthält alsdann in der Form von Carbonat die ganze Menge des vorhandenen Sulfats und es genügt mittelst Normal-säure das erstere zu bestimmen, um die Menge des Sulfats berechnen zu können.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben gezeigt (diese Berichte IX, 1444), dass die Dämpfe des SiCl_4 ; CCl_4 und PCl_3 dem Mariotte'sche Gesetze nicht folgen und sich stärker ausdehnen als Luft. Wenn man in einem Gemenge von diversen Dämpfen, die Spannkraft eines jeden aus seiner theoretischen Dichte berechnet, so ist die Summe dieser Spannkräfte grösser als die direct beobachtete des Gemenges. Umgekehrt, wenn man versucht in einem solchen Gemenge, dessen Dichte bekannt ist, die Dichte des einen Dampfes aus derjenigen des anderen zu berechnen, so erhält man für den ersten einen zu grossen Werth; und zwar ist der Ueberschuss um so beträchtlicher, je geringer das Mengenverhältniss, nach welchem der Dampf in der Mischung enthalten ist.

Zum besseren Verständniss will ich einen Versuch anführen; in den Gay-Lussac'schen Apparat werden abgewogene Mengen Chlor-

silicium und Chlorkohlenstoff eingebracht, auf 100° erhitzt und das Gesamtvolumen sowie der Druck gemessen. Setzte man jetzt die Dichte des einen Körpers als bekannt voraus, die des Chlorkohlenstoffs z. B., (es wurde die theoretische Dichte angenommen), so kann man die Dichte der andern Substanz (des Chlorsiliciums) berechnen, natürlich unter den Annahmen, dass die Dämpfe dem Dalton'schen Gesetz folgen und sich wie die Luft ausdehnen. Nun ergab die Berechnung für das Chlorsilicium immer zu hohe Werthe, die in dem Maasse zunehmen, als das Mengenverhältniss des Chlorsiliciums kleiner wurde. Die Zahlen erhoben sich von 6.28 bis zu 8.20, während bei derselben Temperatur die direct bestimmte Dampfdichte die Werthe 5.94 bis 6 ergab.

Die Verfasser glauben nun, dass ähnliche Störungen bei den Versuchen, welche Hr. Wurtz über die Dampfdichte des Phosphorchlorids in Phosphorchlorürdampf veröffentlicht hat, geherrscht haben; dass der Phosphorchlorürdampf einen grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt als Luft, und dass man auf die Mischung der beiden Dämpfe das Dalton'sche Gesetz nicht anwenden darf.

Dieselben Einwände werden von den Verfassern gegen den zweiten Theil der Versuche des Hrn. Wurtz, d. h. gegen die Dampfdichtebestimmung durch Diffusion des Phosphorchlorids in Luft, gemacht. Bei direct ausgeführten Bestimmungen wurden folgende Zahlen erhalten:

Temperatur.	Spannkraft.	Dichte.
144.7 °	247 ^{mm}	6.14
148.6	244	5.964
150.1	225	5.886
154.7	221	5.619
167.6	221.8	5.415
175.8	253.7	5.235
178.5	227.2	5.150.

Man ersieht hieraus, dass auch in diesem Falle die directe Methode kleinere Werthe, als die Diffusionsmethode liefert.

Hr. Wurtz hatte nämlich bei 145° Zahlen erhalten, die zwischen 6.33 und 6.70 liegen, während bei derselben Temperatur durch die Verfasser der Werth 6.14 gefunden wurde.

Hr. J. Boussingault hat in den Blumenblättern der verschiedensten Blumenarten den Zucker, sowohl den Invertzucker als den invertirbaren Zucker bestimmt. Die Zuckermengen sind je nach der Blumenart sehr veränderlich, im Mittel enthalten 100 Theile frischer Blumenblätter 4.88 Zucker. Beim Liegen an der Luft verschwindet ein Theil dieses Zuckers und zwar in Folge des oxydirenden Einflusses des Sauerstoffs.

Hr. Fordos beschreibt ein Verfahren zur Auffindung des Fuchsin im Weine (siehe oben); und die HH. P. Guyot und R. Bidaux berichten über eine Methode zum Nachweise der Rosolsäure neben Fuchsin in gefärbten Weinen.

Hr. P. Picard hat den Harnstoff im arteriellen Harnblut zwölf Stunden nach dem Mahle der Thiere bestimmt und Zahlen erhalten die zwischen 1.390 Grm. und 1.496 Grm. pro 1000 Grm. liegen. Die angewandte Methode, welche nach dem Verfasser gute Resultate ergeben soll, ist folgende. 50 Grm. Blut werden mit 50 Grm. krystallisirten Natriumsulfats versetzt, in der Siedehitze coagulirt, durch Wasserezusatz das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt und das Magma ausgepresst. Von der filtrirten Pressflüssigkeit werden 50 Grm. in einem Ballon mit 20° C. C. reiner Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach Austreibung aller Gase 20 C. C. Salpetersäure, die Salpetrigsäure enthält, eingeführt. Es wird von Neuem 8 — 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt und die von der Zersetzung des Harnstoffs herührenden Gase (Stickstoff und Kohlensäure) durch Barytwasser geleitet. Aus dem gebildeten Bariumcarbonat wird nach Säurezusatz die Kohlensäure mittelst der Quecksilberluftpumpe ausgetrieben und als solche gemessen 1 CC. Kohlensäure entspricht 0,002683 Grm. Harnstoff.

Hr. Ch. Friedel beschreibt eine eigenthümliche Deformation eines in der Auvergne aufgefundenen Magneteisens.

Akademie, Sitzung vom 27. November.

Hr. Boussingault zeigt der Akademie ein Muster eines künstlich in einem Röstofen von Eisenspath gebildeten Magnetits vor; es sind reguläre Octaëder, die von dem Magneten angezogen werden; sie sitzen auf einer Kruste von Eisenglanz.

Hr. F. A. Abel bespricht die Zusammensetzung der käuflichen Schiessbaumwolle (comprimirte Schiessbaumwolle von Abel) und zeigt, dass dieselbe ein Gemenge von Trinitrocellulose mit wechselnden Mengen unveränderter Cellulose (4—5 pCt.); in Aether löslicher Stoffe (Dinitrocellulose) bis zu 12 pCt.; aus den Fetten und Harzen der Baumwolle entstandener Körper bis zu 1 pCt.; endlich von 0.5 pCt. Mineralstoffen, darstellt. Er glaubt, dass die vor Kurzem vom Champion und Pellet analysirte Schiessbaumwolle ein ähnliches Gemenge gewesen sei, und dass sie deshalb zu der Formel: $C_{12} H_{15} (NO_2)_6 O_{10}$ gelangt seien.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat das Gallium krystallisirt erhalten, in Form von abgestumpften Octäedern, welche dem klinorhombischen System anzugehören scheinen.

Hr. E. Perrot schlägt vor, bei der Zuckerprobe nach Fehling den Zucker mit überschüssiger Kupferlösung zu oxydiren, das Kupferoxydul auf einen Filter aufzusammeln und nach dem Auswaschen mit

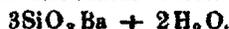
heissem Wasser in Salpetersäure aufzulösen. In der Flüssigkeit wird das Kupfer mittelst Cyankalium volumetrisch bestimmt.

Hr. F. Pisani beschreibt ein krystallisiertes Bariumsilicat, welches sich durch Zufall in mit Barytwasser gefüllten Flaschen abgesetzt hatte, die seit Jahren nicht geöffnet worden waren. Unter diesen Bedingungen scheint die Bildung der Krystalle constant zu sein. Dieselben stellen orthorhombische Prismen dar, beobachtete Formen



Winkel: $\infty P : \infty P = 97^{\circ}.4'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 133^{\circ}.45'$.

Das neue Bariumsilicat schmilzt zu einem weissem Email; es ist wasserhaltig und wird bei Sommertemperatur undurchsichtig unter Wasserverlust. In sehr viel siedendem Wasser löst es sich auf. Formel:



In der Sitzung der chemischen Gesellschaft v. 1. December kam ausser der oben erwähnten Mittheilung des Hrn. Fordos nichts Chemisches zur Sprache. Die Gesellschaft war mit der Discussion der Abänderung des Reglements beschäftigt.

Akademie, Sitzung vom 4. December.

Hr. L. Pierre hat es versucht den in den Blättern der Zuckerrübe enthaltenen Zucker durch Ueberführung in Alkohol zu verwerthen. Die Versuche sind noch nicht weit genug fortgeschritten um ein Urtheil über die Möglichkeit einer Fabrication im Grossen ein Urtheil abgeben zu können. Der Verfasser führt nur an, dass 158 Kilog. Blätter, circa 34—35 Saft gaben, aus dem durch Gährung 198 CC. absoluten Alkohols gewonnen werden können.

Per Hectare würde nach dieser Zahl die Ausbeute 173 Liter Alkohol betragen.

Nach Analysen des Hrn. P. Pichard sollen gewisse Wässer der Provinz Oran gleichzeitig Natriumcarbonat und Chlorecalcium oder Chlormagnesium enthalten. In denselben Wässern findet man wechselnde, jedoch häufig beträchtliche Mengen Chlornatrium, ferner Ammonium-, Calcium- und Magnesiumchlorid, Natrium-Calcium- und Magnesiumsulfat, u. s. w.

Das Natriumcarbonat ist nach der Meinung des Verfassers, durch Einwirkung von Calciumcarbonat auf Chlornatrium unter Mitwirkung von organischen Stoffen entstanden. Er führt zur Stütze seiner Hypothese folgenden Versuch an. Calciumcarbonat ist auf eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Chlornatrium ohne Einwirkung; bringt man jedoch die Mischung bei Abschluss von Licht in Berührung mit grünen Blättern, so bildet sich Natriumcarbonat und Chlorecalcium. Gleichzeitig entsteht Ammoniak.

Gegenwart von Calciumsulfat beeinträchtigt die Reaction, hebt sie jedoch nicht auf.

517. **Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften
veröffentlichten chemischen Aufsätze.**

I. Comptes rendus.

(No. 32.)

- Boussingault. Sur des cristaux d'oxyde de fer magnétique, formés pendant le grillage d'un minéral spathique. P. 1007.
 Abel, Z. A. Sur la composition du coton-poudre. P. 1011.
 Lecoq de Boisbaudran. Cristaux de gallium. P. 1044.
 Perrut, Eug. Note sur le dosage des sucres au moyen des liqueurs titrées. P. 1084.
 Fordos. Deuxième note sur la recherche de la fuchsine dans les vins. P. 1046.
 Pisani. Sur un silicate de baryte cristallisé, obtenu artificiellement. P. 1056.

II. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(No. 11.)

- Grimaux, Edouard. Synthèse de l'allantoïne. P. 482.
 Fordos. Note sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins. P. 487.
 Magnier de la Source, L. Détermination du résidu sec du vin. P. 488.

III. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. X.)

- Alexeyeff, P. La chimica alla quinta riunione dei Naturalisti Russi. P. 521.
 Paternò, E. ed Ogliastro, A. Ricerche sulla picrotossina. P. 531.
 Paternò, F. ed Spica, P. Ricerche sul cumofenol. P. 536.
 Saggio dei minerali di zinco. P. 537.
 Brugnattelli, T. Dichiarazione. P. 538.
 Papasogli, G. Ricerche sull'essenza di terobentina. P. 538.
 Weber, F. Sul calorico specifico del carbonio, del boro e del silicio. P. 542.

IV. Le Moniteur scientifique.

(Décembre.)

- Valentin, W. G. Sur la préparation de la dextrine maltose et sur l'usage de ce produit dans la brannerie. P. 1208.
 O'Sullivan, Corn. De l'action de l'extrait de malt sur l'amidon. P. 1218.
 Les derniers progrès de l'industrie chimique (Rapport Hofmann). P. 1222.
 Le bore et ses composés; par F. Tiemann. — La fabrication de l'acide borique en Toscane; par C. Kurtz. — Progrès de la fabrication de l'outremer; par R. Hoffmann.
 Champion et Pellet. Dosage de l'acide nitrique dans les substances organiques. P. 1272.
 Girard. Coloration des vins par les matières colorantes dérivées de la houille. P. 1274.
 Thudichum et Kingzett. Sur l'acide glycère phosphorique et ses sels. P. 1278.
 Thudichum. De quelques réactions de la biliverdine. P. 1282.
 Kingzett, Ch. De l'action de l'alcool sur le cerveau. P. 1284.
 Kingzett, Ch. Sur un alcaloïde extrait de Jaborandi. P. 1290.
 La trempe du verre. P. 1292.
 Résidu de la fabrication de l'huile d'olives. P. 1293.

General-Versammlung vom 22. December 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Nachdem er die zahlreich erschienenen Mitglieder der Gesellschaft begrüsst hat, erinnert der Präsident die Versammlung daran, dass sie am heutigen Abend die Geschäfte des Vereins zum ersten Male nach den Bestimmungen der neuen durch die General-Versammlung vom 22. Juli dieses Jahres genehmigten Statuten zu vollziehen habe. Er freue sich die Mittheilung machen zu können, dass die auswärtigen Mitglieder von dem ihnen durch das neue Statut gewährten Rechte der Betheiligung an dem Wahlgeschäfte umfassenden Gebrauch gemacht hätten; nicht weniger als 224 *rite* gefasster Stimmzettel seien in den letzten Tagen bei dem Secretariate eingelaufen. Aus dieser lebhaften Betheiligung werde der heutigen General-Versammlung eine nicht unerhebliche Vermehrung an Arbeit erwachsen und er wolle deshalb — um die Zeit möglichst zu Rathe zu halten — auch nur die von den HH. Secretären zusammengestellten statistischen Notizen vorlegen, aus denen der gegenwärtige Stand der Gesellschaft in erwünschter Weise erhelle.

Zahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft:

	Dec. 13. 1873.	Dec. 19. 1874.	Dec. 21. 1875.	Dec. 22. 1876.
Ehrenmitglieder	4	13	12	12
Auswärtige Mitglieder	862	1011	1190	1406
Einheimische Mitglieder	153	153	171	192
	1019	1177	1373	1598

Aus diesen Zahlen ersehe man, dass die Gesellschaft noch immer in der Zunahme begriffen sei, und wenn man dieselben mit den entsprechenden Erhebungen früherer Jahre vergleiche, so gelange man zu dem erfreulichen Ergebniss, dass die Gesellschaft, obwohl sie bereits auf dem Punkte stehe, in das zehnte Jahr einzutreten, dennoch in keinem früheren Jahre einen so grossen Zuwachs an Mitgliedern erhalten habe, als diesmal zu verzeichnen sei. Die Zahl der Mitglieder habe in diesem Jahre um 225 zugenommen. Die grösste frühere Jahreszunahme sei 209, die kleinste 102, die mittlere Jahreszunahme 160 gewesen. Nach den neuen Statuten bestehen die Mitglieder der Gesellschaft aus ordentlichen und ausserordentlichen. Von den 1406 auswärtigen Mitgliedern sind zur Zeit 48, von den 192 einheimischen 9 noch ausserordentliche Mitglieder.

Was die wissenschaftliche Thätigkeit anlange, so sei diese im Vergleiche mit derjenigen früherer Jahre folgende gewesen.

Zahl der bei der Gesellschaft eingelaufenen Mittheilungen:

	1873.	1874.	1875.	1876.
Mittheilungen	420	516	488	517
Seitenzahl . .	1566	1802	1713	1997.

Von den im Jahre 1876 eingelaufenen Mittheilungen sind:

Abhandlungen	453	
Correspondenzen aus Amerika	1	} 47
- Deutschland	1	
- England	8	
- Frankreich	16	
- Italien	7	
- Russland	9	
- Schweden	1	
- Schweiz	4	
Patentberichte	3	
Titelübersichten	14	
Nekrologe (ohne fortlaufende Nummer)	6	
		523.

Die Gesellschaft hat in diesem Jahre folgende Mitglieder durch den Tod verloren:

Emil Gessner, stud. chem. Univ.-Laborat. Zürich.

Koloman Rohrbach, Chem. Laborat. Pesth.

Dr. Leopold Schinnerer, Chemiker, Wien.

Dr. A. van Vleuten, Wormerveer b. Amsterdam.

Dr. R. Weber, Fabrikdirector, Schönebeck b. Magdeburg.

Bisher seien dem Vorstände keine biographischen Notizen über die Verstorbenen zugegangen; derselbe hoffe aber, dass dies noch nachträglich geschehen werde. Es gereiche ihm (dem Vorsitzenden) zu besonderer Genugthuung der Versammlung mittheilen zu können, dass der Vorstand in der Lage sei, ausführlichere Nekrologe einiger der im Jahre 1875 verstorbenen Mitglieder zu veröffentlichen. Den Nekrolog des Prof. Carius verdanke die Gesellschaft Hrn. Ladenburg; der Nekrolog des Prof. Hlasiwetz sei aus der Feder seines Schülers und Freundes, des Hrn. von Barth, derjenige des Prof. E. Kopp endlich von dem mehrjährigen Assistenten desselben Hrn. Gnehm. Er glaube im Sinne der Versammlung zu sprechen, wenn er den geehrten Verfassern dieser Nekrologe den warmen Dank der Gesellschaft ausdrücke. Sämmtlichen Nekrologen seien die Photographien der Verstorbenen beigegeben, und er wolle nicht unerwähnt lassen, dass das Porträt von Carius von den Freunden des Verstorbenen gestiftet worden sei, während die Porträte von Hlasiwetz und E. Kopp der Liberalität der Schwesergesellschaften beziehungsweise in Wien und Zürich zu danken seien.

Der Bibliothekar der Gesellschaft Hr. R. Biedermann macht alsdann folgende Mittheilung:

Die Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft ist während des abgelaufenen Jahres bereichert worden

- 1) durch Geschenke:
 - a. 24 Lehrbücher und grössere Werke.
 - b. 52 kürzere Abhandlungen.
 - c. 12 ältere Jahrgänge des „Journal für praktische Chemie“: 7 desgl. des „Chemischen Centralblatt“; ferner: das „Polytechnische Notizblatt“ und der „Naturforscher“;
- 2) durch Austausch von 45 periodisch erscheinenden Schriften gegen die „Berichte“ der Gesellschaft;
- 3) durch Kauf von „Dingler's Polytechnischem Journal“ und der „Comptes rendus“.

Ueber den Zuwachs, welchen die Bibliothek erfahren hat, wird ein besonderer Katalog (No. III) veröffentlicht werden.

Ehe die Versammlung an die geschäftliche Aufgabe des Abends, die Wahl des Vorstandes für 1877 herantritt, bemerkt Hr. Martius, er habe bereits in einer Sitzung des Vorstandes die Ansicht ausgesprochen, dass nur ordentliche Mitglieder, nicht aber Ehrenmitglieder in das Präsidium der Gesellschaft gewählt werden könnten. Dass seine Ansicht keine isolirte sei, dafür sprächen drei gleichlautende Schriftstücke, welche er erhalten habe. Die Verfasser dieser Schriftstücke, welche von 48 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft in Bonn, Freiburg i. B., Marburg, München und Tübingen gezeichnet seien, hegten gleichfalls die von ihm ausgesprochene Ansicht.

Es knüpft sich an diese Mittheilung ein Meinungsaustrausch, an dem sich die HH. Franck, Liebermann, Alex. Müller, Oppenheim, Schwalbe, Sell, Tiemann und Wichelhaus betheiligen.

Der Vorsitzende bemerkt, dass er sich der von Hrn. Martius ausgesprochenen Ansicht nicht anschliessen könne. Das Statut der Gesellschaft enthalte keinerlei Beschränkung, wie sie von Hrn. Martius befürwortet werde. Die Aufgabe eines Präsidenten, wie dies in der Bedeutung des Wortes liege, sei doch wohl die, in den Versammlungen der Gesellschaft und des Vorstandes derselben den Vorsitz zu führen. Wenn daher im Sinne des neuen Statuts Auswärtige, welche offenbar dieser Aufgabe nicht genügen könnten, zu Präsidenten der Gesellschaft wählbar seien, so müsse seiner Ansicht nach die Wahl eines auswärtigen Präsidenten als eine Ehrenbezeugung aufgefasst werden, welche man dem Gewählten erweisen wolle. Aus diesem Grunde glaube er, dass ein auswärtiges Ehrenmitglied ebensogut wie ein auswärtiges ordentliches Mitglied der Gesellschaft mit einem Amte betraut werden könne, welches in diesem Falle, der Natur der Sache nach, wesentlich ein Ehrenamt sei. Uebrigens seien die einheimischen Mitglieder der Gesellschaft in der heutigen Versammlung so zahlreich erschienen und auch von Aussen habe eine so lebhaftige Betheiligung an der Wahl stattgefunden, dass man wohl annehmen

dürfe, es werde sich in der Abstimmung selber zu erkennen geben, welche Ansicht in der Gesellschaft die vorherrschende sei.

Die Versammlung ernennt hierauf zu Scrutatoren die HH. A. Rannow, A. Geyger, O. Oishausen und C. Sarnow, denen später zur schnelleren Bewältigung des Geschäftes noch die HH. C. F. Holtz und A. Pinner zugesellt werden.

Zu der nunmehr erfolgenden Wahl des Präsidenten sind von auswärtigen ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft 224, von einheimischen ordentlichen Mitgliedern 49, also im Ganzen 273 Stimmen abgegeben worden, von denen sich 215 auf Hrn. Wöhler vereinigen.

Ehe die Versammlung zur Wahl der übrigen Vorstandsmitglieder schreitet, theilt Herr Tiemann mit: Herr Rammelsberg habe ihn, um einer unliebsamen Stimmenzersplitterung vorzubeugen, mit der Erklärung beauftragt, dass er sich zu seinem Bedauern verhindert sehe, den geschäftlichen Aufgaben der Gesellschaft im nächsten Jahre seine Kräfte zu widmen.

Die Wahl der Vorstandsmitglieder wird in drei Gängen vorgenommen.

Die Zusammensetzung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft für 1877 ergibt sich hiernach wie folgt:

Präsident:

Hr. F. Wöhler.

Vizepräsidenten:

A. Kekulé.	A. W. Hofmann.
A. Baeyer.	C. Liebermann.

Schriftführer:

A. Oppenheim.	F. Tiemann.
---------------	-------------

Stellvertretende Schriftführer:

H. Vogel.	Eng. Sell.
-----------	------------

Schatzmeister:

E. Schering.

Bibliothekar:

R. Biedermann.

Ausschussmitglieder:

Einheimische:

C. Scheibler.
A. Franck.
G. Krämer.
E. Salkowski.
A. Geyger.
C. A. Martius.
H. Wichelhaus.
A. Pinner.

Auswärtige:

A. Brüning.
Joh. Wislicenus.
Jul. Jobst.
H. Trommsdorff.
H. Limpricht.
R. Fittig.
H. Grüneberg.
Loth. Meyer

Die Wahl der Vicepräsidenten betreffend, macht der Vorsitzende auf die Bestimmung des Statuts aufmerksam, welche festsetzt, dass zum wenigsten zwei Vorsitzende in Berlin ansässig sein müssen. Hiernach könnten zu seinem Bedauern die Stimmen, welche sich auf einen dritten auswärtigen Vicepräsidenten Hrn. Erlenmeyer vereinigt hätten, nicht in Betracht kommen.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister vorgelegtem finanziellen Jahresberichts werden die HH. J. Grüner, W. Grüne und L. Schad durch Acclamation ernannt.

Nach genommener Einsicht in die Bücher der Gesellschaft erstattet Hr. L. Schad Namens der Commission Bericht, welche dem Schatzmeister Decharge ertheilt und rühmend der Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit gedenkt, mit welchen derselbe das Vermögen der Gesellschaft verwaltet hat.

Der Vorsitzende glaubt, dass es im Sinne der Versammlung sei, wenn er dem Hrn. Schatzmeister den Dank der Gesellschaft ausspreche.

Schliesslich richtet Hr. C. F. Holtz eine Ansprache an den ausscheidenden Präsidenten und dankt demselben für die eifrige Sorge, welche er den Interessen der Gesellschaft allerzeit gewidmet habe.

Der Präsident sagt, es sei ihm ein Vergnügen gewesen, den Vorsitz einer Gesellschaft zu führen, deren Mitglieder mit einander gewetteifert hätten, ihm seine Aufgabe leicht zu machen. Er dankt dem Vorstände sowie allen Mitgliedern der Gesellschaft für die wohlwollende Nachsicht, welche sie seinen Bestrebungen geschenkt hätten und schliesst die Versammlung, deren Präsenzliste die Anwesenheit von 52 Mitglieder bekundete, kurz vor Mitternacht.

Jahres- der Kasse der „Deutschen“

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Kassen-Bestand am 22. December 1875	1,316	61
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
Herr John Fergusson, Glasgow	M. 200			
- Caesar Schoeller, Zürich	- 200			
- Prof. F. A. Abel, Woolwich	- 200			
- Prof. Crum-Brown, Edinburgh	- 200			
- E. A. Letts, Edinburgh	- 200			
- Dr. W. Preyer, Jena	- 200			
- E. F. Chandler, New-York	- 200			
- Prof. H. Schiff, Turin	- 200			
		1,600		
Jährliche Beiträge:				
für 1876	M. 24019.48			
- 1877	- 3960 —			
		27,979	48	29,579 48
Eingenommene Zinsen:				
durch Staatspapiere und anderweitige Capital-Anlage .			1,182	—
Summa			32,078	09

Vermögensstand am 22. December 1876.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Kassen-Bestand	602	82
Staatspapiere.				
*) 4½ pCt. Berliner Stadt-Obligation. 12000 M. à 101.60 pCt. (incl. Zinsen bis dato)	12,347	20		
*) 4½ pCt. Berliner Pfandbriefe 3000 M. à 101.40 pCt. (incl. Zinsen bis dato)	3,106	10		
*) 5 pCt. Oberschles. Eisenbahn-Prioritäten (Cosel—Oderberger) 3000 M. à 102 pCt. (incl. Zinsen bis dato)	3,131	25	18,584	55
**) Summa			19,187	37

*) Course am 21. December 1876.

**) In dieser Summe sind 6700 M. für bis heute gezahlte lebenslängl. Beiträge inbegriffen.

Berlin, den 22. December 1876.

Der Schatzmeister:
E. Schering.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft“ pro 1876.

	Mark.	Gr.	Mark.	Gr.
Ausgaben.				
Rechnung der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung	14,485	87		
Porto-Ausgaben derselben	3,304	86	17,790	73
Redactions-Honorar			900	—
Correspondenzen			1,284	50
Ausgaben für die Bibliothek			299	55
Diverse Unkosten.				
Porto-Ausgaben der Redaction, des Secretariats und der Kasse	240	59		
Drucksachen, Circulaire; ferner Schreibgebühren u. s. w.	1,351	20		
Kosten des Registers pro 1875	360	—	1,951	79
Ankauf von Staatspapieren.				
3000 M. 4½ pCt. Berliner Pfandbriefe				
6000 M. 4½ pCt. Stadt Obligationen			9,248	70
Kassen-Bestand am 22. December 1876.			602	82
Summa			32,078	09

Für die Richtigkeit:

J. Groener. Dr. L. Schad. W. Grüne.

Nekrologe.

Emil Kopp.

„Er ist unersetzlich, aber getröstet wir uns, er war unser“ — diese Worte ertönten am 3. December des verflossenen Jahres aus wohlbekanntem Munde auf dem Friedhofe Fluntern bei Zürich und galten einem Manne, dessen Hülle eben dem Schooss der Erde übergeben worden. Emil Kopp ist Ende November 1875 seinem Wirkungskreise plötzlich und unerwartet entrisen worden. Einige Worte der Erinnerung seien in die Blätter der chemischen Gesellschaft, deren Mitglied er war, niederlegt.¹⁾

Emil Kopp wurde den 3. März im Jahre 1817 zu Wasseinheim (Bas-Rhin) geboren, als das älteste von neun Geschwistern ward er von seinem Vater, der als protestantischer Pfarrer in Strassburg wirkte, zum Studium der Theologie bestimmt. Der junge Mann besuchte das Gymnasium in Strassburg und da er frühzeitig Vorliebe für Mathematik und Physik an den Tag legte, erhielt er von seinem Vater die Erlaubniss, während eines Jahres die Vorlesungen über diese Wissenschaften und Philosophie am Liceum in Strassburg zu besuchen. Mit welchem Erfolge er seinen Studien oblag, zeigt die Thatsache, dass als einer der Lehrer (Professor Fargeaud) krank geworden, der damals siebzehnjährige Student — von seinen Mitschülern aufgefordert — die Vorlesungen des unpässlichen Professors übernahm und seine Kameraden während 2 Monaten in Chemie und Physik unterrichtete. Dieses Ereigniss lenkte die Aufmerksamkeit der Professoren der Akademie auf den jungen Mann; kaum hatte er im Jahre 1835 sein Diplom erlangt, so wurde er zum Assistenten der Chemie an der Facultät der Wissenschaften und kurze Zeit darauf zum Assistenten der damals eben ins Leben getretenen pharmaceutischen Schule in Strassburg ernannt.

An dieser Anstalt wirkte zu jener Zeit Persoz, der seine Ausbildung auf der ausgezeichneten Schule von Thénard (dessen Assistent er am Collège de France während mehreren Jahren gewesen) erhalten. Persoz folgte zum Vortheil seiner Zuhörer und seiner zahlreichen Zöglinge dem Beispiele seines berühmten Lehrers; da er von seinem Assistenten die grösste Sorgfalt und Genauigkeit bei der Ausführung von Untersuchungen, von zahlreichen und brillanten Experimenten, mit denen er seine Vorlesungen zu schmücken

¹⁾ Ausser den zahlreichen Notizen der verehrten Wittve des Verstorbenen hatte ich Gelegenheit, einige Stellen einem vortrefflichen Nekrologe, der in einer politischen Zeitung erschien, zu entnehmen.

pflegte, forderte, so erlangte Emil Kopp jene solide Bildung, jene praktische Methode, welche ihm im späteren Leben von so grossem Nutzen werden sollten.

Hier sei auch erwähnt, dass Kopp's Jugendfreund Wurtz, ebenfalls Sohn eines Pfarrers in Strassburg, dem Beispiel seines Kameraden folgend, die Theologie verliess um sich dem Studium der Chemie und Medicin zuzuwenden. Gewiss kein geringes Verdienst, das sich Kopp dadurch um die Wissenschaft erworben!

Nach vierjähriger Thätigkeit als Assistent der genannten Anstalt wurde Kopp im Jahre 1839 mit dem Unterricht der Mathematik, Physik, Naturkunde und des Zeichnens an der Ecole normale primaire von Strassburg betraut. Sich mit den zweckmässigsten und wirksamsten Unterrichtsmethoden vertraut machend, versammelte er bald eine grosse Zahl von Zöglingen um sich. Die Mehrzahl derselben, welche ihrem jungen Lehrer sehr zugethan war, suchte später in den Ecoles primaires des Départements du Bas-Rhin Lust und Liebe zum Studium der Naturwissenschaften, die ihnen von Kopp eingepflaut wurde, zu erwecken.

Im Jahre 1843 verliess Kopp die Ecole normale um als Stellvertreter die Kurse der Chemie an der faculté des sciences zu übernehmen. Ein Jahr später (1844) wurde er zum Vorsteher der chemischen Arbeiten an der medicinischen Fakultät von Strassburg ernannt. Nachdem Kopp diese Stelle während drei Jahren bekleidet hatte, erfolgte seine Ernennung zum ausserordentlichen Lehrer der Ecole supérieure de pharmacie in Strassburg. Sein Wirkungskreis vergrösserte sich rasch, denn nach einigen Monaten — bis jetzt nur mit den Vorlesungen über Physik genannter Schule beschäftigt — hatte er auch den Lehrstuhl für Toxicologie einzunehmen. Als Persoz im Jahre 1848 Strassburg verliess, wurden Kopp die chemischen Kurse an der Ecole de pharmacie und gleichzeitig provisorisch auch diejenigen der faculté des sciences, bis zu der im Jahre 1849 erfolgten Ankunft Pasteur's dem Nachfolger von Persoz, übertragen.

Die akademische Laufbahn des jungen Mannes sollte jedoch bald wenn zunächst auch nur für kurze Zeit — unterbrochen werden. Seit Jahren hatte Kopp neben seinen Beschäftigungen in der nun einmal gewählten wissenschaftlichen Richtung, sich ins Studium philosophischer, volkwirtschaftlicher und socialer gen vertieft, und sich sogar zu Fourier'schen Ideen begeistert. Das Jahr 1848 mit seinen politischen Stürmen warf den stets vorwärtsstrebenden jungen Mann aus seiner Bahn heraus.

In der Presse und in öffentlichen Vorträgen beleuchtete er kritisch die Theorien der bedeutendsten Oekonomisten und Socialisten, und nahm lebhaften Antheil an den damaligen politischen Vorgängen. Zwar mag er selbst in seinen späteren Jahren, als mancher Traum

der Jugend, in der Glühhitze des Kampfes mit und unter der unvollkommenen menschlichen Gesellschaft in Nichts zerschmolzen, hinter ihm lag, manches seiner einstigen Ideale über Völkerglück, politische und sociale Gleichheit, über Eine alle Nationen in sich schliessende Republik, belächelt haben, allein dafür bürgt sein ganzer Charakter, dass ihn, ungleich so vielen Volksbeglückern unserer Tage, in allen seinen Reden und Handlungen nur die aufrichtigste Wohlmeintheit, das Interesse der Gesamtheit leitete. Zwischen diesen und jenen Irrthümern, welche der durch die Februarrevolution verschuldete allgemeine Rauach erzeugte, schimmern in seinem damaligen Glaubensbekenntnisse so viele gesunde und praktische Ansichten hindurch, dass erstere leicht verzeihlich wurden. So spricht er sich irgendwo bei Behandlung der socialen Frage folgendermassen über ein Thema aus, das auch heute wieder von hüben und drüben viele Gemüther beschäftigt:

„Die Regierung mische sich nicht in die Verminderung der Arbeitsstunden, noch in die Bestimmung eines gleichen Tagelohnes für Alle, für den Fleissigen wie für den Faulen. Wenn wir für Jeden den Sporn des eignen Interesses abschaffen, wird man nur von oben oben, ohne von unten zu erheben, nur die Production vermindern, nur die Armuth vergrössern.“

Das Jahr 1849 fand Kopp als einen der Repräsentanten des Departements des Niederrheins in der Legislative in Paris, wo er auf den Bänken der äussersten Linken seinen Platz nahm. Allein nicht lange sollte er die Freuden eines Volksvertreters kosten. Seine Theilnahme an der Manifestation vom 13. Juni jenes denkwürdigen Jahres zog ihm die Versetzung in Anklagezustand und kurz nachher die Verurtheilung (in contumaciam) zur Deportation zu. Kaum hatte jedoch die Assemblée législative die Autorisation zur gerichtlichen Verfolgung ertheilt, als ihm einer seiner Kollegen, Hr. Goldenberg, obwohl sein politischer Gegner, einen provisorischen Zufluchtsort in einem seiner in den Vogesen gelegenen Eisenwerke offerirte. Kopp gelang es, unerkannt sein Asyl zu erreichen. Hier lebte er beinahe drei Monate, einen Theil seiner Zeit metallurgischen Experimenten widmend, und hier auch lernte er seine künftige ausgezeichnete Gattin, die älteste Tochter des Hrn. Goldenberg kennen.

Ein Jahr später wurde sie seine Gattin. Um sich dem Gatten recht innig anzuschliessen, erwarb sie sich in Physik und Chemie so gründliche Kenntnisse, dass sie an den Arbeiten und Untersuchungen ihres Mannes nützlichen Antheil zu nehmen im Stande war. So beschäftigte sie sich später mit der Uebersetzung des Berichtes der Weltausstellung von London im Jahre 1862.¹⁾

¹⁾ Exposition universelle de Londres 1862. Classe II. Section A. Rapport sur les produits et procédés chimiques par A. W. Hofmann, traduits de l'anglais par Md. Pauline Kopp née Goldenberg.

Gegen Ende 1849 erhielt Kopp, auf Betreiben einiger früherer schweizerischer Schüler der Strassburger Akademie, von der waadtländischen Regierung einen Ruf auf den vacanten Lehrstuhl der Physik an der Akademie in Lausanne. Ohne Zögern folgte er dem Anerbieten, und die Anerkennung für seine ausgezeichneten Leistungen liess nicht lange auf sich warten. Schon im folgenden Jahre wurde der Lehrstuhl der Chemie mit demjenigen der Physik vereinigt und Kopp überdies wissenschaftliche Kurse an den beiden Normal-schulen für Lehrer und Lehrerinnen übertragen; eine grosse Zahl fremder Studirender fand sich in Lausanne zusammen, angezogen namentlich durch die praktische Tendenz der Kopp'schen Lehrmethode.

Aber der Staatsstreich vom 2. December 1851 wühlte die patriotischen Gefühle des überzeugungstreuen und für alle politischen und socialen Ideale begeisterten Schwärmers aufs Neue auf. Kopp war einer der sieben, welche den Appel aux Armes an das französische Volk unterzeichneten. Die Antwort darauf war ein Ausweisungsdecret von Seite des schweizerischen Bundesrathes. Der waadtländische Staatsrath leistete Widerstand, um so mehr, da Kopp zum Titularprofessor ernannt worden und als solcher unabsetzbar sei. Dieser jedoch wollte der ihm gewährten Gastfreundschaft sich nicht unwürdig zeigen und nicht die Ursache zu einem Conflict werden. Er nahm seine Entlassung, mit der Erklärung, freiwillig die Schweiz verlassen zu wollen. Ein beredteres Zeugnis für die Sympathien und die Hochachtung, welche der Exilirte sich in Lausanne erworben, kann es nicht geben als die Dankesadressen des Studentenkörpers, des Staatsrathes, der artistischen und literarischen Gesellschaft, deren Präsident er war, und die Theilnahme der ganzen Bevölkerung an der Ovation, welche dem Scheidenden dargebracht wurde. Scherzhaft hat sich Kopp in späteren Jahren einmal über diese Episode seines Lebens geäussert, als er nach seiner Berufung und Ernennung zum Professor am eidgenössischen Polytechnikum bei Gelegenheit einem Mitgliede des Bundesrathes gegenüber bemerkte, es sollte doch eigentlich nicht sein, dass einer eine derartige Stelle bekleide, gegen den ein nie aufgehobenes Ausweisungsdecret noch in Kraft bestehe!

Der Verbannte lenkte jetzt seine Schritte nach England, um nach mehrwöchentlichem Aufenthalte in London in eine der ersten Türkisch-rothfärbereien, in das Geschäft seines Landsmannes Hrn. Steiner in Accrington (bei Manchester), als Chemiker einzutreten. Mitten ins Centrum der gewerbereichsten Gegend Englands versetzt, ermangelte Kopp nicht, sich mit der englischen Grossindustrie innig vertraut zu machen. Seine Arbeiten und Untersuchungen, welche er hier wieder aufnehmen konnte, sind von nun an mehr und mehr auf praktische industrielle Anwendung gerichtet. So beschäftigte er sich während dieses Aufenthaltes in England unter anderem mit der Arsen-

säure, er organisirte die industrielle Bereitung dieses Körpers — nicht ohne vorher an sich selbst experimentirt und gefunden zu haben, dass die Darstellung für die Arbeiter gefahrlos ausgeführt werden kann. Seine Methode, nach welcher handerte von Tonnen dieser Säure erzeugt wurden, ward von vielen Fabrikanten so praktisch befunden, dass die arsensauren Alkalien, durch Sättigen der freien Säure mit Carbonaten und nicht mehr mit arseniger Säure und Nitraten erzeugt wurden.

Im Jahre 1855 amnestirt, kehrte Kopp nach Frankreich zurück, und übernahm, ohne indessen Napoleon III. den verlangten Eid zu leisten, die Leitung des durch Gerhardt gegründeten Laboratoriums der praktischen Chemie, verliess aber diese Stellung schon im folgenden Jahre, um sich nun bis 1869 ganz dem praktischen Geschäftsleben in der grossen Metallwaarenfabrik seines Schwiegervaters in Saverne zu widmen. Der Fortsetzung wissenschaftlicher Forschungen auf dem Gebiete der Chemie that diese Beschäftigung keinen Eintrag — die Abend- und Mussestunden wurden damit ausgefüllt.

Im Jahre 1861 veröffentlichte er im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse eine seiner bedeutendsten Arbeiten: „Mémoire sur la garance d'Alsace et nouveau procédé d'extraction de ses principaux colorants“. Das in dieser Abhandlung beschriebene Verfahren zur Herstellung sogenannter Kruppextracte (grünes Alizarin und Purpurin) wurde von Schaaff und Lauth unter reger Theilnahme Kopp's praktisch verwerthet. Als die von der Fabrik in London ausgestellten Produkte sich äusserst bemerkenswerth hervorhoben, wurde Kopp zum chevalier de l'ordre de la légion d'honneur ernannt.

Inzwischen hatte Kopp seine Gattin durch den Tod verloren und in der trefflichen, mit reichen Gaben des Geistes und Gemüthes ausgestatteten Tochter des ihm eng befreundeten und geistesverwandten Professors Bolley in Zürich seinen Töchtern erster Ehe eine zweite Mutter, sich selbst eine zweite Lebensgefährtin gewonnen, die bis an sein Ende aufopfernd ihm zur Seite stand und mit feinem Verständniss neben den Sorgen für die Familie immer noch Zeit fand, den wissenschaftlichen Arbeiten ihres Mannes zu folgen und sogar etwa daran Theil zu nehmen.

Im November des Jahres 1868 wurde Kopp nach Turin berufen, um am dortigen Museum royal industriel den Lehrstuhl für Chemie zu übernehmen und die grossen Laboratorien dieser schönen Anstalt einzurichten. Dass er auch hier Liebe und Verehrung Aller jener in vollstem Maaasse erwarb, die mit ihm in Berührung kamen, ist zweifellos; sein fruchtbringendes Wirken sollte noch besonders belohnt werden: Kopp wurde im Jahre 1869 chevalier de l'ordre de la couronne de fer d'Italie und 1871 bei seiner Abreise von Turin zum Kommandeur jenes Ordens ernannt.

Um jene Zeit war durch den plötzlichen Tod Bolley's der Lehrstuhl für technische Chemie am eidgenössischen Polytechnikum vacant geworden; die competenten Behörden suchten sofort den Mann, der, wie kein zweiter, befähigt war, die durch den Hingang Bolley's entstandene Lücke auszufüllen, für die Anstalt zu gewinnen. Kopp folgte dem Rufe des schweizerischen Bundesrathes, den ihm lieb gewordenen Wirkungskreis verlassend, auf den verwaisten Lehrstuhl. Hier wie überall erfreute er sich der ungetheilten Liebe, Hochachtung und Verehrung von Seite seiner Collegen, seiner Schüler und Aller, die das Glück hatten, ihn kennen zu lernen. Die chemisch-technische Schule des Polytechnikums blühte unter seiner ausgezeichneten Leitung neu auf; von Nah und Fern strömten junge Leute herbei, um den Worten des Meisters zu lauschen. Die Zahl seiner Schüler mehrte sich von Jahr zu Jahr, so dass die weiten Räume der Laboratorien kaum mehr Alle zu fassen vermochten. Und diese seine Schüler, wie waren sie ihm zugethan! Und das war auch kein Wunder, denn mit wahrhaft väterlicher Fürsorge leitete er ihre wissenschaftliche Ausbildung. Und nicht allein während ihrer Studienzeit bot er ihnen seinen Beistand und seine Hülfe, nein auch beim Uebertritt ins praktische Leben stand er immer mit seiner so wirksamen Unterstützung da: auch fern von seiner Schule fanden seine Zöglinge immer den aufopfernden Rathgeber, den väterlichen Freund!

Der Wirksamkeit des rüstigen, thätigen, allerdings hier und da von asthmatischen Beschwerden geplagten Professors sollte ein unverhofftes Ziel gesteckt werden. Am Abend des 27. Novembers, nachdem er den ganzen Tag wie gewohnt im Laboratorium verbracht, war er kaum zu Hause angekommen und ermattet in den Fauteuil vor seinem Arbeitstische gesunken, als er die Augen — vom tödtlichen Schlaganfall getroffen — für immer schloss. Im Alter von 58 Jahren und 9 Monaten wurde dem thatenreichen Leben am 30. November ein Ende gemacht.

In den verschiedensten Stellungen — als Director der grossen Metallwaarenfabrik seines Schwiegervaters Goldenberg im Zornhoff bei Saverne (1857—1869); als Associé der HHrn. Schaaff u. Lauth (von 1861 an); als konsultirender Chemiker der Fabrik von J. Fayolle in Lyon (1861—1863); von 1863—1873 in gleicher Eigenschaft bei den Salinen und Fabriken der Société des salines de l'Est; 1869—1873 konsultirender Chemiker der Eisenwerke der Franche-Comté etc. — hat Emil Kopp bis zum Ende seines Lebens zahlreiche wissenschaftliche und industrielle Arbeiten geliefert.

Seine ersten Arbeiten waren die Dissertationen, welche er zur Erlangung der Doctorwürde der Strassburger Akademie vorlegte. Die eine behandelt ein physikalisches Thema: „Versuche über die Un-

beständigkeit der Stärke der galvanischen Ströme,“ die andere ist betitelt: „Einwirkung oxydirender Körper auf den Alkohol.“ Es enthält diese Arbeit eine Anzahl origineller Experimente, welche in die Lehrbücher der Chemie übergegangen sind, so z. B. die Bereitung des salpétrigsauren Aethers; die Zersetzung des salpétrigsauren und salpétrsauren Aethers durch Schwefelammonium.

Eine Arbeit, in welcher die Zersetzung des Jodäthyls in der Hitze besprochen wird, ist namentlich auch noch von Interesse, weil darin der rothe Phosphor, dessen Eigenschaften und Anwendungen Schrötter näher angegeben hat, erwähnt ist. Kopp sagt in seiner Abhandlung bei der Beschreibung der Jodaethyldarstellung:

„ . . . En distillant, on obtient presque toute la quantité d'éther indiqué par la théorie. Le résidu est formé d'un liquide très-acide (contenant de l'acide phosphorique, de l'acide phosphovinique et un peu d'acide hydriodique) et d'un résidu solide, pulvérulent, d'une couleur rouge foncé. Ce corps, bien lavé, est insipide, inodore, n'attire que faiblement l'oxygène de l'air, et n'est autre chose que du phosphore dans sa modification rouge.“

In einer anderen Abhandlung macht er uns bekannt mit einer neuen Verbindung von Chrom und Schwefel, Cr_4S_3 , die er beim Erhitzen von schwefelsaurem Chromoxyd im Wasserstoffstrom erhielt.

Während er in einer Reihe von Untersuchungen sich mit den Bestandtheilen der Benzoe, des Tolubalsams, des Styrax beschäftigt, giebt er uns an anderen Orten Vorschriften über die billigere industrielle Bereitung der glasartigen Phosphorsäure.

Einen anderen Gegenstand seiner Untersuchung, die in einigen Gegenden Englands als Nahrungsmittel cultivirte Rhabarber, glaubt er in Folge ihres grossen Gehaltes an Aepfelsäure (neben Citronensäure und Zucker) zweckmässig zur Darstellung dieser Säure benutzen zu sollen, um diese, resp. ihr saures Kaliumsalz in manchem Falle als Ersatz des Weinsteines in der Färberei zu verwenden.

Kopp's Thätigkeit erstreckte sich ferner auf das Gebiet der eigentlichen Grossindustrie. Wer weiss nicht, wie viel er zur Erklärung der Vorgänge beim Leblanc'schen Sodabildungsprozess beigetragen! Wenn er dort auch Ansichten feithielt und sie zu beweisen suchte (Annahme eines Calciumoxysulfures), welche heute vielleicht zweifelhaft erscheinen, so hat er doch unbestritten das Verdienst, eine Reihe von Versuchen veranlasst und zum Theil selbst ausgeführt zu haben, welche uns dem richtigen Sachverhalte näher bringen sollten.

Auch der Praxis der Sodabildung wurde durch Kopp's reiche Hilfe ein erweitertes Feld gegeben. Wenn sein Verfahren, durch Schmelzen von Natriumsulfat, Eisenoxyd und Kohle Soda zu erzeugen, das vor dem Leblanc'schen Process gewisse Vortheile bietet,

nicht allgemeinen Eingang gefunden, so ist der Grund gewiss auch zum Theil darin zu suchen, dass man lernte, die Rückstände, welche beim Leblanc'schen Sodaprocess entstehen, zu verarbeiten. Und gerade hier hat Kopp wieder seine Verdienste. Das P. W. Hofmann'sche Verfahren, nach welchem in Dieuze die früher für die Fabrik eine Reihe von Inconvenienzen erzeugenden Sodaauslaugungsrückstände zur Gewinnung von Schwefel verarbeitet werden, ist zum Theil Kopp's Werk.

Die Fortschritte, welche wir im Gebiet der Farbstoffe, Färberei u. s. w. Kopp zu verdanken haben, sind allgemein bekannt. Nachdem man lange gesucht hatte, Krappextrakte zu bereiten, die Vorschriften zur Herstellung dieser Präparate aber immer ungenügend blieben, indem die Lösungsmittel für die Farbstoffe des Krapps entweder theuer oder nicht zweckentsprechend waren, oder die Manipulationen gefahrbringend werden konnten (Ausziehen mit überhitztem Dampf), wird uns eine einfache Methode an die Hand gegeben, mittelst welcher mit der grössten Leichtigkeit die Hauptfarbstoffe des Krapp zum Theil in beinahe reinem Zustande zu erhalten sind. Durch Behandeln mit schwefligsäurehaltigem Wasser gehen bei gewöhnlicher Temperatur die farbstoffliefernden, in der Wurzel enthaltenen Substanzen in Lösung; bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei gelindem Erwärmen erfolgt Zersetzung der Glucoside, zunächst scheidet sich Purpurin beinahe chemisch rein ab, bei längerem Kochen wird das Alizarin secernirt.

Kopp macht ferner Angaben über die Darstellung des Indigotins aus Indigo mit überhitztem Wasserdampf; er publicirt eine Abhandlung über die Farbstoffe, welche in den Gelbbeeren, Quercitronrinde u. s. w. enthalten sind und berichtet über den Farbstoff der schwarzen Malve und dessen Anwendung in der Färberei.

Und nun zu seinen Leistungen im weiten Gebiet der künstlichen Farbstoffe! Auf eine Arbeit über das Murexid und seine Anwendung in der Färberei folgen im *Moniteur scientifique* des Dr. Quevenille, dessen fleissiger Mitarbeiter Kopp bis zu seinem Tode gewesen, eine Reihe von Abhandlungen, in welchen nicht nur eine Zusammenstellung aller künstlichen, aus dem Theer bereiteten Farbstoffe und der Arbeiten, welche über diesen Gegenstand erschienen, enthalten ist, sondern es finden sich dort viele neue eigene Untersuchungen.

Durch fortwährendes Experimentiren war er in den Stand gesetzt, neue oder verbesserte Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen anzugeben; er hat auch zuerst auf die Bildung violetter Farbstoffe aus dem Rosanilin aufmerksam gemacht.

Seine ersten Ansichten über die Constitution des Rosanilins und seiner Derivate waren nach den brillanten Untersuchungen von A. W. Hofmann zu modificiren; immerhin aber bilden seine un-

faugreichen Arbeiten auf diesem Gebiet einen wesentlichen Beitrag zur Geschichte dieser interessanten Verbindungen. Wichtig ist seine letzte Hauptarbeit über Farbstoffe, welche als 3. Lieferung vom 5. Bande des grossen Handbuches der chemischen Technologie von P. Bolley unter dem Titel „Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe“ in die Oeffentlichkeit gelangte und das von Gauthier (mit den beiden ersten von P. Bolley verfassten Lieferungen) als „Traité des matières colorantes“ ins Französische übersetzt wurde.

Verschiedene grössere Arbeiten über Anwendung der Milchsäure und ihrer Salze, der Arsensäure, der Phosphorsäure, sowie einiger Beizen (unterschwefligsaure statt essigsäure Salze) in der Färberei und Druckerei sind für diese Industriezweige von nicht zu unterschätzendem Werthe.

Es würde zu weit führen, wollten wir alle seine Arbeiten hier besprechen. Ausser verschiedenen Publikationen über „Bereitung des Nitroglycerins“, „Ununterbrochene Darstellung des Leuchtgases“, „Die Entstehung der künstlichen Alkaloïde“, Gewinnung des Jodes, des Phosphors u. s. w. u. s. w. haben noch eine Reihe von grösseren und kleineren Arbeiten sein Laboratorium verlassen.

Nicht zu verwundern ist, dass Kopp bei seiner vielseitigen und reichen Erfahrung uns auch als Mitarbeiter verschiedener grösserer, ausgezeichnete Werke entgegentritt. Das Werk über organische Chemie von Gerhardt, das Dictionnaire de chimie industrielle von Girard und Barresville und das grosse Dictionnaire de chimie pure et appliquée de A. Wurtz verdanken eine Anzahl vortrefflicher Artikel der kundigen Feder Kopp's.

An der Weltausstellung in Wien vom Jahre 1873 nahm Kopp als Abgeordneter der Schweiz (Jurymitglied der Gruppe III) und als Präsident der schweizerischen additionellen Ausstellung lebhaften Antheil. Die Eidgenossenschaft hat seinen „Bericht über Gruppe III Chemische Industrie u. s. w.“ veröffentlichen lassen.

Sein letztes Werk, erst kürzlich vollständig erschienen, ist die 4. Auflage von P. Bolley's Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen.

Neben seiner literarischen Thätigkeit, neben seiner eben so anstrengenden als fruchtbringenden Wirksamkeit als Lehrer am eidgenössischen Polytechnikum, hat Kopp nie aufgehört, sich in jeder Beziehung der Industrie nützlich zu machen. Von Nah und Fern ward sein Rath, sein Beistand begehrt. Und wie er überall das Richtige zu treffen wusste, wie uneigennützig und zuvorkommend er immer helfend entgegentrat, das können alle diejenigen erzählen, welche mit ihm in Berührung kamen.

Und war er als Gelehrter eine seltene Erscheinung, insofern Vielseitigkeit und Gründlichkeit sich stets paarten, so zeichnet den Mann von hohem Wissen ein schlichtes Wesen und liebenswürdige Bescheidenheit aus. Diese beinahe übermässige Bescheidenheit liessen ihn auch selten von öffentlichen Auszeichnungen sprechen. Er war Ehrenprofessor der Akademie in Lausanne, Ehrenmitglied einer Anzahl wissenschaftlicher Vereine u. s. w. und erhielt die Auszeichnungen, von denen wir an anderen Orten bereits gesprochen.

Seine Familie verliert in ihm einen guten Vater, einen zärtlichen Gatten, seine Freunde einen gemüthlichen, anregenden Gesellschafter, seine Schüler einen ausgezeichneten, schwer zu ersetzenden Lehrer, die Wissenschaft einen verdienstvollen Gelehrten, die Industrie einen originellen Erfinder.

Sein Name ist durch seine Werke verewigt; unauslöschlich bleibt er in der Wissenschaft; tief eingegraben ist er im Herzen Aller, die ihn kannten!

R. Gnehm.

Verzeichniss der hauptsächlichsten wissenschaftlichen Arbeiten von Emil Kopp.

- Ueber die Zersetzungsprodukte des Jodäthyls in der Hitze. (C. r. XVIII.)
 Ueber Schwefelchrom. (C. r. XVIII.)
 Ueber die Bestandtheile des Benzoescharzes. (C. r. XIX.)
 Untersuchungen über Zimmtsäure. (C. r. XXI.)
 Ueber den Tolubalsam. (C. r. XXIV.)
 Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften einiger Salze der Zimmtsäure und Nitrozimmtsäure. (C. r. LVI.)
 Ueber die billigste industrielle Darstellung der glasartigen Phosphorsäure. (C. r. XLIII.)
 Untersuchung des Saftes der gemeinen Rhabarber. (C. r. XLIII.)
 Theorie der Sodabereitung nach dem Leblanc'schen Process. (C. r. LXI.)
 Bereitung des Nitroglycerins in den Steingruben. (C. r. LXIII.)
 Ueber die Gewinnung des Jodes; über die Darstellung des Phosphors; über das Wasserglas und seine Anwendungen. (Moniteur scient. Band I.)
 Ueber das Murexid und seine Anwendung in der Färberei; über den Hopfen. (Monit. scient. Band II.)
 Ueber den Einfluss des Arsens auf den menschlichen Organismus; über die Anwendung der Arsensäure und der Phosphorsäure in der Türkischrothfärberei und in der Bereitung der Dampffarben. (Monit. scient. Band III.)
 Die Theerfarbstoffe. (Monit. scient. 1860, 1861 und 1862.)

- Fabrikation des schwefelsauren Natrons und der Salzsäure in England. (Monit. scient. 1866.)
- Benutzung der Abfälle von der Bereitung des Chlors und der künstlichen Soda herrührend. (Monit. scient. 1866 und 1868.)
- Entstehung der künstlichen Alkalofde. (Revue scient. XXII.)
- Constitution der Salze. (Revue scient. XXIV.)
- Ununterbrochene Darstellung des Leuchtgases. (Technologie XVIII.)
- Ueber die Anwendung der Milchsäure und der milchsäuren Salze in der Färberei. (Dingler-Journ. CXXXVII.)
- Neues Verfahren für die Bereitung von reiner Soda aus eisenhaltiger Rohsoda. Fabrikmässiges Verfahren zur Bereitung der Arsensäure. Untersuchungen über die krystallisirbaren wasserhaltigen Arsensäuren. (Annales de phys. et de chim. 1856.)
- Bereitung der künstlichen Soda. (Annales de phys. et de chim. 1866.)
- Ueber die unterschwefligsauren Salze des Aluminiums, des Eisens und des Chroms und ihre Verwerthung als Beizen. (Bul. de la soc. ind. de Mulhouse 1858.)
- Ueber die Darstellung des Antimonrothes aus unterschwefligsaurem Kalk und durch unterbrochenen Gebrauch der Mutterlaugen. (Bul. de la soc. ind. de Mulh. 1859.)
- Ueber den Elsässer Krapp und eine neue Methode der Darstellung seiner Farbstoffe. (Bul. de la soc. ind. de Mulh. 1861.)
- Ueber doppelt chromsaures Kali und Ammoniak. (Bul. de la soc. ind. de Mulh. 1863.)
- Verbesserungen in der Verarbeitung des Krapps und in der Fabrikation der Krappauszüge für die Druckerei. (Bul. de la soc. ind. de Mulh. 1867.)
- Ueber amerikanische Mineralöle. Ueber die Reinigung des Steinkohlencoaks. Ueber gerbsaures Rosanilin. (Repert. de chim. appl. 1862.)
- Ueber die Darstellung des Alizarins und des Indigotins durch überhitzten Wasserdampf. (Repert. de chim. appl. 1858.)
- Ueber die Darstellung der kaustischen Soda. (Repert. de chim. appl. 1860.)
- Ueber die gefärbten Derivate des Naphtalins. (Repert. de chim. appl. 1861.)
- Neues Verfahren zur Darstellung des gelben Alizarins. Ueber künstliche Farbstoffe. (Bul. de la soc. chimique 1864.)
- Ueber die Farbstoffe der Gelbbeeren. Ueber die Einwirkung des kohlensauren Natrons auf Schwefeleisen. (Bul. de la soc. chimique 1866.)
- Ueber den Farbstoff der schwarzen Malve. (Bul. de la soc. d'encouragement 1860.)

Als Brochüren und Werke sind erschienen:

- Sur les applications et la préparation simplifiée de la Nitroglycérine dans les carrières.
 Revue scientifique et industrielle.
 Examen des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille. I und II.
 Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen u. s. w. 4. Auflage. I und II.
 Wiener Weltausstellung 1873. Schweiz. Bericht über Gruppe III. Chemische Industrie.
 Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe (Handbuch der chemischen Technologie von Dr. P. A. Bolley u. s. w. Band V. Lief. III).

Heinrich Hlasiwetz.

Der Tod hat in den letzten Jahren unter den Chemikern Oesterreichs eine forchtbare Ernte gehalten. Nachdem 1870 Redtenbacher geschieden, folgten ihm seit 1874 in weniger denn Jahresfrist Rochleder, Gottlieb, Schrötter und endlich am 8. Oktober 1875 der bedeutendste von Allen, Hlasiwetz. Mögen die nachfolgenden Zeilen, von einem seiner ältesten Schüler, ein Blatt der Erinnerung sein auf dem Grabe des ausgezeichneten Mannes.

Heinrich (Hermann Christian) Hlasiwetz wurde geboren am 7. April 1825 zu Reichenberg in Böhmen als Sohn des dortigen Apothekers Philipp Hlasiwetz. Früh schon bekundete der aufgeweckte Knabe hervorragende Geistesgaben und sicher wurden dieselben auf's lebhafteste geweckt und gefördert durch die liebevolle, sorgfältige Erziehung, welche ihm seine treffliche Mutter und sein nicht bloß in den Naturwissenschaften, sondern auch in den anderen Gebieten menschlichen Wissens, namentlich den schönen Künsten hochgebildeter Vater angedeihen liess. Nach Vollendung der Normal-school, kam er 1835 nach Prag ans Gymnasium. Während er dort seinen obligaten Studien oblag, trat er auch als Zögling in die Musik-school von Procksch ein, welcher sein bedeutendes Talent für Musik sogleich erkannte und dessen Bemühungen in der Ausbildung dieser Anlage vom besten Erfolge gekrönt waren. Im Jahre 1839 kehrte er nach Hause zurück und begann seine Lehrzeit in der Apotheke seines Vaters. Während dieses 3 Jahre umfassenden Abschnittes hatte er reichlich Gelegenheit, sich eine Summe von practisch chemischen, botanischen und mineralogischen Kenntnissen zu erwerben, unterstützt durch die verständigen Anweisungen seines Vaters und dessen reichhaltige Sammlungen. Mit tüchtigem Wissen ausgerüstet

bezog er dann 1842 die Universität Jena um am dortigen pharmaceutischen Institute seine theoretischen Studien zu beginnen. Emsig und mit eisernem Fleisse arbeitete er nun dort und legte die Grundlage zu seinem späteren so umfangreichen Wissen. Schleiden, Döbereiner, Wackenroder waren seine hauptsächlichsten Lehrer, und wenn er auch mit voller Hingabe das Studium der Chemie betrieb, so cultivirte er doch nebenher Botanik in hohem Grade und besonders die hochinteressanten Vorträge von Schleiden waren es, welche den jungen Mann durch einige Zeit in's Schwanken brachten, welchem Fache er sich für alle Zeit zuwenden solle. Fast trug die Botanik in der so fesselnden und geistreichen Art wie Schleiden sie aufzufassen wusste den Sieg davon, doch mögen seine gründlicheren Vorstudien, so wie das weite unübersehbare Feld, das in den letzten Jahren der Chemie, namentlich der organischen erschlossen wurde, schliesslich doch dazu beigetragen haben, ihn unserer Wissenschaft zu erhalten. Vor allem aber und dies war der bedeutendste Einfluss der Jenenser Schule, reifte in ihm der Entschluss dem Apothekerstande valet zu sagen und sich ganz der Wissenschaft in die Arme zu werfen. Und wie konnte dies auch anders sein bei dem hochfliegenden, seiner Kraft sich bewussten Geiste, der die Lust, welche wissenschaftliches Arbeiten und Forschen gewährt, erst gekostet hatte und nun verurtheilt sein sollte in ermüdender und eintöniger Praxis, ohne Aussicht dem Drange des Weiterstrebens gerecht werden zu können, sein künftiges Leben zu verbringen, dessen Schattenseiten er wohl schon während seiner dreijährigen Praxis zur Genüge kennen gelernt hatte.

Mit den vorzüglichsten Zeugnissen über seine Befähigung, seinen Eifer und Fleiss und seine Verwendung kehrte er 1843 nach Reichenberg zurück um sofort seinem Vater die bestimmteste Erklärung zu geben, dass er nie und nimmer in seine Fusstapfen treten werde. Dieser, der in seinem heranwachsenden, intelligenten Sobne eine kräftige Stütze im Geschäfte und einen Erben der Firma sich heranzubilden gedacht hatte, von dem er die grössten Hoffnungen für die Zukunft derselben hegen mochte, war anfangs auf's unangenehmste überrascht und wenn er auch mit Stolz auf die bisherigen Leistungen seines Sohnes blicken musste, so konnte er sich doch nur langsam und widerstrebend mit dem Gedanken vertraut machen, seinen Lieblingswunsch gerade zu einer Zeit, da er ihn der Erfüllung nahe glaubte, für immer aufzugeben. Endlich gab er dem Bitten und Drängen des Sohnes nach, stellte aber an ihn die Bedingung, dass er vorerst seine pharmaceutischen Studien vollständig beendigen müsse.

Wir finden Hlasiwetz daher von 1843—1846 wieder als praktischen Apotheker in Brünn, Wien und Reichenberg thätig. Im Jahre 1846 kam er abermals nach Wien, um seine chemischen Studien am

Polytechnicum unter Schrötter fortzusetzen und im nächsten Jahre finden wir ihn wieder in Prag, wo er an der Universität in Redtenbachers Laboratorium eine unermüdete Thätigkeit entwickelte. 1848 endlich erhielt er das Diplom eines Mag. Pharm. Während dieser Jahre setzte er auch privatim seine philosoph. Studien fort und auf Grund derselben und der abgelegten strengen Prüfungen wurde er am 16. April 1849 zum Dr. der Chemie promovirt. Während dieser Zeit und auch später noch, während seines ganzen Pragaufenthaltes bestand seine vornehmlichste Erholung in der Musik, die er leidenschaftlich liebte, für die er so grosses Talent besass und in der er sich immer mehr und mehr vervollkommnete. Auch an seiner anderweitigen Ausbildung arbeitete er rüstig weiter und legte so den Grund zu seinem umfassenden Wissen, das ihm später im Vereine mit seiner glänzenden Begabung, einen so weiten Kreis erschloss, den er vollkommen beherrschte. Namentlich trieb er cultur- und kunsthistorische Studien. Seinen vorzüglichsten Umgang hatte er mit ihm eng befreundeten Studiengenossen Hans Czermak (Physiolog), Streicher (Linguist), Springer (Kunsthistoriker). Aber auch in verschiedenen Familien wurde er bald vermöge seiner geselligen Anlagen, seines Musiktalentes, seines liebenswürdigen, urbanen Wesen und edlen Charakters, ein gerne gesehener Gast. Besonders häufig verkehrte er in den Familien der Professoren Rochleder und Curtius. Namentlich Frau Prof. Curtius, eine edle, hochbegabte, feingebildete und geistreiche Frau, war es, die einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung seines Wesens, seiner ganzen Richtung hatte. Selbst ein bedeutendes Musik-Talent, ermunterte und unterstützte sie Hlasiwetz in dieser Richtung in jeder Weise und die ersten Proben seiner musikalisch-schöpferischen Thätigkeit, mehrere Lieder und andere kleinere Compositionen wurden zuerst in ihrem Hause einem gewählten Kreise vorgeführt.

Fast gleichzeitig mit der Erwerbung des Doctorgrades erhielt er auch die Stelle eines Assistenten in Rochleder's Laboratorium, der einige Zeit früher als Nachfolger Redtenbacher's von Lemberg nach Prag berufen worden war. Aus dieser Zeit datirt auch seine intime Freundschaft mit letzterem, die der Professor mit seinem kaum ein paar Jahre jüngeren Assistenten schloss, oder besser gesagt, die zwei tüchtigen, strebsamen, für ihr Fach begeisterten und demselben Ziel zustrebenden Männer für das Leben vereinte.

In diesem Jahre publicirte er seine Erstlingsarbeit über das Asafoetida-Oel, in welcher er die Formel des genannten Körpers aufstellt, seine Platin- und Quecksilber-Verbindungen beschreibt, die Einwirkung von Chlor und Salzsäure untersucht, die Bildung eines flüssigen, rosmarinähnlich riechenden Oels bei Behandlung desselben mit Aetzkali, Natronkalk oder Bleioxyd bespricht, endlich der Umänderung durch

festes Aetznatron, wobei ein schwefelärmeres Oel entsteht, gedenkt, sowie der Einwirkung von Salpetersäure und Chromsäure Erwähnung thut, welche neben harziger Substanz, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure liefern.

Wenn auch diese Arbeit, namentlich nach heutigen Begriffen, das gesteckte Ziel nicht vollständig erreichte, so konnte man doch daraus den erfahrenen, denkenden Chemiker erkennen, der mit bewundernswerther Ausdauer, mit grossem Geschicke, und mit Heranziehung der mannigfachsten Methoden seine nur zu leicht den Händen entschwindende, oft kaum fassbare Aufgabe zu bewältigen strebte.

Im nächsten Jahre publicirt er eine Arbeit über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, beschreibt den dabei entstehenden krystallinischen Körper und seine Platin- und Quecksilberverbindung und findet endlich als Produkt der Einwirkung von Kalihydrat Mesityloxyd.

In einer Abhandlung über Cinchonin findet er, dass neben einem basischen Harze im künstlichen Cinchonin eine Modification des Chinins (β -Chinin) enthalten sei, das er Cinchonin nennt (jetzt Cinchonidin), beschreibt die Trennung beider, bestätigt die Formel des Cinchonins und beschreibt auch ein Platindoppelsalz.

Er berichtet ferner über die Oxydation des Senföls mit Chromsäure, wobei er Essigsäure neben wenig Propionsäure und mit Salpetersäure, wobei er Ameisensäure und Oxalsäure erhält. Dieselben Produkte werden auch aus dem Knoblauchöl erhalten.

Mit Rochleder zusammen veröffentlicht er eine Untersuchung über die Wurzel von *Chiococca racemosa* (Fam. *Rubiaceae*). Die Verfasser finden, dass die eigenthümlichen Bestandtheile besonders in der Wurzelrinde vorkommen, und zwar Kaffeegerbsäure und Caincasäure, welche durch neutrales und basisch essigsaures Blei getrennt werden. Die beiden Säuren werden beschrieben, analysirt und ihre Formeln mitgetheilt. Ferner constatiren sie, dass Caincasäure sich durch Säuren und Alkalien spalten lasse in Zucker und eine neue Säure, Chiococcasäure.

Eine Arbeit über Theobromin ergibt das Resultat, dass dasselbe durch Oxydationsmittel in gleicher Weise wie Caffein verändert werde, und dass die Einwirkung von Chlor, das Chlorid einer Base liefert, die nach Analyse des Platindoppelsalzes nichts anderes als Methylochin ist.

Im Jahre 1851 führt er eine Untersuchung über die Bestandtheile der Rinde von *China nova* aus. Er beschreibt die Trennung der darin enthaltenen Bestandtheile: Chinovagerbsäure, Chinovarot, Chinovasäure, Chinasäure und Gummi und bringt neue Daten über die Eigenschaften und Zusammensetzung der drei erstgenannten Körper.

Mit Rochleder zusammen führt er eine Untersuchung aus über

die Blüten-Knospen von *Capparis spinosa*. Sie finden in dem mit siedendem Wasser bereiteten Auszuge ausser Spuren eines knoblauchartig riechenden Körpers, etwas Harz und Pectinsubstanz, Rutinsäure.

Inzwischen hat Hlasiwetz auch die Bedingungen erfüllt, um sich als Docent habilitiren zu können, aber dieses Vorhaben kommt nicht zur Ausführung, weil er, dessen Talent, Kenntnisse, Geschicklichkeit und Fleiss schon in weiteren Kreisen bekannt geworden vom Ministerium für eine neu zu creirende Professur in Innsbruck ausersehen war und in der That auch am 1. Dec. 1851, einstweilen als Extraordinarius, für die Kanzel ernannt wurde.

Hiermit war sein Leben in eine neue bedeutungsvolle Phase getreten. Aus einer angenehmen, in bestimmten, vorgezeichneten Kreisen sich bewegenden Bahn, der freilich die Selbständigkeit mangelte, wurde er plötzlich in neue Verhältnisse gesetzt, die nicht nur eine vollkommene Selbständigkeit in jeder Richtung, sondern überdies ein organisatorisches Talent verlangte, von dem er noch keine Proben abgelegt hatte, und das umsomehr sich zeigen musste, als nur einigermaßen günstige Bedingungen für dasselbe durchaus nicht vorhanden waren. Er hatte dort kein Laboratorium, keine Bibliothek, keine Assistenten, keine Schüler, keine Freunde und keine oder doch nur sehr beschränkte Geldmittel zur Verfügung. Man wird zugeben müssen, dass diese Verhältnisse nicht erfreulicher Natur waren, und dass ein weniger energischer, weniger von der Wichtigkeit seiner Aufgabe durchdrungener, weniger opferfreudiger Mann wohl sicher an diesen Aufgaben erlahmt wäre. Nicht so Hlasiwetz! Mit eiserner Consequenz ging er an seine Arbeit und nach zwei Jahren rastlosen Mühens stand an der Stelle eines ehemaligen Glashauses im botanischen Garten zu Innsbruck ein bescheidenes aber für die nothwendigsten Bedürfnisse eingerichtetes Laboratorium, eine mässige Dotation ermöglichte das Arbeiten, es fanden sich Schüler, welche sich der bisher in Innsbruck kaum nebenbei vorgetragenen Disciplin mit Eifer und Freudigkeit in die Arme warfen, das pharmaceutische Studium wurde eröffnet und bald hatte sich der energische Mann, unter dessen Händen man das neue Institut heranwachsen sah, dessen ganzes Wesen Achtung und Sympathie einflösste, auch Freunde erworben, zunächst unter seinen Collegen, dann aber bald auch in immer weiteren Kreisen. Freilich waren es bittere Tage, die er da Anfangs allein und ohne die Berahmung treue Freunde in seiner Nähe zu besitzen in fortwährenden Kämpfen und Stürmen durchleben musste und oft sehnte er sich zurück in die geordneten Verhältnisse, die sicheren Existenzbedingungen seiner früheren Stelle. Aber das ging vorüber! Und einmal im Geleise begann er jene fruchtbare Thätigkeit, welche trotz der bescheidenen Mittel das Innsbrucker Laboratorium bald zu einer im In- und

Auslande hochgeachteten Anstalt erhob. Die Schüler mehrten sich, schon konnte er solche zu seinen Assistenten wählen und bald auch wurde ein chem. Staatsstipendium für das Laboratorium gestiftet.

Im Jahre 1854 nimmt er seine wissenschaftlichen Arbeiten wieder auf. Ihre Richtung ist, besonders durch den Einfluss Rochleders bestimmt, eine vorzugsweise chemisch physiologische aber, namentlich später, geläutert und vervollkommt durch klarere Einsicht in die Verhältnisse, durch Erweiterung und Präcision des Gesichtskreises und vielfältig durch genialere Auffassung. Wohl zeigt sich seine Vielseitigkeit auch in Arbeiten anderer Art, aber nie verläugnet er seine eigentlichen Ziele, stets kehrt er wieder mit Vorliebe zu denselben zurück. Eine Anerkennung wurde ihm schon während der erwähnten Sturmperiode zu Theil, indem er durch einstimmigen Antrag der Fakultät 1853 zum Ordinarius ernannt wurde. Seine Erholung bildete wieder die Musik, die Vertiefung in philosophische Studien, der Umgang mit wenigen Freunden und mehrfache Reisen durch Tirol und die Schweiz, während welcher sein für alles Schöne, Grosse und Erhabene empfänglicher Geist sich erfrischte und stählte und tüchtig wurde zur Ertragung neuer Mühe und Arbeit. Hlasiwetz ist viel und gerne gereist, fast jedes Jahr, mit Ausnahme der allerletzten, pflegte er in den Ferien sich zuerst einige Zeit zurückzuziehen in eine wohlthuende Stille und mit einigen Freunden die Reize des herrlichen Achensees zu genießen, dann aber drängte es ihn fort hinaus in die Welt. Tirol und die wundervollen Schönheiten dieses Landes hat er besser gekannt, als mancher Eingeborene und der Schreiber dieser Zeilen erinnert sich noch oft mit wahren Vergnügen an einzelne grössere und kleinere Ausflüge, die zusammen unternommen wurden, die er als rüstiger Fussgänger und Bergsteiger mit Ausdauer bewältigte und an die anregenden, heiteren Stunden nach vollbrachtem Tageswerke. Aber auch weiter drängte sein strebender wissbegieriger Geist und die eigenthümlichen Reize ferner, dem gewöhnlichen Touristenbesuche entrückter Länder, zogen ihn mächtig an; so hat er Spanien, Schottland, Schweden und Norwegen besucht und überall eine Fülle der anregendsten, interessantesten Erinnerungen mitgebracht. Aber nicht die Natur allein, auch Wissenschaft und Kunst zogen ihn in die Ferne. Deutschland, Italien, Frankreich, England, Belgien waren häufige Reiseziele. Mit grossem Fleisse studirte er überall die verschiedenen Einrichtungen, Sammlungen, wissenschaftlichen Anstalten, industriellen Etablissements, seine Kenntnisse erweiternd, zahlreiche Bekanntschaften anknüpfend und Verbindungen herstellend, die dem lebenswürdigen Manne gerne und entgegenkommend gewährt wurden. Besonders zog es ihn nach Italien, an dessen reichen Kunstschatzen er sich erlabte, die er mit feinem Verständnisse genoss und an denen er sich fort und fort weiter bildete.

Was seine Publicationen betrifft, so fällt in das Jahr 1854 eine kurze Notiz über Photographie, ein Verfahren unbrauchbare negative Bilder zu verbessern und eine Abhandlung über Robiniasäure, worin er zeigt, dass die genannte Säure nicht bestehe, sondern der für das Ammonsalz derselben gehaltene Körper aus der Wurzel der gemeinen Akazie nichts anderes als Asparagin sei.

1855 zeigte er, dass das Quercitrin mit der schon früher in den Kappern gefundenen Rutinsäure identisch ist und dass man aus beiden dieselben Körper und in denselben Mengen als Zersetzungsprodukte erhalte: Zucker und Quercetin. In einer Abhandlung über das Phloretin legt er die Studien über die Zersetzungsprodukte dieses Körpers durch ätzende Alkalien dar und findet, dass sich dasselbe bei dieser Behandlung spalte in zwei neue Substanzen: Phloretinsäure und Phloroglucin, die er genau beschreibt und für die er Formeln aufstellt. Er hebt ferner die Aehnlichkeit des Phloretins mit gewissen Flechtensubstanzen hervor. Diese wichtige Arbeit wurde die Grundlage für viele spätere Untersuchungen. Er studirt ferner die Bestandtheile der Wurzel von *Ononis spinosa*. Neben den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen ist darin das schon von Reinsch entdeckte Ononin und Citronensäure enthalten. Erstere wird rein dargestellt und genau untersucht. Es spaltet sich mit Barythydrat erhitzt in Ameisensäure und Onospin, dieses letztere wieder bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Ononetin. Daneben findet er in der Wurzel noch einen indifferenten Stoff, das Onocerin.

In einer Notiz beschreibt er Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des aus den Blättern der Bärentraube zu erhaltenden Ursons.

In diesem Jahre hat er als ehrende Auszeichnung eine Berufung nach Greifswalde zu verzeichnen, die er aber mit Rücksicht auf seine neue Schöpfung, die sich des besten Gedeihens erfreut und der er seine ganze Kraft widmen wollte und auf seine Schüler, die ihn als Freund und Lehrer schätzten und ehrten, wohl auch mit Rücksicht auf seinen Vater, der den Sohn nicht so weit ziehen lassen wollte, dankend ablehnte.

Im nächsten Jahre stellt er Untersuchungen an über die Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft. Da er mit der Brunner'schen Methode keine genauen Resultate erhält, so versucht er eine neue Methode anzuwenden, die ihn aber auch nicht befriedigt. Erst später wird diese Frage durch eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Gilm erledigt.

Er berichtet ferner über Mesitylschwefelsäure, die als hauptsächlichstes Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure oder Vitriolöl auf Aceton entsteht und für die er den von Kane schon gewählten Namen beibehält.

Ferner beschreibt er zahlreiche bisher nicht dargestellte Verbindungen von Harnstoff mit verschiedenen organischen Säuren.

Er construirt weiter einen Apparat zur Darstellung von Aschen für die Analyse derselben, der im wesentlichen aus einem pfeifenartigen Gefässe aus Porzellan besteht, durch das mittelst eines grossen Aspirators ein constanter Luftstrom gesaugt wird und weiters einen Apparat zum Transportiren und Ueberfüllen gemessener Gasvolumina.

Endlich analysirt er den Sauerbrunnen und die Schwefelquelle des bekannten tirolischen Badeortes Obeladis.

Die Universität Greifswald zeichnet ihn in diesem Jahre wieder aus durch Verleihung des Diploms als Dr. Med. honoris causa.

In den Ferien besucht er die Pariser Weltausstellung.

Die nun folgenden Jahre seines Innsbrucker Aufenthalts sind ausserordentlich fruchtbar an Publikationen, an neuen wichtigen Entdeckungen. Eine Anzahl von ihm herangebildeter Schüler unterstützt ihn kräftig in seinen Arbeiten und beweist auf das Schlagendste seine eminente Fähigkeit als Lehrer. Er hat ihre Ausbildung mit Mühe und Sorgfalt geleitet, er unterrichtet sie selbst am Arbeitstische, spornt sie zur Thätigkeit an, bespricht mit ihnen ihre analytischen Arbeiten und weiter auch die Probleme, bei denen sie ihn unterstützen oder selbstständig arbeiten sollen, er ist streng und gewissenhaft in seinen Anforderungen, verlangt volle Hingebung an den Gegenstand, ist aber jeden Augenblick bereit, mit Rath und That zu helfen. So sammelt er eine Schule um sich, die mit ihm dem gleichen Ziele mit wissenschaftlichem Ernste und Bewusstsein ihrer Aufgabe zutreibt. Ich nenne aus dieser Zeit die Namen Buckeisen, von Gilu, Nachbauer, Barth, Pfandler, Müssner, Graf Grabowski, Rembold, Malin.

Zunächst nimmt er die Arbeit über die Phloretinsäure wieder auf. Er corrigirt seine frühere Formel des Phloretins, untersucht die Phloretinsäure ausführlich und bestimmt sie als Homologe der Salicylsäure, untersucht mehrere Salze Aether, eine Dinitro- und Dibromphloretinsäure, eine Phloretylaminsäure und das Produkt der trockenen Destillation mit Kalk (Phlorol), das er als Homologes des Phenols betrachtet.

Er weist auf Grund neuer Untersuchungen über die Achilleasäure die Identität derselben mit Aconitsäure nach.

Er untersucht theilweise mit Buckeisen Zersetzungsweisen von Körpern aus der Harnsäuregruppe, namentlich die Einwirkung von Wasser bei hohem Drucke und hoher Temperatur. Von den mitgetheilten Resultaten muss er allerdings eines, die Mycomelinsäure betreffend, später corrigiren.

Neben kleineren Arbeiten über Jodoform und der Analyse des Mineralwassers „del Franco“ zu Recoaro (bei Vicenza), beginnt er

eine ausführliche Untersuchung über das Buchentheerkreosot (mit Barth) und in Verbindung damit über die Destillationsprodukte des Guajakharzes, von denen er mit richtigem Blicke erkannt hatte, dass sie mit den Bestandtheilen des Kreosots im nächsten Zusammenhange stehen. In der That fand sich das Kreosot, der Hauptbestandtheil des Buchentheerkreosots auch unter den Körpern aus Guajak neben Guajakol, dem nächst niedrigeren Homologen.

Beide Körper werden genau beschrieben, zahlreiche Verbindungen davon dargestellt und analysirt und so ein bedeutender Schritt vorwärts gethan in der Erkenntniss derselben. Er erwähnt ferner das Guajols und Pyroguajacin, die von Gilm und Nachbaur näher studirt werden.

Bald darauf entdeckt er eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenyl- (Picria-) säure, indem durch Einwirkung von Cyankalium, daraus die Kaliverbindung einer Säure entsteht, die die allergrösste Aehnlichkeit mit der Purpursäure hat. Sämmtliche aus dem Kalisalze durch Wechsellösung dargestellten anderen Salze sind den entsprechenden der Purpursäure täuschend ähnlich, das Ammonsalz der neuen Säure speciell unterscheidet sich in nichts von dem Murexid, als durch das Unvermögen dauernd schön zu färben. Sie theilt mit der Purpursäure die Eigenschaft sich aus ihren Salzen nicht isoliren zu lassen. Sie enthält den Namen Isopurpursäure und ihre Formel wird durch spätere Analysen sowie durch Arbeiten, welche die Reaction verallgemeinern, bekräftigt.

Von nun an sind es hauptsächlich Glucoside und Harze, die ihn interessiren.

Vom Quercetin war früher schon gezeigt worden, dass es sich spalten lasse in Zucker und Quercetin, jetzt findet er, dass letzteres in Quercetinsäure und Phloroglucin zerfalle, wenn man es mit Kalihydrat erhitzt. Die Quercetinsäure wird genauer beschrieben und Formeln für dieselbe, für Quercetin und Quercitrin aufgestellt. Er erwähnt ferner das häufige Vorkommen des letzteren Körpers und neigt zu der Ansicht, dass die etwas abweichenden Zahlen, die bei der Analyse verschiedener Präparate gefunden wurden, in Uebereinstimmung mit dem bei der Zersetzung durch Säuren nicht ganz gleich gefundenen Procentgehalt an Zucker die Annahme rechtfertige, dass es verschiedene Quercitrine mit mehr oder weniger Zucker oder verschiedene Zuckerarten gebe, die etwa wie neutrale und saure Aether aufzufassen seien. Zum Schlusse macht er Bemerkungen über Quercitrin als Blüthenfarbstoff und darauf aufmerksam, dass nach den Reactionen, welche dieser Körper oder seine Zersetzungsprodukte zeigen, eine Erklärung vieler Farbenveränderungen in den Blüthen gegeben werden kann.

In einer Arbeit über Chiovin führt er aus, dass dieser Körper

auch ein Glucosid und spaltbar sei in Zucker und Chinovasäure und gibt für diese neue Verbindung die Formel, so wie er sie selbst und verschiedene Salze davon genau untersucht.

Mit Pfaundler zusammen studirt er das Phloroglucin und die Verfasser beschreiben Nitro-, Acetyl-, Benzoyl-Phloroglucin, sodann das Phloramin und knüpfen daran einige theoretische Betrachtungen.

Sie untersuchen ferner das Morin und die sogenannte Moringersäure, besonders letztere nennen sie, da sie durchaus keine sauren Eigenschaften zeigt, Maclurin (von *Maclura tinctoria* der Stamm-pflanze des Gelbholzes), zerlegen sie durch Alkalien in Phloroglucin und Protokatechusäure, Körper, deren weitere Untersuchungen sie sich vorbehalten und beschreiben weiter den Quercitrinzucker, den sie nach der Formel $C_6 H_{14} O_8$ zusammengesetzt finden und Isodulcit nennen.

In einer längeren Abhandlung verbreiten sie sich noch einmal über Morin, Maclurin und Quercitrin. Die sämtlichen Resultate dieser Versuchsreihe mitzuthellen, würde weit über die Grenzen dieser Blätter hinausreichen und es sei darum nur als wichtigstes Resultat hervorgehoben, dass das Morin, von dem zahlreiche salzartige Verbindungen untersucht werden am nächsten dem Phloroglucin steht, in welchen Körpern es beim Erhitzen mit Alkalien oder durch nascenten Wasserstoff übergeht. Bei der letzteren Behandlung entsteht Anfangs ein rother, mit dem Morin isomerer Körper das Isomorin.

Vom Maclurin, das wie schon erwähnt durch Alkalien in Phloroglucin und Protokatechusäure zerlegt wird, finden sie, dass es beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, Phloroglucin und einen neuen, seiner Farbenreaktionen wegen interessanten Körper, den sie Machromin nennen, erzeugt, während Wasserstoff aus Natriumamalgam neben Phloroglucin einen anderen, leicht zu charakterisirenden Körper entstehen lässt. Anknüpfend endlich an eine frühere Untersuchung des Quercitrins und Quercetins finden sie, dass das letztere nur unter bestimmten Bedingungen in der damals angeführten Weise in Phloroglucin und Quercotinsäure zerfalle, dass das Endprodukt der Einwirkung schmelzenden Kalis Phloroglucin und Protokatechusäure sei, dass unter Umständen intermediäre Körper gebildet werden, von denen sie besonders einen, die sogenannte Quercimerinsäure genau isolirt haben, welche beim Weiterschmelzen wie die Quercotinsäure auch, Protokatechusäure liefert. Daneben erhielten sie schon beim Auskühlen der angesäuerten Kalischmelze häufig Flocken, die von geringen Mengen unzersetzten Quercetins getrennt, aus Alkohol in Nadeln anschliessen. Die Formel dieses Körpers ist die des Datisacetins und seiner sonstigen Aehnlichkeit mit diesem Körper zu Folge, nennen sie denselben Paradatisacetin. Beim Weiterschmelzen mit Kali liefert er Phloroglucin. Bei der Behandlung von Quercetin mit Natriumamalgam erhalten sie Phloroglucin, einen Körper, der seiner Formel nach

als Alkohol der Protokatechusäure betrachtet werden kann und einen dritten nicht genau zu charakterisirenden Körper. Lässt man aber Natriumamalgam auf eine alkoholische, etwas mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Quercetins einwirken, so erhält man einen rothen Körper, den die Verfasser für identisch halten mit dem früher von Stein beschriebenen Paracarthamin. Die Verfasser schliessen ihre Abhandlung mit Betrachtungen über die möglichen Formeln des Quercitrins und Quercetins.

In Gemeinschaft mit Grabowski wird die Carminsäure untersucht. Es wird nachgewiesen, dass dieselbe ein Glucosid ist und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Zucker und Carminroth zerfällt. Letzteres wird beschrieben, analysirt und mehrere Verbindungen desselben dargestellt. Mit Kali geschmolzen giebt es Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und einen neuen Körper, das Coccinin.

Fast gleichzeitig mit den Arbeiten über die Glucoside beginnt er Untersuchungen über die Harze.

Ein vorläufiger Versuch lehrt ihn einen krystallisirbaren Bestandtheil des Guajakharzes kennen. In einer mit Gilb ausgeführten Arbeit beschreibt er nun die Darstellungsweise dieses, Guajakharzsäure genannten Körpers, seine, sowie die Eigenschaften mehrerer Salze. Beim langsamen Erhitzen liefert derselbe ein Gemenge von Guajakol und Pyrognajacin.

In einer vorläufigen Notiz berichtet er, dass er aus dieser Guajakharzsäure sowohl, wie auch aus dem gereinigten Harze selbst durch Schmelzen mit Kalihydrat einen neuen Körper erhalten habe.

Er setzt die Untersuchung in Gemeinschaft mit Barth fort. Die Verfasser finden als Hauptprodukt eine Säure, die identisch mit der aus Maclurin erhaltenen Protokatechusäure ist. Es wird diese Anschauung bekräftigt durch vergleichende Reactionen und die Analyse der freien Säure sowohl, wie einiger Salze. Daneben finden sie (namentlich wenn das Harz verschmolzen wird) einen zweiten, kaum krystallinischen Körper von interessanten Reactionen, aber in zu geringer Menge, um ihn genau charakterisiren zu können. Dieses bemerkenswerthe Resultat veranlasst sie, eine Reihe von Harzen einer ähnlichen Behandlung zu unterziehen, um dadurch die Kenntnisse über diese im Pflanzenreiche weitverbreitete und daher sicher wichtige und interessante Körpergruppe zu erweitern. Die Resultate werden in einer Reihe von Abhandlungen niedergelegt, die allerdings den so schwierig zu fassenden Gegenstand nicht vollständig erledigen, aber immerhin sehr bemerkenswerthe Thatsachen zu Tage fördern, welche künftigen Beobachtern als Basis für weitere Untersuchungen dienen können.

Abgesehen von solchen Harzen, welche schon als Glucoside erkannt waren, wie die Jalappenharze und das Scammonium, zeigte es

sich, dass die Harze sich vornehmlich in zwei Gruppen scheiden lassen, in solche, welche als Oxydations-Produkte von Terpenen oder ähnlichen ätherischen Oelen betrachtet werden können und solche, welche aus eingetrockneten Milchsaften, wahrscheinlich unter theilweiser Oxydation entstanden sind. Die Harze der ersteren Gruppe sind von Kali nur schwierig angreifbar, beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich fast die ganze Menge, die ursprünglich verwendet wurde, wieder aus und die etwaigen Oxydations-Produkte bieten nichts charakteristisches. Die Harze der letzteren Gruppe dagegen zeigen ein ganz abweichendes Verhalten. Neben niederen Säuren der Fettsäurereihe geben sie eine Unzahl sehr charakteristischer Körper aus der aromatischen Reihe und es gelingt zum Theile, die Substanzen zu isoliren oder wenigstens einige derselben wahrscheinlich zu machen, aus denen diese Produkte gebildet werden.

Die allgemeinen Operationen waren bei allen Harzen dieselben und verliefen auch unter denselben Erscheinungen. Reinigen der Rohsubstanz durch Lösen in Alkohol oder Alkalien (Trennung von Gummi u. s. w. und mechanischen Verunreinigungen) und fällen mit Wasser oder Salzsäure, schmelzen mit der circa 3fachen Kalimenge, bis das gewöhnlich auftretende starke Schäumen nachlässt, Lösen in Wasser, sättigen mit Schwefelsäure, filtriren und Ausschütteln mit Aether. Die ätherische Lösung, welche die gesuchten Substanzen enthält, wurde eingedampft und die verschiedenen Körper durch Umkrystallisiren, Füllen mit Bleizucker, Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln u. s. w. von einander getrennt. Gleich das erste Harz, das nach dem Guajak verarbeitet wurde, das Galbanum, lieferte einen der interessantesten Körper, der nachher noch unzählige Male Gegenstand der Untersuchung gewesen ist und heutzutage auch in der Farbentechnik eine nicht unwichtige Rolle spielt, das Resorcin. Es wird als Isomeres des Brenzkatechins und Hydrochinons und als Homologes des Orcins erkannt und wegen der Ähnlichkeit mit diesem und seiner Abstammung aus Harzen erhält es seinen Namen. Seine Eigenschaften so wie eine Bromverbindung werden beschrieben. Zugleich finden die Verfasser, dass es auch aus Ammoniakgummiharz entstehe. Der Reihe nach werden nun Benzoë, Drachenblut, Aloë, Asa foetida, Gumraigutt, Acaroidharz, Sagepenum, Opopanax in ähnlicher Weise behandelt. Als Zersetzungsprodukte werden erhalten: Resorcin, Brenzkatechin, Phloroglucin, Benzoesäure, Paraoxybenzoesäure, Protokatechinsäure, eine Doppelverbindung dieser beiden letzteren, dann Orcin, Isovitinsäure, Breuzweinsäure, endlich in sehr geringen Mengen einzelne, deshalb nicht genau zu untersuchende, wahrscheinlich auch der aromatischen Reihe angehörige Verbindungen. Die erstgenannten Körper werden natürlich nicht alle aus jedem Harze erhalten, aber sie zeigen mit Ausnahme der Breuzweinsäure eine gewisse Zusammen-

gehörigkeit, indem sie sich als ziemlich einfache Benzolderivate darstellen. Es gelingt ferner aus der Aloë die Paracoumarinsäure, aus der *Aca foetida* die Ferulasäure zu isoliren, welche in den betreffenden Harzen gewissermassen präformirt erscheinen und von denen die eine in glatter Reaction Essigsäure und Paraoxybenzoesäure, die andere Essigsäure und Protokatechusäure liefert. War nun so die Entstehung zweier Produkte aus einzelnen Bestandtheilen der Harze erklärt, so konnte man für das Resorcin das aus Umbelliferonharzen durch trockene Destillation zu erhaltende Umbelliferon und für das Phloroglucin und die Protokatechusäure eine der in den früheren Abhandlungen erwähnten Muttersubstanzen annehmen, während Bronskatechin leicht aus Protokatechusäure entsteht. So waren wenigstens Anhaltspunkte für die in den Harzen enthaltenen Muttersubstanzen einiger dieser Körper gegeben.

Damit im Zusammenhange standen Versuche über künstliche Harzbildung, die zum Theil mit Graf Grabowski ausgeführt wurden. So konnte durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Bittermandelöl ein Harz erhalten werden, das dem natürlichen Benzoharze sehr nahe stand und beim Schmelzen mit Kali reichlich Benzoesäure und Paraoxybenzoesäure lieferte, während durch dieselbe Behandlungsweise aus Eugenöl ein harzartiger Körper entstand, der beim Verschmelzen Protokatechusäure und Essigsäure gab, welche beiden allerdings auch aus reinem Eugenol erhalten werden. Andererseits entstanden durch Behandlung von ätherischen Oelen (Terpentinöl, Wachholder- und Lavendelöl, sowie von Campher) mit alkoholischer Kalilösung beim Erhitzen im Kolben oder im zugeschmolzenen Rohre harzartige Substanzen, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften den natürlichen Terpenharzen sehr nahe stehen und wie diese von schmelzendem Aetkali kaum angegriffen werden.

In theilweisem Zusammenhange mit den vorstehenden Untersuchungen zeigt er, dass das Scoparin beim Erhitzen mit Kali Protokatechusäure und Phloroglucin erzeuge, so wie in Gemeinschaft mit Gilin, dass man bei gleicher Behandlung des Berberins zwei Substanzen erhalte, von denen die eine mit ähnlichen Eigenschaften ausgestattet wie die Protokatechusäure, mit dieser, die andere aber mit der Opiansäure homolog sei; mit Malin endlich, dass das Catechu, das Katechin und das Kino, Protokatechusäure und Phloroglucin entstehen lassen.

Um diese grösseren zusammenhängenden Arbeiten unter Einem zu schildern, war es nöthig, etwas voranzueilen, und deshalb sei jetzt noch einiger Untersuchungen gedacht, welche theilweise vor, theilweise während der Zeit, die vorzugsweise den Glucosiden und Harzen gewidmet war, ausgeführt wurden.

In Gemeinschaft mit Barth untersucht er die Eigenschaften und

Zusammensetzung einer neuen krystallisirten Säure, die durch Einwirkung von Brom auf Milchzucker in wässriger Lösung und nachheriges Behandeln des gebromten Produktes mit Silberoxyd entsteht und von deren Existenz er in einer Notiz Mittheilung gemacht hat. Dieselbe ist isomer der Diglycoläthylensäure von Wurtz. Es wird ihre Entstehungsgleichung erörtert und darauf hingewiesen, dass das ursprüngliche, allerdings nicht isolirbare Bromprodukt, ein Additionsprodukt sei. Zahlreiche Analysen der freien Säure und ihrer Salze bestätigen die Formel. Auch aus arabischem Gummi kann dieselbe erhalten werden.

Er beschreibt ferner die Darstellungsweise einiger schön krystallisirender Verbindungen von Xanthinsäure mit schweren Metallen.

Mit Gilm giebt er Nachricht von einer neuer Basis, die man durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Berberin erhält und die die Verfasser Hydroberberin nennen. Ihre Formel wird genau bestimmt und von derselben ausgehend auch die frühere des Berberins corrigirt, das sich vollkommen in die neue Formel einfügt. Das Hydroberberin enthält 4 Wasserstoffe mehr als das Berberin und lässt sich durch vorsichtige Oxydation wieder in dieses zurückverwandeln. Zahlreiche Salze der neuen Basis werden überdies untersucht.

Ferner zeigt er mit Grabowski, dass Harnstoff mit Oxaläther in zugeschmolzenen Röhren glatt sich umsetze in Oxamid, allophan-saures Aethyl und Alkohol.

Endlich zeigt er, dass das Phloroglucin mit Jod- und Chlor-Wasserstoff in zugeschmolzenen Röhren behandelt, unter Wasseraustritt eine Art Aether (Anhydrid) bildet aber kein Reduktionsprodukt. Daneben beschreibt er eine krystallisirte Verbindung des Phloroglucins mit schwefelsaurem Chinin.

Die Untersuchungen über die Glucoside, Harze und verwandte Körper führen ihn dazu noch eine Klasse von Verbindungen, die sogenannten Gerbsäuren in den Kreis derselben zu ziehen. Er beginnt mit der Untersuchung der Kaffeegerbsäure.

Zunächst findet er, dass dieselbe durch Kochen mit mässig starker Kalilauge gespalten werden kann in einen zuckerartigen Körper und in eine neue Säure, die er Kaffeesäure nennt, die genau untersucht wird und sich als ein wasserstoffärmeres Benzolderivat auffassen lässt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man daraus Protocatechusäure und Essigsäure. Die Kaffeegerbsäure ist demnach ein wahres Glucosid.

In einer anderen Abhandlung beschreibt er die durch Wasserstoff-addition auf Kaffeesäure, so wie auf die ähnlich constituirte Paracumarsäure entstehenden gesättigten Verbindungen die Hydrokaffee- und Hydroparacumarsäure, welche je zwei Wasserstoffe mehr enthalten, als die ursprünglichen Körper.

Mit Malin untersucht er die Bestandtheile des Thees und findet darin Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure und nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker, daneben aber auch eine nicht unbeträchtliche Menge Quercetin.

Zugleich untersuchen mehrere Schüler von ihm verschiedene andere Gerbsäuren und finden, dass dieselben ausnahmslos zerfallen in einen zuckerartigen Körper und einen zweiten Bestandtheil, der meistens zu der Klasse der sogenannten Phlobaphene gehört, die ihrerseits eine weite Verbreitung im Pflanzenreiche haben und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure liefern, manchmal auch Phloroglucin. Diese Betrachtungen und die früheren Erfahrungen zusammengenommen, geben ihm Veranlassung, sich über die Beziehungen der Glucoside, Gerbsäuren, Phlobaphene und Harze auszusprechen, worin er den Begriff der Glucoside erweitert und dieselben trennt, in solche, welche Glucose, Phloroglucin, dieses mit Glucose, Gummi, Mannit als Spaltungsprodukte geben oder endlich stickstoffhaltig sind und im Gegensatz zu den früheren einen basischen Körper mit Zucker verbunden enthalten. Die ersten nennt er wahre Glucoside (Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Daphnin, Aesculin, Helleborin, Populin u. s. w.), die zweiten Phloroglucide (Phloretin, Quercetin, Catechin u. s. w.), die dritten Phloroglucoside (Phloridzin, Quercitrin, Robinin u. s. w.), die vierten Gummide (Carminsäure?), die fünften Mannide (Chinovin, Kaffeegerbsäure?), die sechsten stickstoffhaltige Glucoside (Amygdalin, Chitin, Solania u. s. w.).

Auf diese Weise lassen sich die Gerbsäuren und auch ein Theil der Phlobaphene dieser Klasse einreihen oder mindestens als ähnliche Verbindungen auffassen und auch ein Theil der Harze oder einige Bestandtheile derselben von solchen Gesichtspunkten aus betrachten.

Er fährt dann in der erwähnten Abhandlung fort:

„Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinations-Vermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreiches wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltsten Theile und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blütenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und in der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in

einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach aussen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äussere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen lässt.

Man muss annehmen, dass alles Phlobaphen zuerst in löslicher Form vorhanden war.

In einer solchen ist es dann vielleicht auch Verwandlungen zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Chinaphlobaphenen und deren mögliche Beziehung zur Chinasäure hingewiesen habe.

Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine hier sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten: welches die primären und welches die sekundären Produkte gewisser Vegetationsprozesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phloroglucin und die Protokatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Produkte des Aufbaues oder der Zerstörung sind.

Vermuthen lässt sich das letztere, denn sie sind bis jetzt frei nirgends gefunden, und es scheint, dass der Aufbau mit Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, der Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihe schon Produkte einer Rückbildung sind, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Gucosiden, Paarungen von Kohlehydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen erscheinen als Durchgangspunkte in diesen Metamorphosen, in denen auch gewisse Harze eine Stelle einnehmen mögen, wenn man unter diesem Namen nicht bloss die Oxydationsprodukte der Terpene begreift.“ — —

Und dann:

„Aus früheren Untersuchungen geht hervor, dass die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenols u. A. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsprodukte, die Paraoxybenzoesäure, Protokatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsprodukte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äussere, amorphe, „harzige Form“, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten, chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeusserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsprodukte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Prozesse gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.“ —

Von anderen Arbeiten, die er noch in Innsbruck ausgeführt hat, seien erwähnt die Untersuchung von Bromderivaten der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure, eine Abhandlung über die Basicität der Gallussäure, ferner eine Notiz über eine besondere Art der Auflösung von Jod bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen, worin er constatirt, dass Orcin, Resorcin und Phloroglucin das Jod in auffallender Weise, wenn auch sehr lose binden, indem wässrige Lösungen dieser Körper Jod ohne Bildung von Jodwasserstoff aufnehmen, es z. B. einer Lösung in Schwefelkohlenstoff entziehen und dann durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lassen. Beim Concentriren im luftleeren Raume werden die Verbindungen aber zersetzt und Jod sublimirt.

Mit Grabowski endlich berichtet er über Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Kali. Die Verfasser finden, dass bei diesem Prozesse neben Buttersäure und Valeriansäure, auch Pimelinsäure und eine amorphe Säure gebildet wird, die nicht näher untersucht werden kann, möglicher Weise Oxycamphersäure ist und die bei der trockenen Destillation neben einem öligen Körper Camphersäureanhydrid liefert.

Betrachtet man nun alle diese vielen, theilweise bedeutenden Arbeiten, so kann man sich ein Bild von der Thätigkeit des Mannes entwerfen, der neben seinen anderen Verpflichtungen noch solche Resultate zu erzielen vermochte. Aber nicht nur die genannten und kurz skizzirten Arbeiten, auch die selbstständigen seiner Schüler, denen er ja stets, wo es nöthig war, mit Rath und That an die Hand ging, müssen hier erwähnt werden, um eine Vorstellung über die Leistun-

gen des seiner Führung anvertrauten Instituts zu gewinnen, Leistungen, die stets mit den bescheidensten Mitteln erzielt werden mussten.¹⁾

Bei all diesen aufreibenden Arbeiten war wieder die Musik seine Erholung. In die Zeit von 1860—1865 fällt seine grösste musikalische Thätigkeit. Er componirte zahlreiche Lieder, Sonaten und andere Musikstücke, welche zum Theile vor einem grösseren Publikum aufgeführt, sich des ungetheilten Beifalls gewiegter Kenner und Kritiker erfreuten, schrieb sogar eine Oper und veröffentlichte zahlreiche Aufsätze musikalischen Inhalts (namentlich in der damals bestehenden Inuzeitung), welche die weiteste Verbreitung fanden und verdientes Aufsehen erregten. —

Er verkehrte in wenigen, durch besondere Pflege von Wissenschaft und Kunst ausgezeichneten Familien und mit einem kleinen Freundeskreise. 1860 machte er eine Reise durch die Schweiz mit Curtius. 1862 besuchte er die Londoner Ausstellung und verband damit einen Ausflug nach Schottland. Sein wissenschaftlicher Ruf war bereits fest gegründet. 1861 wurde er von der k. Akademie der Wissenschaften in Wien zum correspondirenden und schon 1863 zum wirklichen Mitgliede gewählt. 1864 ehrte ihn die Universität durch Wahl zum Rector. Im Jahre 1865 endlich verlieh ihm seine Majestät in Anerkennung seiner Verdienste um die Wissenschaft und das Lehramt den Franz-Josefs-Orden.

So sehen wir das thatenreiche Leben des Mannes an unseren Augen vorüberziehen bis endlich 1867 ein entscheidender Wendepunkt in seinem Geschieke eintritt. Am Wiener Polytechnikum wird eine neue Lehrkanzel für chemische Technologie errichtet. Aller Augen richten sich auf ihn und obwohl gerade diese Professur am wenigsten Anknüpfungspunkte an seine bisherige Thätigkeit hat, so bezeichnet das allgemeine Vertrauen doch ihn als den Berufenen. In

¹⁾ Wir finden Mineral- und Mineralwasseranalysen (Buckeisen, v. Gilm, Barth); Ueber Kohlensäurebestimmungen der Luft; Ueber die Einwirkung von Cyan auf Jodoform; Ueber den Amylalkohol, Versuch ein Substitutionsprodukt des Jodstickstoffs zu erzeugen; Ueber Guajacen (Gilm). Ueber Cyanoform; Ueber Derivate der Gallussäure; Ueber Sulfophloretinsäure; Ueber Substitutionsprodukte mit Säureradicalen; Ueber Pyrogajacin (Nachbaur). Ueber Fluorverbindungen; Ueber Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher; Ueber Chlorophyll; Ueber Acetylquercetinsäure (Pfaundier). Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte. Apparat zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid; Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Hornstoff; Ueber Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelkohlenstoff; Ueber Eichengerbsäure; Ueber Ratanhiengerbsäure; Ueber Filixsäure (Grabowski). Ueber Raufgallussäure; Ueber Carthamin; Ueber Resorcin; Ueber Filixgerbsäure; Ueber Isodulcitsäure (Malin). Ueber Aloisol; Ueber Einwirkung von Succinylchlorid auf Bittermandelöl; Ueber Chinagerbsäure; Ueber Chinovagarsäure; Ueber Granatgerbsäure; Ueber Tormentillgerbsäure (Rembold). Ueber die Einwirkung von Chlor auf den Amylalkohol; Ueber die Einwirkung vom Brom auf Glycerin; Ueber die Camphorsäure; Ueber das Pikrotoxin; Zur Geschichte des Tyrosins; Ueber Paraxybenzoesäure; Ueber Protocatechusäure (Barth).

der That wird er am 5. Juni 1867 zum Professor dieses Faches mit der speciellen Verpflichtung auch Vorlesungen über Agrikulturchemie zu halten, ernannt. Hatte er sich zwar öfters nach einem grösseren Wirkungskreise gesehnt, so mag in diesem speciellen Falle, wo es sich um Uebernahme einer mit seiner bishorigen Thätigkeit so wenig correspondirenden Stelle handelte, sein Entschluss nicht ganz leicht gewesen sein und es mag ihn wohl vornehmlich die Rücksicht auf seine Gesundheit, welche von den klimatischen Verhältnissen Innsbruck's manchmal sehr mitgenommen wurde, bestimmt haben dem Rufe zu folgen. Mit Eifer sehen wir ihn sofort bemüht die kurze Spanne Zeit bis zum Oktober auszunützen um etwaige Lücken in seinem technologischen Wissen zu ergänzen. Nach Eintritt der Ferien macht er sofort Ausflüge um verschiedene, seinem Zwecke entsprechende Anstalten, Hüttenwerke u. s. w. zu besuchen und sich mit der Praxis vertrauter zu machen. Ein solcher Ausflug führt ihn auch Ende August in das musterhaft geleitete Salzbergwerk bei Hall in Tirol. Er ahnt nicht, was ihm bevorsteht, durch Zufall verliert er beim Einfahren in einen tiefer gelegenen Schacht die Führung und stürzt mit sammt seinem Begleiter in die Tiefe. Beide sind schwer verletzt und nur durch ein Wunder dem Tode entgangen. Hlasiwetz hat neben vielen Contusionen einen Bruch des Schienbeines gerade oberhalb des Gelenkkopfes erlitten. Nach langen vergeblichen Anstrengungen wurden die Verunglückten entdeckt und emporgeschafft und auf einer Tragbahre wird er nach Innsbruck gebracht wo er nun durch fast acht Wochen sein Schmerzenslager nicht verlassen kann. Man kann sich die Lage des in seinen Plänen und Entwürfen, in seiner ganzen Arbeit auf so traurige Weise gestörten Mannes denken. Nach einiger Zeit fügt er sich in's Unvermeidliche und eine aufmerksame, liebevolle Pflege trägt ihr möglichstes bei, ihn die Last der schleichenden Stunden wenigstens theilweise vergessen zu lassen. Endlich am 19. Oktober verlässt er, noch nicht ganz geheilt und obwohl seine letzten Erinnerungen an Tirol nur unangenehm sein konnten, doch ernst und wehmüthig gestimmt die Stätte seiner langjährigen, ruhmvollen Wirksamkeit um sein neues Amt anzutreten.

Hier erwartet ihn, wie begreiflich, eine schwere Arbeit; schwer schon für einen vollkommen Gesunden, fast zu viel für den noch Kranken. Wieder muss er vor Allem seine organisatorische Thätigkeit entfalten. Es gilt ein neues Laboratorium, ein neues Heim zu schaffen und einzurichten und die vorhandenen Räume und Mittel auf's Zweckmässigste auszunützen. Ein Jahr vergeht bis er Alles in's Richtige gefügt hat, bis er aller Schwierigkeiten Herr geworden ist. Und nun steht seine Werkstätte fertig, mit bewundernswerthem Geschicke hat er Alles geordnet und nun kann das Arbeiten wieder beginnen. Schon haben sich, dem Rufe folgend, der dem Meister vor-

angeht, eine Anzahl Schüler um ihn gesammelt, begierig aus seinem bewährten Munde die Lehren der Wissenschaft in sich aufzunehmen und praktisch zu bethätigen. Aber er muss zu seinem Schmerze einsehen, dass die Anforderungen, die an einen Mann in seiner Stellung gerichtet werden und deren Erledigung er sich nicht entziehen kann, einen grossen Theil seiner Zeit in Anspruch nehmen und ihn die gewohnte Mause beim Arbeiten schwer vermissen lassen. Indessen leistet er das Mögliche. Aber kaum hat er begonnen und vorläufige Notizen über das Verhalten des Terpentins in der Glühhitze und über einen neuen violetten, dem Indigo ähnlichen Farbstoff publicirt, so reißt ihn das Schicksal schon wieder aus der kaum erworbenen Position, auf's Neue schöpferische Arbeit heischend. Durch Ernennung Schrötters zum Münzmeister, wird die Lehrkanzel für allgemeine Chemie am polytechnischen Institute erledigt, und in keinem der berufenen Kreise ist ein Augenblick Zweifel, wer den Platz einnehmen müsse. Obwohl er eine schwere Arbeit, nun wenigstens für sich, fast umsonst geleistet, muss er doch sofort den gebotenen Wechsel acceptiren, um so dem eigentlichen Felde seiner Thätigkeit wieder zurückgegeben zu werden. Am 25. Januar 1869 wird er als Nachfolger Schrötters ernannt.

Neuerdings muss er nun ein Laboratorium nach seinem Sinne einrichten, vieles beseitigen, stramme Ordnung einführen und den beschränkten Platz für eine stets wachsende Schülerzahl adoptiren. Wieder verliert er kostbare Zeit für seine Arbeiten zur Durchführung neuer Probleme. Inzwischen hat ihn auch ein an sich nicht bedenkender, aber für ihn äusserst unangenehmer und schwer wiegender Unfall betroffen. Durch einen unglücklichen Fall verstaucht er sich Hand und Finger und diese werden, indem die Heilung sich verzögert zum Sitze eines Gichtleidens, das periodisch schon seit Jahren bei ihm aufgetreten war. Die Hand wird dadurch untauglich zur Behandlung des Klaviers und er muss mit Schmerzen einsehen, dass er Musik nicht mehr als ausübender Künstler betreiben kann. Die Grösse dieses Schlages kann man ermessen, wenn man sich erinnert, dass eben die Musik seine liebste, fast einzige Erholung war. Im Jahre 1870 ergeht neuerdings die Aufforderung an ihn, seine Lehrkanzel und das eben neuorganisirte Laboratorium zu verlassen und als Nachfolger Redtenbachers an die Universität zu übersiedeln. Aber einerseits mochte er den fortwährenden Wechsel satt bekommen haben, andererseits mochte ihn das Vertrauen, die Verehrung und Liebe, welche seine Collegen und die Studirenden des Polytechnicums ihm entgegenbrachten, bestimmen (die Professoren entsendeten eine Deputation, um ihn zum Bleiben zu bewegen), genug er lehnte den Ruf entschieden ab. Als er darnach zum erstenmale wieder auf dem Katheder erschien.

begrüsste ihn von Seite der Hörer jubelnder, nicht enden wollender Beifall.

Von seinen Arbeiten ist hier, ausser einer kleinen Notiz über Mono- und Bijodphenol (mit Weselsky), zunächst die mit Habermann ausgeführte: „Zur Kenntniss einiger Zuckerarten“ zu erwähnen. Aehnlich einem schon früher eingeschlagenen Verfahren (Hlasiwetz und Barth), Milchzucker mit Brom und Wasser und dann mit Silberoxyd zu behandeln, wird jetzt in die wässrige Lösung verschiedener Zuckerarten, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und das Produkt durch Silberoxyd vom Chlor befreit. Die Verfasser finden, dass auf diese Weise aus Traubenzucker und Rohrzucker eine neue Säure, Gluconsäure, erzeugt wird, in ihren Eigenschaften nahe verwandt der Lactonsäure aus Milchzucker. Die Gluconsäure und mehrere Salze derselben werden genau untersucht. Sorbin und Levulose geben bei dieser Behandlung nur Glycolsäure, während das Phloroglucin durch Einwirkung von Chlor allein schon glatt in drei Moleküle Dichloressigsäure zerfällt.

Einige mehr theoretisierende und polemische Aufsätze veröffentlicht er beiläufig um dieselbe Zeit: Zur Constitution der Campher-Gruppe, Ueber das Umbelliferon, Ueber die Basicität der Glucon- und Lactonsäure. In der letzteren Abhandlung vertritt er die Ansicht, dass diese Säuren zweibasisch seien und hält sich dabei einfach an die Thatsache, dass zwei Wasserstoffe durch Metall vertreten werden können, allerdings ohne den gegenwärtigen Ansichten über die Basicität der Säuren zu folgen. Er nimmt dabei lediglich den Standpunkt der Empirie ein, ähnlich wie er dies schon früher bei den Auseinandersetzungen über die Basicität der Gallussäure etc. gethan.

Die bedeutendsten Arbeiten dieser letzten Epoche sind unstreitig die über Proteinstoffe. Im Vereine mit Habermann setzt er sich die Aufgabe, die Eiweisskörper glatt und ohne dass ein undefinirbarer Rest zurückbliebe, in nähere oder entferntere Produkte zu spalten. Die Verfasser wählen zunächst die Einwirkung von Brom und Wasser, dann von Silberoxyd und es gelingt ihnen nach mühevollen Versuchen, dieses Ziel zu erreichen. Sie erhalten als Endprodukte ausser Phosphorsäure, Oxalsäure, Bromessigsäure, Bromoform, Kohlensäure, Asparaginsäure, Malaminsäure, Leucin, Leucimid, Bromanil, Tribromamido-benzoesäure. Sie finden einen Parallelismus dieser Reaktion mit der Spaltung der Kohlehydrate, indem Zucker durch das Zwischenglied der Gluconsäure bei Behandlung mit den gleichen Reagentien gespalten wird in Bromessigsäure, Bromoform, Kohlensäure und Oxalsäure. Sie finden ferner, dass alle Proteinkörper qualitativ dieselben Zeretzungsprodukte liefern, dass aber die relativen Mengen derselben verschieden seien. Sie bestimmen die Menge derselben, die aus Eier-Albumin, Pflanzen-Albumin, Casein, Legumin erhalten werden. Sie schliessen

daraus, dass ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältniss zwischen den beiden Gruppen der Kohlehydrate und Proteinstoffe bestehe, wonach die ersteren das Primäre, die letzteren Derivate jener seien, und ziehen eine Reihe interessanter Parallelen. Endlich glauben sie, dass man auf dem Wege der Oxydation kaum neue Aufklärungen in dieser Frage wird erhalten können.

In einer zweiten Untersuchung bemühen sie sich, die näheren primären Spaltungsprodukte der Proteinkörper zu erhalten und wählen als Reagens Salzsäure, von der bekannt war, dass sie die eiweissartigen Körper zersetze.

Um der Bildung von sekundären Produkten, die durch Oxydation entstanden sein konnten, vorzubeugen, fügen sie noch Zinnchlorür zu und erreichen ihren Zweck vollständig. Nach tagelangem Erhitzen und darauf folgender sorgfältiger Trennung der gebildeten Produkte erhalten sie, ohne dass irgend ein unentwirrbarer Rückstand geblieben, folgende Körper:

Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucina, Tyrosin, Ammoniak. Oftmalige Wiederholung des Versuchs giebt stets dieselben Resultate. Sie finden ferner, dass auch bei dieser Reaktion alle Eiweisskörper qualitativ dieselben Substanzen liefern und dass nur das Mengenverhältniss ein wechselndes sei. (Sie hatten ihre Versuche zuerst mit dem Casein durchgeführt.) Genaue Quantitätsbestimmungen können sie allerdings noch nicht geben, wollen dieser Frage aber ihre nächste Aufmerksamkeit widmen.

Auf Grund dieser Versuche und weil unter diesen einfachen Zersetzungsprodukten weder Kohlehydrate, noch Abkömmlinge derselben sich finden, corrigiren sie ihre frühere Ansicht und glauben jetzt, dass Kohlehydrate bei der Constitution der Proteinkörper nicht theilhaftig seien. Sie halten für wahrscheinlich, dass das Ammoniak, welches constant auftritt, von jenen primären Verbindungen stammt, welche gleichzeitig Asparaginsäure und Glutaminsäure liefern (vielleicht Asparagin, Glutamin) und finden darin eine Erklärung des sogenannten lose gebundenen Stickstoffs der Proteinkörper. Sie constatiren ferner, dass Glutaminsäure nicht ausschliesslich aus pflanzlichen Proteinstoffen zu erhalten sei, sondern ein constantes, seiner Menge nach bedeutendes Zersetzungsprodukt auch aller thierischen Proteinstoffe sei. Weil endlich die verschiedenen Proteinkörper verschiedene Mengen der oben genannten Körper liefern, halten sie es für mehr als bloasse Vermuthung, dass „die Differenzen der Eigenschaften der verschiedenen Proteinmodifikationen in einem verschiedenen Verhältnisse der dieselben constituirenden primären Atomgruppen zu suchen sein werden.“

Diese bedeutungsvolle Arbeit ist im Stande, unsere Vorstellungen über diese so wichtigen Körper zu läutern und in bestimmte Rich-

tungen zu lenken, ebenso wie die künftige Forschung auf diesem Gebiete die Ergebnisse derselben stets wird berücksichtigen müssen. — Mit Weselsky zusammen publicirt er eine Notiz über die Jodirungs-Produkte der isomeren Oxybenzoesäuren und mit Kachler beschreibt er Abkömmlinge der Sulfoarboaminsäure, die allerdings, wie er bald darauf selbst findet, schon bekannt, aber, wie es scheint, ganz vergessen waren, so dass sie gewissermassen noch einmal entdeckt wurden.

In einer Untersuchung über das Gentisin (aus *Gentiana lutea*), die er mit Habermann ausführt, zeigt er, dass dieser Körper mit Kali behandelt Essigsäure, Phloroglucin und eine Säure liefert, die isomerer mit Protokatechusäure ist, und Gentisinsäure genannt wird. Letztere giebt bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Pyrogentisinsäure von der Formel $C_6H_6O_2$. Durch Vergleichung der Eigenschaften der letztgenannten Körper mit den bekannten Isomeren derselben, glauben sie sich nicht für die Identität der ersteren mit einem der letzteren aussprechen zu dürfen, obwohl die Gentisinsäure der Oxysalicylsäure, die Pyrogentisinsäure dem Hydrochinon sehr nahe steht. In einer zweiten Abhandlung über denselben Gegenstand jedoch erklären sie auf Grund neuer, sorgfältiger, vergleichender Versuche die Substanzen aus Gentisin für identisch mit Oxysalicylsäure und Hydrochinon und führen zur Erklärung ihrer früheren abweichenden Meinung, die theilweise unrichtigen Angaben über diese Körper, namentlich über das Hydrochinon an. Sie knüpfen daran Bemerkungen über die Jodsalicylsäuren und die Constitutionsformel des Gentisins. Die gemachten Erfahrungen hatten sie zunächst veranlasst, aus dem Arbutin Hydrochinon zum Vergleiche darzustellen. Dabei entdecken sie, dass man bisher ein Spaltungsprodukt desselben übersehen und dass neben Zucker und Hydrochinon auch noch Methylhydrochinon entstehe. Sie beschreiben die Eigenschaften des neuen Körpers und stellen sowohl ihn, als auch das Dimethylhydrochinon synthetisch dar, durch Erhitzen von Hydrochinon, methylschwefelsaurem Kali und Aetkali in geschlossenen Röhren.

Sie corrigiren nach diesen Beobachtungen die Arbutinformel und bestimmen die drei Zersetzungsprodukte quantitativ, deren Menge mit der von der Theorie geforderten nahe übereinstimmt.

Endlich unternimmt er mit Weidel eine Untersuchung des Peucedanins und Oroselons. Die Verfasser erhalten bei der Darstellung des letzteren Körpers aus ersterem keine Angelicasäure, wie die bisherigen Angaben lauteten, wohl aber bei Einwirkung von salzsaurem Gas auf Peucedanin, Chlormethyl (neben Oroselon). Sie ändern demgemäß die Formel für Peucedanin, welches nichts anderes ist, als Dimethylososelon. Letzteres selbst erhitzen sie mit Kalihydrat und finden als alleinige Produkte Essigsäure und Resorcin, während die

Einwirkung von Säurechloriden (Acetyl-Valerylchlorid) nur Monoäther liefert. Auf Grund dieser Erfahrungen entwickeln sie eine Strukturformel für das Orosolon.

Die im vorstehenden kurz berührten Untersuchungen sind diejenigen, deren Ausführung Hlasiwetz während seiner Thätigkeit im Wiener Laboratorium noch selbst leiten, bei denen er sich selbst betheiligen konnte. Wie begreiflich war seine Zeit jedoch so vielfach von anderen Geschäften in Anspruch genommen, das er während dieser Periode das Arbeiten vielfach seinen Mitarbeitern und Schülern überlassen musste, deren er eine Anzahl der tüchtigsten herangebildet hatte (Weselsky, Sommaruga, Habermann, Kachler, Weidel, Schreder, Benedict). Auch hier finden wir, und dies möge zur Charakterisirung des emsigen Forschers in dem seiner Leitung unterstehendem Institute dienen, eine grosse Anzahl von Untersuchungen von diesen selbstständig ausgeführt ¹⁾.

Betrachten wir kurz die Gesamtheit seiner Arbeiten, so tritt uns vor allen die grosse Mannigfaltigkeit entgegen, die in den von ihm bearbeiteten Problemen sich offenbart, grosse Gewandtheit und Sicherheit in der Anwendung von Methoden und der klare Blick, der den erfahrenen Forscher zeigt, mit dem er fast stets das Richtige trifft. Besonders bemerkenswerth ist die Ausdauer und Consequenz, die er bei Bewältigung der mühseligsten und verworrensten Fragen an den Tag legt, sowie die Wahl vieler seiner Probleme, welche wie Harze, Gerbstoffe, Phlobaphene, im gewissen Sinne die Zuckerarten und besonders die Proteinstoffe, ob der dunkeln Seiten, die sie zeigen, häufig

¹⁾ Es sind hier zu versichnen: Ueber einige Doppelenverbindungen; Ueber Azoderivate des Resorcins; Ueber einige Succinyl-derivate; Ueber Mononitrososorcins; Ueber eine neue Säure aus der Aloe; Zur Kenntniss des Orcins; Neue Derivate des Phloroglucins; Ueber die Darstellungsmethode von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilber (Weselsky); Ueber Cressylpurpursäure; Ueber Naphtylpurpursäure und ihre Derivate (Sommaruga); Ueber die Dextronsäure; Ueber eine neue Entstehungsweise des Tetrabromkohlenstoffs; Ueber ein verbessertes Luftbad zum Erhitzen von zugeschmolzenen Röhren; Ueber die Oxydationsprodukte des Amylums und Paramylums; Zur Kenntniss der Glutaminsäure (Habermann); Analyse des neuen Trinkwassers der Stadt Wien (Habermann und Weidel); Studien über die Verbindungen der Camphergruppe; Notizen über das Curcumin; Ueber Aethyleneisenchlorür; Ueber das blaue Camillenöl; Ueber den Porubalsam (Kachler); Untersuchungen über das Sandelholz; Zur Kenntniss des Nicotins; Ueber eine neue Basis aus dem Fleischextract; Ueber das Cinchonin (Weidel); Ueber die Oxypricin-säure; Ueber ein neues Derivat der Stiphuinsäure; Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums und Terpentins; Ueber die Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren; Ueber die Zersetzung einiger Verbindungen aus der aromatischen Reihe durch chlorsaures Kali und Salzsäure (Schreder); Ueber die Destillationsprodukte des Zuckers mit Kalk; Ueber das Phloretin; Ueber einige Salze der Borsäure; Ueber die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Amidobenzoesäure; Ueber Phloretin, Haematein, Brasilein; Ueber das Paramorin Benedict; Ueber das Bixin (Etti); Ueber das Hämatoxylin (Reim); Zur Kenntniss der Bromgallussäure (Priwoznik); Zur Kenntniss des Cholesterins (Löblich).

von den Chemikern seitwärts liegen gelassen, oder doch nur nebenher in den Kreis der Betrachtungen und Untersuchungen gezogen wurden.

Seine Leistungen gerade auf diesem Gebiete werden stets auf's Dankbarste anerkannt werden müssen.

Was seine äusseren Verhältnisse betrifft, so brachten sie ihm mannigfache Mühe und Sorge. Wie schon erwähnt, musste er viele Zeit aufwenden um den verschiedenen Anforderungen gerecht zu werden, die von allen Seiten an ihn heratreten, doch fand er noch die Muse einen Verein ins Leben zu rufen, der die verwandten Elemente, welche sich mit der Pflege der zwei Schwesterwissenschaften der Chemie und Physik befassten, vereinigen sollte um dadurch den Austausch der Ideen, eine engere Fühlung zwischen den berufenen Kreisen zu ermöglichen. Seiner Thätigkeit und Energie gelang dies bald und so entstand 1870 die Wiener chemisch-physikalische Gesellschaft, die sich schnell einer lebhaften Theilnahme erfreute und gleich von Anfang an unter seiner Führung sich blühend entfaltete. Im selben Jahre wurde ihm wieder eine ehrenvolle Auszeichnung, indem ihn die k. bayerische Akademie der Wissenschaften in München zu ihrem correspondirenden Mitgliede erwählte. Die Ferien des nächsten Jahres führen ihn in Gesellschaft mit Unger (dem gegenwärtigen Minister) nach Spanien; das er sich schon lange einmal als Reiseziel gestellt hatte. Kaum zurückgekehrt und mit einer Arbeit über Kohlenoxydkalium beschäftigt, wird er durch eine furchtbare Explosion dieses gefährlichen Präparats schwer verletzt und erleidet eine ausgedehnte Verbrännung. Unter den heftigsten Schmerzen schwebte er wochenlang in Lebensgefahr. Endlich erringt seine kräftige, zähe Natur den Sieg, aber die Folgen derselben sind für immer eingegraben auf Gesicht und Händen und wahrscheinlich ist sein späterer, schneller Tod mitbedingt durch diese Katastrophe. Endlich nach fast achtwöchentlicher Unterbrechung kann er seine Vorlesungen wieder aufnehmen und der Jubel, der ihn begrüsst, die herzliche Feier dieses Tages, welche von den Studirenden des Polytechnikums veranstaltet wird, zeugen laut von der allgemeinen Liebe und Verehrung, die ihm von seinen Schülern entgegengebracht wird.

In Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen und Kenntnisse auf dem Gebiete der Tonkunst wählt ihn im selben Jahre auch der Wiener Musikverein zum Directionsmitgliede. Im Sommer des folgenden Jahres wird er zum Mitgliede der Weltausstellungscommission ernannt, in welcher Stellung er sich thätig an den Vorarbeiten zur Durchführung des riesigen Unternehmens betheiltigt, zugleich wählt ihn das Professorencollegium der technischen Hochschule zum Rektor für das künftige Studienjahr. Die Ferienzeit verbringt er grösstentheils in Tepliz zum Kurgebrauche, um die Nachwehen seiner Verbrennung möglichst zu beseitigen. Am 7. November wird er in Anerkennung

seiner Verdienste von Sr. Majestät zum Hofrath ernannt. Als Rector des Polytechnicums nimmt er in hervorragender Weise Einfluss auf die Ausarbeitung eines neuen definitiven Organisationstatuts für diese Anstalten.

Für die Interessen der deutschen chemischen Gesellschaft ist er in der Statutenrevisions-Commission thätig, nachdem er schon 1870 als auswärtiges Ausschussmitglied derselben fungirt hat.

1873 wird er zum Juror und Vicepräsidenten der pharmaceutisch-chemischen Abtheilung der Jury erwählt, in welchen Stellungen er eine rastlose Thätigkeit entfaltet. — Als eine der ehrendsten Auszeichnungen ist es zu nennen, dass von kompetenter Seite an ihn die Anfrage erging, ob er geneigt sei als Nachfolger Liebig's die Stelle an der Münchner Universität zu übernehmen. Auch diese, wie frühere, beantwortete er, entschlossen seinem bisherigen Wirkungskreise treu zu bleiben, mit aufrichtigem Danke für das ehrenvolle Zutrauen ablehnend.

Nach beendigter Arbeit für die Weltausstellung wird er als Referent ins Ministerium des Unterrichts berufen und mit der Leitung des Departements für technische Hochschulen, Handels- und Gewerbeschulen, nautische und andere technische Lehranstalten betraut. Zugleich fungirt er als Beirath für die naturwissenschaftlichen Fächer der philosophischen Fakultäten. Im Jahre 1874 macht er eine Reise mit Lieben nach Schweden und Norwegen.

Ausser seinen eigentlich wissenschaftlichen Arbeiten hat er, wie es wohl die vielseitige Thätigkeit, die Berührung mit den mannigfachen Kreisen der Gesellschaft mit sich brachte, häufig Veranlassung nehmen müssen, sich mit populären Vorträgen und Aufsätzen zu befassen. Seine gediegenen Kenntnisse, seine vortreffliche Methode, seine elegante und doch leicht verständliche Sprech- und Schreibweise machten aber auch diese fast immer zu werthvollen Geschenken für das grössere Publikum, obwohl er im Allgemeinen diese Art der Thätigkeit nicht liebte und die Reclame nicht gut hiess, welche die Autoren häufig bei solchen Gelegenheiten für sich auf Kosten der Gemeinverständlichkeit zu machen suchen. Als Aufsätze dieser Art sind aus früheren und späteren Perioden zu nennen: Ueber Geruchsempfindungen, Ueber den Dilettantismus und sein Verhältnis zur Wissenschaft, Ueber Photographie, Zur Chemie der Thonwaaren, Ueber Mörtel und Cementa, Ueber den Humus, Ueber Explosion und explodirbare Stoffe, Ueber Galvanoplastik, Ueber Pharmacie und Parfümerie auf der Wiener Weltausstellung u. s. w.

Auch in Wien verkehrt er, ausser in einigen, durch Pflege der Wissenschaft und Kunst, besonders der Musik, hervorragender Familien, nur mit wenigen Freunden (Hanslick, den er am Achensee kennen lernte, Robert Zimmermann, Brücke, Falke, Preyer und A.)

Im März 1875 lernte er eine junge, hochgebildete Dame kennen, Marie Freiin von Ankershofen. Aehnliche Geistesanlagen, ähnliche Sympathien, besonders aber die Liebe zur Musik lassen beide in kurzer Zeit zu einander in ein näheres Verhältnis treten und bald wird ein Bund des Geistes und Herzens geschlossen, der die schönsten Früchte in einer dauernden Vereinigung zu bringen verspricht. Im April schon erfolgte die Verlobung und im Juli führt er die Braut zum Altare. Der ernste, strenge Mann, vielgeprüft in der wechselvollen Schicksalen des Lebens, der bisher wohl kaum ernstlich an eine solche Verbindung gedacht, sieht nun ein neues, kaum geahntes Glück sich erblühen an der Seite einer geliebten Gattin, die voll tiefen Gemüths, voll des Verständnisses für seine grossen Aufgaben ihm eine treue Lebensgefährtin zu werden verspricht in des Wortes bester Bedeutung. Er erkannte aber auch rückhaltslos und offen das Glück an, das ihm wenn auch spät geworden, in einem Bunde, der wie geschaffen war, seine Lebenstage zu verschönen. Es ist rührend ihn zu dieser Zeit aus seinen Briefen sprechen zu hören, aus denen eine Milde ja Weichheit athmet, die ihm sonst fremd war.

Die Hochzeitsreise geht nach Italien und der Schweiz, da geniesst er noch in vollen Zügen die beglückende Gegenwart. Endlich kehrt er zurück, um sich mit neuem Eifer, aber auch mit dem erhebenden Gefühle einen sicheren Hort in den Stürmen des Lebens errungen zu haben, seinen Beruf zu widmen. Schon hat er seine Arbeit aufgenommen und ist voll von neuen Plänen und Entwürfen. Der Abend des 7. October sieht ihn noch heiter und glücklich mit seiner Gattin im engen Freundeskreise und Niemand ahnt die schreckliche Katastrophe. Am nächsten Morgen will er eben seine Wohnung verlassen um sein Laboratorium aufzusuchen, da ereilt ihn der Tod. Ein Herzschlag setzt seinem Leben ein plötzliches Ziel.

So endet dieses inhaltschwerer und strenger Pflichterfüllung geweihte Dasein. Tieferschüttert standen wir bei der Trauerkunde, kaum fassend den unersetzlichen Verlust. — Es ist ein schlechter Trost, den wir uns selber machen, wenn wir uns die landläufige Phrase vorsagen, wir hätten einen lieben Freund in der Vollkraft männlichen Schaffens verloren und uns darum sein Bild erhalten, wie wir ihn kennen und hochzuschätzen gewohnt waren; als ganzen Mann, nicht gebeugt von des Lebens Alter und Qual. — Aber wir nehmen auch solchen Trost, wenn wir eben keinen anderen haben. —

Werfen wir einen Blick zurück auf das abgeschlossene Leben.

Ein bedeutender Geist arbeitet sich empor durch nicht immer günstige Verhältnisse zu einer angesehenen, von vielen erstrebten, von wenigen erreichten Stellung. Wohl hat er harte Kämpfe zu bestehen und nicht immer erringt er den Sieg. Manches was er leisten möchte,

bleibt ihm versagt, aber Vieles vollbringt er aus eigener Kraft und reichen Samen säet er aus, der noch in spätem Zeiten seine Früchte tragen wird. Sein Schaffen wird unterstützt, gefördert durch seine männlichen Tugenden, seinen edlen Charakter, seine pflichtgetreue Hingebung. In allen Kreisen erwirbt er sich durch seine hervorragenden Eigenschaften Hochachtung und Verehrung. Was wir verloren, wir sehen es mehr und mehr, wenn wir die Lücken betrachten, die sein Scheiden hinterlassen. Ein weiter Kreis von Freunden und Schülern steht mit stummer Trauer an seinem Grabe; die Erinnerung aber an ihn wird fortleben in der Geschichte der Wissenschaft.

Wien, im December 1876.

L. Barth.

Zusammenstellung der von Hlasiwetz ausgeführten Untersuchungen.

1849. Ueber das *Asa foetida*-Oel, *Annal. der Chem. und Pharm.* 71, S. 23.
1850. Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, *Journ. für pract. Chemie* 51, S. 355 und *Akad. Ber.* 1850, Juli, S. 171.
 Ueber das Cinchonin, *Akad. Ber.* 4, S. 9 und 267.
 Ueber die Zersetzung des Senföls durch Oxydation und durch Kochen mit Natron, *Journ. für pract. Chemie* 51, S. 355.
 Rochleder und Hlasiwetz. Ueber das Theobromin. *Akad. Ber.* 4, S. 66.
 Rochleder und Hlasiwetz. Ueber die Wurzel von *Chiococca racemosa*. *Akad. Ber.* 5, S. 6 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 76, S. 338.
1851. Rochleder und Hlasiwetz. Ueber die Blütenknospen von *Capparis spinosa*, *Akad. Ber.* 6, S. 827 und *Ann. der Chem. und Pharm.* 82, S. 197.
 Untersuchung der Rinde von *China nova*, *Akad. Ber.* 6, S. 265 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 79, S. 129.
 Ueber einige Verbindungen der Radicale ($C_6 H_5$)R., *Akad. Ber.* 5, S. 171.
1854. Ueber die Photographie, *Dinglers polyt. Journal* 133, S. 118.
 Ueber die Robiniasäure, *Akad. Ber.* 13, S. 526 und *Journ. für pract. Chem.* 64, S. 64.
1855. Ueber die Wurzel von *Ononis spinosa*, *Akad. Ber.* 15, S. 142
Journ. für pract. Chem. 65, S. 419.
 Ueber die Zusammensetzung des Ursone, *Akad. Ber.* 16, S. 293 und *Journ. für pract. Chem.* 66, 123.
 Ueber die Rutinsäure und das Quercitrin, *Akad. Ber.* 17, S. 375 und *Annal. der Chem. und Pharm.* Bd. 96, S. 123.

- Ueber das Phloretin, Akad. Ber. 17, S. 382 und Annal. der Chem. und Pharm. 96, S. 118.
1856. Analyse des Sauerbrunnens und der Schwefelquelle zu Obladis in Tirol, Akad. Ber. 18, S. 133.
Ueber Kohlensäure-Bestimmungen in der atmosphärischen Luft, Akad. Ber. 20, S. 189 und Chem. Centrabl. 1856, S. 515.
1856. Ueber einige Salze des Harnstoffs mit organischen Säuren, Akad. Ber. 20, S. 207 und Journ. für pract. Chemie 69, S. 100.
Ueber die Darstellung von Aschen für die Analysen derselben, Annal. der Chem. und Pharm. 97, S. 244.
Ueber einen Apparat zum Transportiren und Ueberfüllen gemessener Gasmengen, Ann. der Chem. und Pharm. 97, S. 241.
Ueber Mesityl-Schwefelsäure, Akad. Ber. 21, S. 225 und Journ. für pract. Chem. 69, S. 365.
1857. Ueber die Phloretinsäure, Akad. Ber. 24, S. 237 und Annal. der Chem. und Pharm. 102, S. 145.
Ueber eine neue Zersetzungsweise von Körpern aus der Harnsäuregruppe, Annal. der Chem. und Pharm. 103, S. 111 und 200.
Ueber die Achilleasäure, Akad. Ber. 24, S. 268 und Journ. für pract. Chem. 72, S. 429.
Ueber eine Methode der Kohlensäure-Bestimmung in der atmosphärischen Luft nach Mohr, Akad. Ber. 24, S. 279.
1858. Ueber Buchentheerkreosot und die Destillationsprodukte des Guajakharzes, Akad. Ber. 30, S. 81 und Annal. der Chem. und Pharm. 106, S. 339.
Ueber die Zersetzung der Harnsäure mit Wasser, Annal. der Chem. und Pharm. 107, S. 250.
Ueber die Analyse der Mineralquelle „Del Franco“ zu Recarro Akad. Ber. 33, S. 99.
1859. Ueber eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenylsäure, Akad. Ber. 35, S. 136.
Ueber das Chinovin, Akad. Ber. 35, S. 503 und Annal. der Chem. und Pharm. 111, S. 182.
Ueber das Quercitrin, Akad. Ber. 36, S. 119 und Annal. der Chem. und Pharm. 112, S. 96.
Ueber das Guajakharz, Annal. der Chem. und Pharm. 112, S. 181.
Ueber das Jodoform, Annal. der Chem. und Pharm. 112, S. 184.
1861. Ueber das Phloroglucin, Akad. Ber. 43, S. 451 und Annal. der Chem. und Pharm. 119, S. 199.
Ueber die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin, Akad. Ber. 43, S. 463 und Annal. der Chem. und Pharm. 119, S. 266.

- Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker. *Annal. der Chem. und Pharm.* 119, S. 281.
1862. Ueber einige Xantinverbindungen, *Akad. Ber.* 45, S. 33 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 122, S. 87.
Ueber Morin und Quercitrin, *Annal. der Chem. und Pharm.* 122, S. 96.
Barth und Hlasiwetz. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker, *Akad. Ber.* 45, S. 41 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 122, S. 96.
1863. Ueber eine neue Säure aus dem Guajakharz, *Akad. Ber.* 48, S. 218.
Hlasiwetz und Pfaundler. Ueber das Morin und die Moringerbsäure, *Akad. Ber.* 47, S. 10 und *Ann. der Chem. und Pharm.* 127, S. 351.
Hlasiwetz und Gilm. Ueber das Hydroberberin, *Ann. der Chem. und Pharm. Supplbd. II*, S. 191.
Hlasiwetz und Pfaundler. Ueber den Quercitrinzucker, *Akad. Ber.* 48, S. 19 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 127, S. 362.
1864. Hlasiwetz und Barth. Ueber zwei neue Zersetzungsprodukte aus dem Guajakharz, *Akad. Ber.* 49, S. 105 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 130, S. 346.
Hlasiwetz und Barth. Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper, *Akad. Ber.* 49, S. 203 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 130, S. 345.
Hlasiwetz und Gilm. Ueber das Berberin, *Akad. Ber.* 49, S. 97.
Hlasiwetz und Pfaundler. Ueber Morin, Maclurin und Quercitrin, *Akad. Ber.* 50, S. 15.
Ueber das Catechu und das Catechin, *Akad. Ber.* 50, S. 1.
Notiz über die Carballylsäure, *Zeitschr. für Chem.* 1864, S. 754.
1865. Ueber eine neue der Camarsäure isomere Säure, *Akad. Ber.* 52, S. 79 und *Ann. der Chem. und Pharm.* 136, S. 31.
Hlasiwetz und Barth. Ueber einige Harze, *Akad. Ber.* 51, S. 160 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 134, S. 205.
Ueber Phloroglurin, *Akad. Ber.* 52, S. 84
1866. Hlasiwetz und Barth. Ueber einige Harze, *Akad. Ber.* S. 49. *Annal. der Chem. und Pharm.* 138, S. 61.
Hlasiwetz und Barth. Ueber künstliche Harzbildung, *Akad. Ber.* 53, S. 49 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 130, S. 83.
Hlasiwetz und Grabowski. Ueber die Eugensäure, *Akad. Ber.* 53, S. 494 und *Ann. der Chem. und Pharm.* 139, S. 95.
Hlasiwetz und Grabowski. Ueber das Umbelliferon, *Akad. Ber.* 53, S. 497 und *Annal. der Chem. und Pharm.* 139, S. 107.
Hlasiwetz und Grabowski. Ueber die Carminsäure, *Akad.*

- Ber. 54, S. 597 und Annal. der Chem. und Pharm. 141, S. 329.
 Hlasiwetz und Barth. Ueber einige Harze, Annal. der Chem. und Pharm. 138, S. 61 und 139, S. 177.
 Ueber das Scoparin, Akad. Ber. 53, S. 45 und Annal. der Chem. und Pharm. 138, S. 190.
1867. Ueber einige Gerbsäuren, Akad. Ber. 55, S. 7 und Annal. der Chem. und Pharm. 142, S. 219.
 Ueber die Bromderivate der Gallussäure, der Pyrogallussäure und der Oxyphensäure, Akad. Ber. 55, S. 33 und Annal. der Chem. und Pharm. 142, S. 249.
 Ueber die Hydrokaffesäure und die Hydroparacumarsäure, Akad. Ber. 55, S. 337 und Ann. der Chem. und Pharm. 142, S. 353.
 Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze, Akad. Ber. 55, S. 575 und Ann. der Chem. und Pharm. 143, S. 290.
 Ueber die Basicität der Gallussäure, Akad. Ber. 55, S. 23 und Journ. für pract. Chem. 101, S. 113.
 Ueber eine besonders Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen, Akad. Anzeiger 1867, S. 131 und Journ. für pract. Chem. 101, S. 315.
 Hlasiwetz und Malin. Ueber die Bestandtheile des Thees, Akad. Ber. 56, S. 140 und Journ. für pract. Chem. 101, S. 109.
 Hlasiwetz und Grabowski. Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Aetzkali, Akad. Ber. 56, S. 402 und Ann. der Chem. u. Pharm. 145, S. 205.
1868. Vorläufige Notiz über das Terpentinöl in der Glühhitze, Akad. Anzeiger.
1869. Ueber einen neuen violetten Farbstoff, welcher eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Indigo hat, Akad. Anzeiger.
 Hlasiwetz und Weselsky. Ueber Mono- und Bijodphenol, Akad. Ber. 60, S. 290.
1870. Constitution der Camphergruppe, diese Ber. III, S. 539.
 Hlasiwetz und Habermann. Zur Kenntniss einiger Zuckerarten, Akad. Ber. 62, S. 125 und Annal. der Chem. u. Pharm. 155, S. 120.
 Ueber die Basicität der Glucon- und Lactonsäure, Annal. der Chem. und Pharm. 158, S. 258.
1871. Ueber das Umbelliferon, diese Ber. IV, S. 550.
 Hlasiwetz und Habermann. Ueber die Proteinstoffe, Ann. der Chem. und Pharm. 159, S. 304 und Akad. Ber. 64, 299.
1872. Hlasiwetz und Weselsky. Jodirungsprodukte der isomeren Säuren ($C_7H_6O_2$), diese Ber. V S. 380.
 Hlasiwetz und Kachler. Abkömmlinge der Sulfocarbaminsäure, diese Ber. V, S. 802.

1874. Hlasiwetz und Habermann. Ueber die Proteinstoffe, *Annal. der Chem. und Pharm.* 169, S. 150.
 Hlasiwetz und Weidel. Ueber das Pencedanin und das Orosolon, *Ann. der Chem. und Pharm.* 174, S. 67.
 Hlasiwetz und Habermann. Ueber das Gentisin, *Akad. Ber.* 70, S. 211 und *Ann. der Chem. und Pharm.* 175, S. 62.
1875. Hlasiwetz und Habermann. Ueber das Arbutin, *Ann. der Chem. und Pharm.* 177, S. 134.
 Hlasiwetz und Habermann. Ueber das Gentisin, *Ann. der Chem. und Pharm.* 180, S. 343.

Ludwig Carius

wurde am 24. August 1829 zu Barbis am Harz als Sohn eines Predigers geboren. Er verlor seine Mutter, nachdem er kaum das vierte Lebensjahr zurückgelegt hatte, und fünf Jahre später seinen Vater. Die so elternlos gewordene Familie war zahlreich und Ludwig der jüngste von den Brüdern. Der Vater hatte die Absicht gehabt, die Söhne studiren zu lassen, nun konnte durch die veränderten Verhältnisse dieser Wunsch des Verstorbenen nur theilweise zur Ausführung gelangen. Ludwig ward nach Goslar gebracht zum Besuch der dortigen Schule. Er lebte bei Fremden, fand aber an einem Freund seines Vaters, dem Oberpfarrer Gehrig in Goslar, eine wesentliche Stütze und einen treuen Berater. Carius erwähnte die lebhafteste Fürsorge desselben für ihn später noch häufig mit dem Gefühle herzlicher Dankbarkeit.

Seinem Interesse für Naturwissenschaft entsprechend ward er, nachdem er den Schulcursus durchgemacht hatte, zu einem Apotheker in Goslar in die Lehre gegeben, und kam dann später in ein kleines pharmaceutisches Laboratorium nach Lüneburg. Dort erwachte in ihm die Liebe für seinen späteren Beruf, er beschloss Chemie zu studiren und überwand die Hemmnisse, die sich seinen Plänen entgegensetzten, durch seltenen Fleiss und Energie. Die Mittel zum Studium verschaffte er sich theilweise selbst durch Ertheilung von Privatunterricht. So konnte er, nachdem es ihm sogar gelungen war, ein Abiturientenexamen zu absolviren, im Jahre 1850 die Universität Göttingen beziehen, um sich bei Wöhler dem Studium der Chemie zu widmen.

Sehr bald erwarb er sich durch seine Ausdauer, seinen Fleiss, seine manuelle Geschicklichkeit und sein Interesse für die Sache die besondere Zuneigung seines Lehrers, welcher ihn an Bunsen empfahl, dessen Assistent er 1852 wurde. In dieser Stellung verblieb er sechs Jahre. Während dieser Zeit promovirte er und habilitirte sich, auch

seine ersten Arbeiten hat er damals veröffentlicht. Ende 1858 richtete er ein kleines Laboratorium ein, das ihm gestattete, allerdings mit beschränkten Mitteln, seine eigenen Arbeiten fortzusetzen und die eifriger Schüler zu leiten und zu überwachen.

Mit weich' rastlosem Eifer er sich jetzt seiner Aufgabe, als Lehrer und Forscher zu wirken, hingab, wie von Morgens früh bis in die späte Nacht hinein seine Gedanken nur dies eine Ziel verfolgten, vermog nur der ganz zu erlauben, der selbst Zeuge seines eifrigen Strebens war. Und dies Streben blieb nicht ohne Erfolg — das kleine Laboratorium war mit Praktikanten stets gefüllt, und bald mussten durch allerlei kleinliche Mittel die Zahl der Plätze vermehrt werden. Wie es möglich wurde in einem Raum, der in einem modernen Laboratorium kaum für 4 genügen würde, etwa 16 Praktikanten unterzubringen, ist schwer auseinanderzusetzen. Dabei waren alle Einrichtungen sehr primitiv und kümmerlich, oder auch garnicht vorhanden, und doch wurde hier eifrig gearbeitet. Der Fleiss des Lehrers musste auf die Schüler von Einfluss sein und zahlreiche Arbeiten von Carius selbst und seinen Schülern sind aus dem kleinen Laboratorium hervorgegangen.

Im Jahre 1865 erhielt Carius einen Ruf als Professor der Chemie nach Marburg, den er annahm. Schon vier Jahre früher war er in Heidelberg zum Extraordinarius ernannt worden. In demselben Jahre hatte er sich mit Fräulein Bach, der Tochter eines südamerikanischen Plantagenbesitzers, vermählt und mit dieser in einer glücklichen, aber nur sehr kurzen Ehe gelebt. Fast schon nach Jahresfrist war er Wittwer geworden, aber auch Vater eines Knaben, der jetzt mit ihm nach Marburg zog. Dort vermählte er sich 1869 zum zweiten Mal mit Fräulein Selma Ranke, der Tochter des Professors der Theologie Ranke. Er hätte nun ein schönes und heiteres Leben führen können, das Ziel seines Ehrgeizes war erreicht, und in seiner stillen, freundlichen Häuslichkeit fand er das Glück und die Ruhe, welche bei so anstrengender, geistiger Arbeit unumgänglich nothwendig sind. Aber nur kurze Zeit sollte er dies alles geniessen. Ein Lungenleiden, das er schon seit lange hatte und das er in der Zeit der Jugend kaum beachtet, brach nun mit erneueter Macht hervor. Durch seine vieljährigen Arbeiten mit Chlor, bei denen er nicht immer die nöthige Rücksicht auf seine Gesundheit übte, wie es denn auch sehr schwer gewesen wäre bei den mangelhaften Einrichtungen seines Heidelberger Laboratoriums, hatte sich das Uebel wesentlich verschlimmert. Er bekam eine Pleuritis, von der er nur langsam genas, und zwei Jahre später eine sehr heftige Lungenentzündung, von der er sich nie wieder erholte. Er konnte sich nicht entschliessen, den Winter im Süden zu verbringen und glaubte, dass eine Ferienreise nach Italien genüge, um seine erschütterte Gesundheit wieder herzustellen. Leider

hat er sich darin getäuscht. Sein Ende nahte rascher, als irgend vorherzusehen war — mannigfache Umstände mögen dazu beigetragen haben. Der Verlust zweier Kinder in einem Winter ist ihm sehr nahe gegangen, das beständige Einathmen von Untersalpetersäuredämpfen, denen er durch die Unvorsichtigkeit seines Assistenten und ohne sein Wissen wochenlang ausgesetzt blieb, und schliesslich eine Erkältung, welche er sich in dem rauhen Winter zuzog, mögen als letzte Ursachen angegeben werden. Vom 7. Februar an konnte er das Bett nicht mehr verlassen, er starb am 24. April 1875 in nicht vollendetem 46. Lebensjahre.

Welche Verdienste sich Carius um unsere Wissenschaft erworben hat, von welchem Erfolg seine Wirksamkeit als Forscher begleitet war, will ich versuchen dadurch zur Anschauung zu bringen, dass ich den Inhalt seiner wichtigsten Untersuchungen hier skizzire.

Seine erste selbstständige Arbeit handelt von den Chloriden des Schwefels. Hier weist er nach, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel $S\text{Cl}_2$ keine chemische Verbindung ist, dass seine Zusammensetzung nicht constant sei, dass er sich bei der Destillation und beim Durchleiten trockener Luft zerlege und dass er deshalb entweder als ein Absorption von Chlor in Halb-Chlorschwefel, oder als ein Gemenge von Halb-Chlorschwefel $S_2\text{Cl}_2$ mit Zweifach-Chlorschwefel $S\text{Cl}_4$ angesehen werden könne. Carius entscheidet sich für die letztere Ansicht und sucht diese durch Versuche zu stützen. Zunächst betont er, dass bei den Umsetzungen des braunen Chlorschwefels mit organischen Verbindungen (Benzoësäure und deren Salze, Alkohole, schwefelaaure Salze u. s. w.) niemals Chlor oder Chlorsubstitutionsprodukte entstehen, was doch nach der von ihm verworfenen Anschauung erwartet werden müsse, während er weiter das auftretende Chlorthionyl SOCl_2 als ein Zersetzungsprodukt von $S\text{Cl}_4$ ansieht und auch darin eine Stütze für die von ihm vertheidigte Ansicht findet.

Nachdem Wurtz hervorgehoben hatte, dass diese es nothwendig erscheinen lasse, Gemische mit mehr Chlor als der Formel $S\text{Cl}_2$ entspricht, darzustellen, zeigt Carius, dass dieses auch wirklich möglich ist und weist ferner darauf hin, dass für das Selen das Tetrachlorid isolirt werden könne.

Im Anschluss an diese Versuche studirt Carius die Einwirkung des Chlorthionyls auf Alkohole. Der Zusammenhang mit der früheren Arbeit wird namentlich dadurch gegeben, dass der Halb-Chlorschwefel als geschwefeltes Chlorthionyl aufgefasst wird.

Man hat $S_2\text{SCl}_2$ und SOCl_2 .

Hieran reiht sich eine Untersuchung des von Gerhardt und Chancel entdeckten Chlorids der äthylschwefligen Säure, bei welcher

einige Doppelläther der schwefligen Säure entdeckt und beschrieben werden.

Von hervorragender Wichtigkeit ist Carius' Methode zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Schwefel u. s. w. in organischen Verbindungen, welche noch in die ersten Jahre seiner Heidelberger Docentlaufbahn fällt. Die Arbeit ist so bekannt, als dass ich hier darüber referiren müsste. Jeder Chemiker hat schon Gelegenheit gehabt, die Vortrefflichkeit der Methode selbst kennen zu lernen und ihren hohen Werth zu erproben. Später hat Carius noch durch einen seiner Schüler ersuchen lassen, eine ähnliche Methode auch zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durchzuführen.

Im Jahr 1862 beginnt Carius seine bekannten Arbeiten über Addition von unterchloriger Säure. Um die Untersuchung richtig zu würdigen, muss man sich erinnern, dass erst wenige Jahre vorher die sogenannten ungesättigten Verbindungen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt hatten; Kekulé hatte etwa ein Jahr vorher die Studien über organische Säuren begonnen und dabei die Wasserstoffadditionen als für diese Klasse von Körpern charakteristisch erkannt. An diese Thatfachen knüpft Carius an und erweitert dieselben wesentlich durch seine Resultate. Er beginnt mit der Darstellung von Aethylenchlorhydrat und entdeckt so eine Reaction die später vielfach als Methode der Gewinnung für diesen Aether des Glycols benutzt wurde. (Uebrigens hat Carius damals gleichzeitig noch eine andere Darstellungsweise dieses interessanten Körpers aufgefunden, aus Glycol und Chlorschwefel.) Später dehnt Carius die Reaction auf das Amylen aus und auch an die Citraconsäure kann er unterchlorige Säure addiren und gewinnt so die Chloreitramalsäure, die als Ausgangspunkt für andere interessante Säuren benutzt wird. Dann zeigt Carius, dass auch Wasserstoffsperoxyd von organischen ungesättigten Verbindungen addirt werden kann, was in der Darstellung von Amylenglycol aus Amylen illustriert wird.

Hier möge auch daran erinnert werden, dass Carius in einer theoretischen Abhandlung über die Ursache der Homologie den Begriff der physikalisch isomeren Körper aufstellt und dass er durch einen seinen Schüler die Synthese der Buttersäure aus Aethylverbindungen ausführen liess noch bevor Frankland und Duppa ihre dahin zielenden Arbeiten veröffentlicht hatten.

Einige Jahre später nimmt Carius seine Arbeiten mit unterchloriger Säure wieder auf. Er studirt jetzt die Einwirkung derselben auf das Benzol und entdeckt so die Phenose, diese eigenthümliche Substanz über die wir leider nicht genug wissen, um über ihre Bedeutung ein endgültiges Urtheil abgeben zu können. Da die Entdeckung derselben in die Zeit fällt, in der Kekulé seine Ansichten über

die Constitution der aromatischen Verbindungen aussprach, und die Phenose sich nicht wohl in den Rahmen jener Vorstellungsweise einpassen liess, so wurde das Interesse an diesem Körper noch erhöht. Aehnliches gilt von den kurze Zeit darauf aus Benzol und chloriger Säure gewonnenen Verbindungen, der Trichlorphenomalsäure, der Phenomalsäure und der Phenakonsäure. Auf die Untersuchung dieser Körper hat Carius eine unendliche Zeit und Mühe verwendet. Zunächst schien es, als ob hier eine Reaction entdeckt wäre, welche die Vorstellungen, die man bis dahin über das Benzol gehabt habe, erschüttern müsse. Erst nach einigen Jahren konnte Carius die richtige Interpretation seiner Beobachtung geben: die Phenakonsäure war identisch mit der Fumarsäure, gewiss ein in vieler Hinsicht bemerkenswerthes Resultat.

Diese Untersuchungen führen Carius noch zu einer anderen wichtigen Entdeckung bei der es sich auch wieder um Oxydationsprodukte des Benzols handelt, als welche er jetzt Benzoesäure und Phtalsäure erkennt. Diese überraschende Thatsache ergibt sich ihm allerdings nicht sofort in ihrer ganzen Schärfe, er schwankt zunächst über die Auffassung seiner Resultate, die er aber endlich mit voller Bestimmtheit ausspricht, und die später durch einige Analogiefälle hat bestätigt werden können.

Die beiden letzten grösseren Arbeiten handeln von dem Ozon und von der Entstehung der salpetrigen Säure, der Salpetersäure und des Wasserstoffhyperoxyds in der Natur. Carius hatte sich ganz gelegentlich und kurz, wahrscheinlich durch eine zufällige Veranlassung bestimmt, mit der Löslichkeit des Ozons in Wasser und mit dem Ozonwasser, dessen therapeutische Wirkungen damals sehr gepriesen wurden, beschäftigt. Erst der Widerspruch, den er durch diese Mittheilungen hervorrief, reizte ihn zu einer gründlichen Untersuchung, welche seine ersten Angaben durchaus bestätigten, namentlich feststellten, dass Ozon in Wasser löslich und darin wenigstens bei niederen Temperaturen ziemlich unveränderlich sei, dass es das Wasser nicht zu Wasserstoffhyperoxyd und ebenso wenig den Stickstoff zu salpetriger Säure oxydire. Auch den Absorptionscoefficienten für das Ozon und eine Reihe anderer wichtiger Eigenschaften desselben wurden damals noch aufgefunden.

In der sehr dankenswerthen Untersuchung über Entstehung von Stickstoffverbindungen in der Natur weist Carius zunächst einige Annahmen, die früher in dieser Beziehung gemacht worden waren, als irrig nach. Er kommt darauf zurück und zeigt durch Versuche unter den verschiedensten Bedingungen, dass Ozon den Stickstoff niemals oxydiren könne. Weiter weist er nach, dass die Angaben von Böttger und Schönbein, wonach beim Verdampfen des Wassers eine Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak stattfindet, auf einem

Irrthum beruhe. Nach Carius findet eine Oxydation des freien Stickstoffs nur statt bei der elektrischen Entladung und bei Oxydationserscheinungen anderer Körper. Eine Hauptquelle für die Bildung von Oxyden des Stickstoffs ist, wie er weiter darthut, die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon, während die bekannten Oxydationsvorgänge des Ammoniaks durch elektrische Entladung und bei Gegenwart elektrischer Substanzen nur erwähnt werden.

Noch bis Ende 1874 war Carius mit diesen Arbeiten beschäftigt, die Pläne zu neuen Untersuchungen trug er in sich, da überraschte ihn die Krankheit, die sein Ende herbeiführte. Er hatte keine Ahnung, dass er so früh seiner ihm so werthen Thätigkeit entrissen werden sollte, und noch bis in die letzten Stunden vor seinem Tode gehörten seine Gedanken seinen Schülern und seinen Arbeiten. Er ordnete vom Krankenlager noch so Vieles dahin Zielende an, schrieb Briefe über das Auszuführende und selbst in seinen Phantasien sprach er Dinge aus, die zeigten, dass sein Geist auch dann noch wissenschaftliche Fragen zu bewältigen suchte.

Er ist dahingegangen — durch seine Untersuchungen hat er sich in der Wissenschaft einen dauernden Ehrenplatz errungen; wir, seine Schüler und Freunde trauern um den so früh Verlorenen, dem wir so viel zu danken haben und von dem wir noch so viel erwarteten.

Ladenburg.

Berichtigungen.

- Heft 17, Seite 1671, Zeile 15 v. o. lies: „Avidität“ statt „Acidität“.
 - - - 1676, - 16 v. o. in der Gleichung lies: „SO“ statt „SO₂“.
 - - - 1676, - 20 v. o. lies die Gleichung: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl}$
 $\quad \quad \quad = 2\text{KCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
 - 18, - 1902, - 16 v. o. lies: „5 Pfd.“ statt „540 Kilo“.
 - - - 1902, - 13 v. u. lies: „eingeramnter“ statt „eingeramnten“.

Nächste Sitzung: Montag, 15. Januar.

.....

Autoren-Register.

A.

- Abel, F. A., Comprimirte Schiessbaumwolle 1939.
- Abeljanz, H., Ueber Benzolkalium 10.
- Accworth und Armstrong, Reduction der Salpetersäure 1134.
- Ackroyd, W., Metachromismus 281.
- Alberti, A., Einwirkung von HBr auf Croton- und Isocrotonsäure 1194.
- Alexejeff, W., Ueber Bromhydrat 1025. Löslichkeit von Amyl- und Butylalkohol und Essigäther in Wasser und umgekehrt 1442. Bildung von Acetylen aus Methan 1606. Löslichkeit von Wasser in Phenol und Phenol in Wasser 1810.
- Amato, D., Spaltung des Chlorals mit Jodkalium und Jodsäure 88.
- Anderson, Ueber Barholz, Baphin, Baphinsäure, Baphiniton 1808.
- Andrews, J., Wechselnde Zusammensetzung von Flusswasser 74.
- Annaheim, J., Ueber Dibrom- und Dijoddinitroxysulfobenzid 660. Ueber einen neuen Kresolfarbstoff 662. Ueber Krystallgestalt, spezifisches Gewicht und Molekularvolumen des Oxysulfobenzids 1148. Ueber das absolute Gewicht der Atome, ein Vorlesungsversuch 1151.
- Anschütz, R. und Schultz, G. Ueber eine neue Bildung des Azobenzols 1398. Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk 1400. Ueber Nitrophenanthrenchinon 1404.
- Armstrong, H. E., Krystallisirtes Glycerin 280. Nomenclatur der Paraffine und ihrer Derivate 1680.
- Armstrong u. Accworth, Reduction der Salpetersäure 1134.
- u. Frankland, Trinkwasseranalyse 505.
- u. Gaskell, Ueber Metaxenol 849.
- und Harrow, P., Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf die Haloidabkömmlinge v. Phenol 73. Einwirkg. von HNO₃ auf Tribromphenol 74.
- Aronheim, B., Das Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger 1788. Synthese des Tolybutylens 1789. Ueber gechlorte Toluole und Dichlorbenzoesäuren 1798. Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid auf Benzol 1898.
- Atterberg, A., Einwirkung von Cl auf Nitronaphtalin 816. 926. Ueber die Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren 855. Zur Kenntniss des Berylliums 856. Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitroverbindungen des Naphtalins 1187. Ueber die Ferrocyanverbindungen des Herrn Wyruboff 1475. Ueber einige aus den α - und β -Naphtalinen dargestellte Naphtalinderivate 1730. Ueber die Constitution einiger Naphtalinverbindungen 1734.
- Auberin, Box, Bobliqua u. Leplay s. u. Pat. 1694. 1695.
- Aunier, A. und Wilkes, J. P. a. u. Pat. 646.
- Austen, P. T., Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate 621. 918.

B.

- Baeyer, Adolf, Ueber das Phtalin und das Phtalidein des Phenols 1280.
- Bahlmann, A., Orthobromsulfobenzol-saures Silber mit Brom 1862.
- Baker, W., s. u. Pat. 1696.
- u. Unwin, J., s. u. Pat. 199.
- Balbiano, L. G., Ueber Gährungs-amyalkohol 1437. 1692.
- Balland, Zuckergehalt der Agave 1934.
- Bandrowski, E., Ueber die Condensationsprodukte des valorian- und capronsäuren Guanidins 240.
- Barbieri, J., Tanninbestimmungen 78. Gemischte Azoverbindungen 79. 386.
- Bardy, Ch. u. Riche, A., Auffindung des Aethylalkohols in Gemischen 638. Einige Abänderungen in der Zuckeranalyse 1085.
- Barrat, J. B. und Salvétat, Mittel die Pflanzenfaser zu zerstören, ohne die Thierfaser zu verändern 68.
- Barrow, J. und Crosfield, C. J., s. u. Pat. 204.
- Barth, L., Ueber ein ätherartiges Derivat des Resorcins 308. Nekrolog auf Heinrich Hlasiwetz 1961.
- u. Senhofer, C., Ueber Phenolmetasulfosäure 969. Ueber Dibenzamid 975. Berichtigung 1073.
- , M., Ueb. die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat 1455.
- Bastian, Bacterienbildung im gekochten Harn 1430.
- de la Bastie, F. B. A. R., s. u. Pat. 644.
- Battistini, A. und Moriggia, A., Giftige Alkaloide aus Leichentheilen 197. 1438. Schleimfreie Galle fällt Leim, Eiweiß etc. 199.
- Baumann, E., Ueber Sulfosäuren im Harn 54. Ueber α -Kressylschwefelsäure 1389. Ueb. die Synthese von Aetherschwefelsäuren der Phenole 1715.
- u. Herter, E., Ueb. das Verhalten der Phenole im Thierkörper 1747.
- u. v. d. Volden, R., Zur Kenntniss des Verhaltens der Terpene im Organismus 1746.
- Beatson, W., s. u. Pat. 641.
- Bechi, E., Regenwasserstatistik 346. Agrikulturchemische Untersuchungen 1438.
- Becker, F. und Kraft, F., Ueber das Zerfallen des Naphtalintetrachlorids 1088.
- Beckett, G. H. u. Wright, C. R. A., Untersuchung d. Opiumbasen u. ihrer Abkömmlinge 70. 279. Einwirkung organ. Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide 508.
- Beckurts, H., Derivate der Metamidol-sulfobenzol-säure 474. 477. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acetonitril 1594.
- u. Otto, R., Directe Ueberführung der Nitrile in zusammengesetzte Aether 1590. Ueber die Einwirkung von Basen auf die gechlorten Acetonitrile 1591. Ueber α -Monochlorpropionitril 1592. Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden, flüssigen Dichlorpropionitrils 1593. Zur Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure 1876.
- Bedson, P. P., Verbindungen von Aether mit wasserfreien Chlormetallen 74.
- Behrend, Paul, Ueb. die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole 1334.
- Beilby, G. T., s. u. Pat. 203.
- Beilstein, F. u. Kurbatoff, A., Ueb. Tetrachlorbenzol 579. Ueb. Chlor-nitraniline 683. 1688.
- Le Bel, J. A., Veränderung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Wasser 60. Ueber die Amylalkohole 358. 732.
- Bell, Ch. E., Ueber ein Aethylderivat des Pyrrols 935.
- Bellamy, F. und Lechartier, G., CO₂-Entwicklung aus Früchten bei Abschluss von O 65.
- Bellati, M. und Naccari, A., Ueber

- die thermoelektrischen Eigenschaften des Natriums 1127.
- Bellucci, G., Vorkommen von H_2O_2 in den Pflanzen 88. Ozonbildung durch Wasserverstäubung 581.
- Benedikt, R., Ueber Mono- und Dimethylpyrogallol 125.
- Bente, F., Zur Darstellung der Levulinsäure und über Caragheenzucker 1157.
- Bensinger, E. und Michaelis, H., Ueber Amido- und Diazophosphensäure 518. Ueber das Verhalten der Phosphoryl- und Nitrophosphorylensäure beim Erhitzen mit Natronkalk 517.
- Berglund, E., Ueb. Amido- und Imidosulfonsäure 252. 858. 1896.
- Bergstrand, C. E., Ueber Auswitterungen von Alaunsalzen und deren Einfluss auf die Vegetation 857.
- Bernthsen, A., Zur Kenntniss der Amidine einbasischer, organischer Säuren 429.
- Berthelot, Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme schwer löslicher Körper 66. Verbrennungswärme des Acetylens 192. Untersuchungen über chemische Wärmetönungen: Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure. Auflösung des Aldehyds in Wasser. Verbindung des Amylens mit HBr, HJ u. HCl. Verbindung des Aethylens mit Br 347. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol 349, Toluol, Aethylen, Amylen 350. Auflösung der benzolsulfosauren Salze 350. Reaction der H_2SO_4 auf Alkohole 355. Bildung einiger Alkohole und Aether 356. 359. Hexanitromannit 360. Bildung der Haloidäther und des Oxamids und Formamids 440. Bildung des Kaliumhyposulfits 441. Bildungswärme des Ozons 962. Bildung des Propylaldehyds. Uebergang d. hydroschwefelsauren Natriums in schwefligsaures 1446. Constitution des Hydroxylamins 1448.
- Die bei der Explosion des Pulvers stattfindenden Reactionen 441. 444. Identität des Styrolens mit dem Cinnamen 443. Ueber die durch Wärme erzeugten Kohlenwasserstoffe und über die Zusammensetzung des Leuchtgases 725. 728. Zersetzung des Ammoniumnitrats durch Wärme 730. Absorption des Stickstoffs und Wasserstoffs durch organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur 962. 1031. 1609. Reaction zwischen CO u. H; und CH_4 und CO_2 , 1032. Bildung und Zersetzung binärer Körper bei dunkler Entladung 1032. Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte 1611. Einfluss beider Elektricitäten auf verschiedene Gase 1936.
- Berthelot u. Louguinin, Basicität der Citronensäure 59. Thermische Constanten der Phosphorsäure 61. 63.
- Bertoni, G., Continuirliche Darstellung von Aethylnitrat 1692.
- Bertrand, A., Darstellung von HBr 194. Galvanische Absätze von Al, Mg, Cd, Bi, Sb, Pd 1809.
- , E., Friedelit 851.
- Betts, J. Y., s. u. Pat. 664.
- Beuttel, Cyankalium und organische Halogenverbindungen 223.
- Bidaux, R. und Guyot, P., Nachweis der Rosolsäure neben Fuchsin im Wein 1939.
- Biedermann, R., Die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington-Museum 952. Ueb. Disuccinylphenylendiamin 1668.
- Bielohoubek, A., Einwirkung von Propylenchlorid auf wässrige Pottasche, Bildung von Trichlorhydrin, Ueber Methylpropylcarbinol 924.
- Bird, M., s. u. Pat. 651.
- Binder, F. Einwirkung von HBr und HJ auf Zimmtsäure 1195.
- Bischof, G., s. u. Pat. 207.

- Bisio, G., Einwirkung von Leim auf Quecksilberverbindungen 1488.
- Blackley, H. G., Neue Form eines Ureometers 1135.
- Blain, J., s. u. Pat. 1695.
- Blatzbecker, A., Ueber Benzylisoxylol und Benzylisophtalsäure 1761.
- Blews, W. H. M., s. u. Pat. 199.
- Blindow, R., Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch 19.
- Blomstrand, C. W., Correspondenz aus Lund 858.
- Bobliqua, Box, Auberin und Lepay s. u. Pat. 1694. 1695.
- Böhm, Jos., Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern 123. Ueber die Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser in Sonnenlichte 810.
- Börnstein, E., Erfahrungen bei Darstellung des Aethylenglycols 480. Erwiderung an Hrn. Demole 817.
- Böttger, R., Versuche mit dem Crookes'schen Radiometer 798. Vorlesungsversuche, Absorption von Wasserstoff durch Palladium 1795.
- Böttlinger, C., Ueber Sulfopara- und metabrombenzoësäure 177. 802. 1251. Ueb. Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure 404. Die trockne Destillation der Weinsäure 670. Vorläufige Mittheilungen gemischten Inhalts 802. Ueber einige Uvitinsäurederivate 804. Die Condensationen der Brenztraubensäure 536. Ueber die Schwefelmilchsäure 1061. Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure 1064. Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Brenztraubensäure 1621. Ueber die Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der Sulfo-para-brombenzoësäure 1782. Ueber die Säuren $C_6H_6O_4$ 1821.
- u. Cöllen, Th., Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlor-dracylsäure) 1247.
- Boguski, J., Geschwindigkeit chemischer Vorgänge 1442. 1599. 1646. 1809.
- Boguski, J., u. Hemilian, V., und Mendelejeff, D., Zusammendrückbarkeit v. Gasen bei geringem Druck 1812. 1841.
- Bogdanoff, Einwirkung von $SbCl_5$ auf Azobenzol 1598.
- Boillot, A., Ozonhaltige Luft verhindert Fäulnis 190.
- Bondouneau, L., Hydratation der Stärke 61. 69.
- Bontmy, H., und Faucher, L., Bereitung des Nitroglycerins 1807.
- Borodin, A., Quantitative Harnstoffbestimmung 1029.
- Bouilhet und Christoffe, Nickelers von Neu-Caledonien 1190.
- Bouiltron, E., Auffindung des Rosanilins im Wein 1809.
- Bourgeois, A. u. Schützenberger P., Ueb. d. Albuminkörper 62. Spaltungsprodukte d. Proteinkörper 853.
- Roussingault, J., Einfluss der Ackererde auf die Salpetersäurebildung 445. Kieslung und Kohlung von Pt und verwandten Metallen 508. Untersuchung des Seine-Wassers 505. Vegetation des Mies in kohlenstoffreicher Atmosphäre 724. Zuckergehalt der Blumenblätter 1938. Künstlicher Magnetit 1939.
- Bowers, W. H. und Fyfe, D. A., s. u. Pat. 1698.
- Box, Auberin, Bobliqua und Lepay s. u. Pat. 1694. 1695.
- Brandenburg, R. u. Brunner, H., Vorkommen der Bernsteinsäure in unreifen Trauben 982.
- Braun, O., s. u. Pat. 652.
- Bremer, G. J. W., Aepfelsäure aus Vogelbeeren 63.
- u. van't Hoff, J. H., Ueber die aus activer Weinsäure dargestellte Bernsteinsäure 215.
- Briosi, G. und Paternd E., Ueber Hesperidin 250.
- Brogie, Cyanosform 225.
- Brown, Gährungsversuch mit reinem Glycerin 509.

- Browne, A., s. u. Pat. 647.
- Brückner, Al., Oxydation des Isoxylole (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure zu Metatoluylsäure 405. Monobromparatoluylsäure aus Paratoluylsäure u. Br 407.
- Brühl, J. W., Ueb. substituirte Amidosäuren 84. Ueber Dampfdichtbestimmungen 1868.
- Brügnatelli und Zénoni, Alkaloid aus Maismehl 1437.
- Brunner, H., Vorläufige Mittheilung 1744.
u. Brandenburg, R., Vorkommen der Bernsteinäure in unreifen Trauben 982.
- Bruylants, H., Ein Vorlesungsversuch (Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff, Reaction von N_2O_3 , N_2O_4)
- Bücking, R., Ueber Paroxybenzaldehyd aus Anisaldehyd 527.
- Bulk, C., Ueber eine einfache Saug- und Druckluftpumpe 1871. Ueber einen einfachen Scheidetrichter 1898.
- Bunge, N., Elektrolyse wässriger Lösungen von Oxalsäuresalzen 78. Elektrolyse von wässriger Ameisensäure 1526.
- Bürg, O., Ueb. Braunkohlentheer 1207.
— u. Liebermann, C., Ueber das Brasilin 1888.
- Burzell, J., s. u. Pat. 207.
- Butlerow, A., Ueber Pseudobutylen 77. Diisobutylen, Octylalkohol, Diamylen 1605. 1667.
- Busse, E., Die Bestandtheile des Tolu balsams 820.
- Byron, G. G. de Luna, s. u. Pat. 645.
- C.
- Cahours, A., Ueber die Sulfine 67.
— und Demarçay, E., Einwirkung der Oxalsäure auf verschiedene Alkohole 1609.
- Caillelet, L., Aschenanalyse mehrerer Schwämme 960.
- Calderon, L., Rotationsvermögen des Rohrzuckers 1446.
- Cannizzaro, S., Ueb. Santonsäure und Hydrosantonsäure 1690.
- Carnelly, F., Hohe Schmelzpunkte von Metallsalzen 282. Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf Kupfer 951.
- Carnot, A., Doppelsalz von Kaliumhyposulfit und Wismuth 1434.
- Carstanjen, Nekrolog auf Max May 212.
- Castelhar, J., s. u. Pat. 204.
- Cazeneuve, P., Darstellung einer dünnen, leitenden Schicht für Galvanoplastik 968.
- Čech, C. O., sirdende Eigenschaften der Veridinsäure 278. Ueber die Amide des Chlorals, 337. Verbindung des Chlorals mit Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure 731. Ueber das Trichloralcyanid 1020. 1443. Gährungserscheinungen in gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten 1025. Ueber Chloralcyanidcyanat und seine Derivate 1253.
— und Schwebel, F., Dichloressigsäure und Chloralhydrat 1443.
- Carletti, B., Weinalysen 196.
- Champion, P., und Pellet, H., Drehungsvermögen des Asparagins und Einfluss desselben auf die optische Zuckerprobe 724. Aequivalenz der Alkalien etc. in Aschen 1449. Stickstoffbestimmung in organischen Nitroverbindungen 1610
- Chappuis, P., und Krafft, F., Ueber einige Fettsäuren 1087.
- Le Chatelier, H., Schlacken im Puddelstein 732.
- Chatin, Ad., Weite Verbreitung des Jods in der Natur und Nachweis sehr geringer Mengen desselben 348.
- Chiappe, P., und Malesci, O., Reduction von Kaliumjodat zu Jodtrifluorid 127.
- Chivers, S., s. u. Pat. 1696.
- Christofle und Bouilhet, Nickelerz von Neu-Caledonien 1130.
- Christomanos, A., Diphenyl und Diacetyl 83.

- Church, A. H., Dysodil 1805.
 Cicognani, J. A., s. u. Pat. 202.
 Claessen, P., Berythdrat, in geeigneter Weise präparirt, zu allen Zwecken der CO₂ Absorption anwendbar 174. Ueb. Mercaptan 854.
 Clark, A. M., s. u. Pat. 201, 204, 641, 642, 651, 1696, 1696, 1698.
 —, T., s. u. Pat. 652.
 —, W., s. u. Pat. 1697.
 —, W., und Tallermann, D., s. u. Pat. 651.
 Claus, Ad., Mittheilungen aus dem Universitätslaborat. zu Freiburg i. B. Cyankalium und organische Halogenverbindungen 228. Ueber Sulfoharnstoffderivate 226. Einwirkungen von alkoholischer Ammoniaklösung auf substituirte Harnstoffe 698. Einfache Darstellung von Propylengas 695. Ueb. die Structur der Cyansäure 721, 1165. Rhodanwasserstoffsaures Melamin 1915. Ueberführung von Ricinusöl säure in Stearinsäure 1916.
 Clermont, A., Darstellung von Trichloressigsäure 191.
 de Clermont, Ph., Ueber Phenylsulfoharnstoff 446. Acetylperisulfocycansäure 849. Ueber Phenyl- und Naphtylsulfoharnstoff 1188.
 — und Wehrlin, Ueber den Naphtyl- und Kresylsulfoharnstoff 1435.
 Cloës, S., Elaeol-, Stearol- und Margarolsäure aus Elaeococcaöl 445. Elaeo-margarin-, -stearin- und Elaeolsäure 1934.
 des Cloizeaux, Ueber Microclin 728.
 Cohen, B. S., s. u. Pat. 643.
 Cölln, Th., Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoesäure (Chlordracylsäure) 758.
 — und Böttlinger, C., Ueber die Sulfosäure der Chlordracylsäure 1247.
 Cole, S., s. u. Pat. 1697.
 Coombs, J. C., s. u. Pat. 1695.
 Coquillion, J. J., Bildung des Anilinschwars durch Elektrolyse 352. Ersatz der Platinelektroden durch Palladiumspiralen bei eudiometrischen Analysen 1446. Explosionsfähigkeit der Gemenge von Sumpfgas und Luft 1610.
 Cortwinder, B., Das Entblatten der Zuckerrübe 66. Verschwinden des Zuckers in den Samenrüben 848.
 Cossa, A., Analytische Studien über italienische Mineralien und Felsarten 80. Analyse des Syenits von Biella 1126.
 Cotton, S., Verbindung des Chininsulfats mit Phenol 70.
 Counciler, C., Ueber Borsäureallyl-äther 485.
 Crossdale, B. R., s. u. Pat. 207.
 Crommydis, Bereitung der Glycolsäure 1935.
 Croesfield, C. J., und Barrow, J., s. u. Pat. 204.
 Curie, P., s. u. Pat. 206.
 —, J., und Milliet, A., Reduction der Verbindung von Chloral mit Chloracetyl durch Wasserstoff 1611.
 Czechowicz, Ueber Gasspectren 1598.

D.

- Damoiseau, O., Substitution von Chlor u. Brom mit Hilfe v. Knochenkohle 1181.
 Damour, A., Onyx von Tecall 848.
 Deacon, H., s. u. Pat. 1696.
 Deane, T., s. u. Pat. 646.
 Debray, H., Selengehalt d. Silbers 851. Dissociation des Calomels 1443.
 — und H. St. Claire Deville, Einwirkung von KCy auf Platinschwamm 855. Bereitung des reinen Osmiums 848. Ueber Ruthenium 1935.
 Dehérain, P. P., und Fremy, E., Vegetation der Zuckerrübe 730.
 Delachanal und Mermat, Apparat zur Erzeugung von Funkenspectren 359.
 Demarçay, E., Ueber Oxypyroweinsäure 962. Zwei Derivate des Acetvaleriansäureäthers 1447. Zwei iso-

- mere Säuren im Römisch-Kamillenöl 1938.
- Demarçat und Cahours, A., Einwirkung von Oxalsäure auf verschiedene Alkohole 1609.
- Demole, E., Ueber die Substitutionsprodukte des Aethylenoxyds 45. Einwirkung von Br auf Aethylenchlorhydrat 555. Ueber die Erfahrungen des Herrn E. Börnstein bei der Darstellung des Aethylenglycols 636. Ueber einen Umlagerungsfall in der Fettreihe 743.
- Deville, H. St. Claire, u. Debray, H., Einwirkung von KCy auf Platinschwamm 355. Bereitung des reinen Osmiums 848. Ueb. Ruthenium 1935.
- Dewar, Chemische Studien 1135.
- Diskonoff, D., Ersetzung des Natriumamalgams durch Natrium bei der Reduction der Säurechloride 1812.
- Ditte, A., Verbindung der selenigen Säure mit Wasserstoffsäuren 1130, 1432. Verbindungen der tellurigen Säure mit Wasserstoffsäuren 1444, 1447.
- Dittmar, W., Notiz zu der von Rebooul veröffentlichten Arbeit über die normale Pyroweinsäure 1339.
- Dobrosławin, A., Ersatz zugeschmolzener Glasröhren 76.
- Doebner, Osc., Constitution der Diphenylsulfosäure und ihrer Umwandlungsprod. 129. Ueber die Oxydation des Ditolyls 271.
- und Murdoch, J., Ueber Hydursäure 1102.
- und Stackmann, W., Ueber die Einwirkung des Benzotrchlorids auf Phenol 1918.
- Domeyko, Ueber Daubreit 726.
- Dorn, L., Einwirkung von HBr auf Fumarsäure (Brombernsteinsäure) auf Maleinsäure (Fumarsäure) 122, 1191.
- Dossios, L., Ueb. d. elektrochemische Theorie 1792.
- Dougall, A. Mc., s. u. Pat. 645.
- Drebes, Ueber Disulfanilsäure 551. Ueber Disulfobenzolsäuren 552.
- Dünner, J., Ueber das Produkt der Einwirkung von CS₂ auf Orthoamidophenol 465.
- Duncan, J., s. u. Pat. 203, 204.
- Dupertuis, Ch., und Michler, W., Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin 1899.
- Dupré, A., Vertreibung der Luft bei der N-Bestimmung 442.
- Durassier und Trève, Figuren beim Anätzen der Metalle 1610.
- Durin, E., Cellulosegährung des Rohrzuckers 1430, 1446.
- Duval, J., Equinsäure aus Stutenmilch 442.
- Duvillier, E., Zersetzung von Blei- und Barium-Arseniat und -Phosphat durch HNO₃ 189.
- Dyckerhoff, Bemerkung 564. Acetophenonchlorid 1216.

E.

- Ebert, R., und Merz, V., Ueber zwei Disulfosäuren des Naphtalins und einige ihrer Derivate 592.
- Eccles, H., Wirkung des Cu-Zn-Elementes auf Kaliumchlorat und -perchlorat 951.
- Edwards, E., s. u. Pat. 1693.
- Ellinor, G., Freestone, T. A., und Harrison, J., s. u. Pat. 648.
- Ellis, P., s. u. Pat. 1693.
- Elsaesser, E., Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen 1818.
- Ekman, F. L., Meeresströmungen in der Nähe von Ebusmündungen 857.
- und Pettersson, O., Ueber das Atomgewicht des Selen 1210.
- Ekstrand, A. G., Reten und einige Derivate desselben 855.
- Emmens, S. H., s. u. Pat. 648.
- Emmerling, A., u. Engler, C., Zur Synthese des Indigblaus 1422.
- , O., und Oppenheim, A., Eine

- neue Hydroxybenzoesäure 326. Die Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf Oxyvitinsäure 1094. Ueb. einen neuen Aether d. Acetessigsäure u. über Oxyvitinsäurebildung 1096. Oxydation des Acetessigäthers 1098.
- Engel, Krystallisation d. Phosphors 63.
- Engler, C., Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat bei Dampfdichtebestimmungen im Naphthalindampf 1419.
- und Jancke, Beiträge zur Bereitungweise des Indols 1411. Einiges über die Eigenschaften des Indole, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigblau 1414.
- und Emmerling, C., Zur Synthese des Indigblaus 1422.
- Erlenmeyer, E., Ueb. Vanillinbildung aus Eugenol 273. Wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen 273. Mittheilungen: Ueber die Extraction der sogen. löslichen Phosphorsäure aus Superphosphaten 1839. Eine einfache Darstellung von Cyanalkalimetall. Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure 1840.
- Espir, C., s. u. Pat. 1695.
- Etard, A. und Gal. H., Verwandlung der Essig- und Benzoesäure in ihre Anhydride durch Phosphorsäureanhydrid 444.
- F.**
- Fairley, T., Ueber einige Peroxyde; Ueberchromsäure 948. Bestimmung von Stickstoff 949.
- Fassbender, R., Einwirkung von PCl_5 auf Acetolimid. Aethenylphenyltolyl- (ditolyl-, -naphtyltolyl-)amidin 1214. Ueber den Schillerstoff von Atropa Belladonna 1357. Ueb. einige Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen 1358.
- Faucher, L., und Bontmy, H., Bereitung des Nitroglycerins 1807.
- Faure, C. A., und Trench, G., s. u. Pat. 649.
- Field, F., Erstarrungspunkte der Fettsäuren 508. Neues Mineral aus Cornwall 1805.
- Fileti, Acetylcyanür 82.
- und Paternò, Benzylphenol 81, Nitro- und Amidocuminsäure 81.
- Fischer, E., Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe 111. Ueber aromat. Hydrazinverbindungen 880, 1796, 1840.
- und Fischer, O., Zur Kenntniss des Rosanilins 891.
- , Ferd., Ueber die zur Sodabildung erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der beim Leblanc'schen Prozess entwickelten Gase 1558.
- , H., Wasserstrahlpumpe zum Ausaugen von Luft 747.
- , O., Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid 463. Ueber die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen 1753.
- und Fischer, E., Zur Kenntniss des Rosanilins 891.
- Fittica, F., Ueb. Nitrobenzoesäuren 788. Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoesäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure 794.
- Fittig, R., Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen organ. Säureanhydriden und Säuren. Xeronsäure 116. Zur Kenntniss der sogen. ungesättigten Verbindungen 119, 1189. Einwirkung der Wasserstoffsäuren des Br und J auf Sorbinsäure 120. Hydroxorsbinsäure, Brenzterebinsäure 121. Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure 122. Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg 1189. Ueber eine sehr einfache Darstellung der Glycolsäure 1197. Ueber neue Derivate der Schleimsäure 1198.
- Fitz, A., Ueber die Gährung des Glycerins 1348. Ueber alkohol. Gährung 1352.

- Flachfeld, J., s. u. Pat. 1696.
- Flavitzky, F., Bemerkung zur Abhandlung von H. Schiff: Zur Statistik chemischer Verbindungen 267. Ueber Amylene 1600. Ueb. mechan. Wärmetheorie 1607.
- Fleischer, A., Ueber Cyansäureverbindungen 436. Constitution derselben 988, 1459. Ueb. Bildung von Azoverbindungen 992. Ueb. Schwefelsäurequellen auf dem Torjaer Büdösberge und die Büdöshöhle 995.
- Fletcher, T., Ueb. einen neuen Gasregulator 282.
- Flögl, G., und Oser, Joh., Ueber ein neues Condensationsprodukt der Gallussäure 135.
- Flückiger, F. A., Ueber Carvol und Carvacrol 468.
- de Fontenay und de Ruolz-Montchal, H., Ueb. Phosphorkupfer 1807.
- Fordos, Nachweis von Fuchsin im Rothwein 1935.
- Forster, Fr., und Meyer, V., Untersuchung über Umlagerungen 529, 535.
- Francis, P. O., s. u. Pat. 1698.
- Frank, A., Quantitative Bestimmung der Flüsssäure. Ueb. Hartglas 1796.
- Frankland und Armstrong, Analyse von Trinkwasser 505.
- Freestone, T. A., Ellinor, G., und Harrison, J., s. u. Pat. 648.
- Fremy, E., Theorie der Glasbildung 66. Ein neues Mangansulfat 444, 960. Gährung von Kirschen in sauerstofffreier Atmosphäre 1431.
- und Dehérain, P. P., Vegetation der Zuckerrübe 730.
- Frerichs, F., u. Hübner, H., Vorl. Mittheilung über die Einwirkung von Jodeyan auf Amide 776.
- Friedburg, L. H., Bemerkung zur Bemerkung Marquart's über CS_2 128.
- Friedel, Ch., Veränderung d. Achate und Kiesel durch Wasser 61. Kry stallbestimmungen des Monobromcamphers u. Bariumnitrits 69. Ueber Gastaldit u. Glaucophan 355. Künstliche Darstellung einiger Arseniate und Phosphate 734. Deformation von Magnet Eisen 1939.
- Friedeln, Guérin, J., Titanoxychlorid und Titanoxyd 446, 730. Einwirkung von Br auf $P(O C_2 H_5)_3$ 961.
- Friese, P., Notiz über Nitromethan 394.
- Fuchs, A., und Popoff, A., Oxydation v. Benzylisopropylketon 1605. — und Wreden, F., Untersuchung des Mineralwassers der „Soljanka“ 1028.
- Fudakowski, H., Zur näheren Kenntniss der Galactose und Lactoglucose 42, 278, 1602. Zucker aus Leinsamen schleim 1602. aus Dulcit 1603.
- Fyfe, D. A., und Bowers, W. H., s. u. Pat. 1693.

G.

- Gabriel, S., Jodirte und bromirte Azoverbindungen des Benzols 1405.
- Gänge, C., Zur Spectroskopie der Blutfarbstoffe 838.
- Gal, H., und Etard, A., Verwandlung der Essig- und Benzoësäure in ihre Anhydride durch Phosphorsäureanhydrid 444.
- Gallois, N., und Hardy, E., Ueber Erythroplein 1034.
- Gamgee, J., und Purkis, R. A., s. u. Pat. 642.
- Garnitsch-Garnitzky, Einwirkung von in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöstem Kohlenoxyd auf Anilin, Toluidin, Acetylen 1606.
- Garton, W., s. u. Pat. 650.
- Garsarolli-Thurniak, K., Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorbuttersäure 1209.
- Gaskell u. Armstrong, Ueb. Metaxenol 949.
- Gantier, A., Coagulation des Blutes 69. Aufindung d. bei Verfälschungen der Rothweine angewendeten Farbstoffe 443, 852. Additionsprodukt von Acrolein und Blausäure 733.

- Bereitung reinen Albumins 961. Dis-
 sociation der Bicarbonate d. Kaliums
 und Natriums 1188, 1434, 1448.
- Georgiewsky und Leuberg, Ein-
 wirkung des Speichels auf verschie-
 dene Sorten Stärkemehl 76.
- Gerber, N., Neuer Apparat zur Fett-
 bestimmung der Milch und Beiträge
 zur Chemie derselben 656.
- v. Gerichten, E., Ueb. d. Terpen des
 Petersilienöls 258, 1125. Ueb. Apiin
 1121. Ueber das Apiol 1477.
- Gerland, B. W., Ueber einige Ver-
 bindungen des Vanadins 869.
- Gernes, D., Erstarrungspunkt eines
 geschmolzenen Körpers 850. des
 Schwefels 850. Die beiden Schwefel-
 modificationen 1482.
- Gerstl, R., Correspondenzen aus Lon-
 don 70, 279, 505, 948, 1184, 1679,
 1803.
- Patentspecificationen für Grossbri-
 tannien und Irland 199, 641, 1698.
- Gesner, E., Durchgreifende Brom-
 mirung aromatischer Substanzen 1049,
 1505. Zur Kenntniss der Naphtalin-
 sulfinsäuren 1500.
- Gianetti und Volta, Ozonzeugung
 mittelst d. Holtz'schen Maschine 84.
- Gibbs, W., Correspondenz aus Amerika,
 eine neue optische Constante, neue
 galvanische Batterie, Ueber Cobalt-
 ammoniumverbindungen 188.
- Giesel, F., und Liebermann, C.,
 Ueber Chrysamminsäure u. Chryasin
 329.
- Gill, C. H., s. u. Pat. 647.
- Girard, Aimé, Hydratation d. Cellu-
 lose 65. Umwandlung des Rohr-
 zuckers in Invertzucker 1481.
- und Laborde, das Drehungsver-
 mögen des unkrystallisirenden und
 reducirenden Zuckers in den Syrupen
 und Melassen 351.
- Ch., Dynamitherieitung 448.
- und Willm, E., Metamorphosen
 methylirtet Rosaniline 359. Tetra-
 phenylharzstoff 448, 641. Einwirkung
 von Anilinchlorhydrat auf Ortho-
 toluidin 504.
- Girard, J. de, Haltbarkeit d. Blausäure
 1445.
- Gladstone und Tribe, Zersetzung
 von Alkohol und seinen Homologen
 durch Aluminium und dessen Halogen-
 verbindungen 74. Wasserelektrolyse
 950. Gleichzeitige Wirkung von Jod
 und Aluminium auf verschiedene
 Aether 1184.
- Glatzel, E., Ueb. die bei der Lösung
 d. Titanmetalls in Säuren entstehende
 Oxydationsstufe und einige neue Ver-
 bindungen des Titans 1829.
- Gnehm, R., Correspondenzen aus
 Zürich 78, 340, 844, 1314.
- Aurantia, ein neuer künstlicher Farb-
 stoff 1245, 1557. Nekrolog auf Emil
 Kopp 1950.
- Godeffroy, R., Die Silicowolframate
 des Caesiums und Rubidiums 1868.
 Silicoduodeciwolframsäure als Reagenz
 auf Alkaloide 1792. Xanthium spino-
 sum als Mittel gegen Hundswuth 1796.
- Goetter, A., Einwirkung des Chlor-
 acetylbenzols auf Amide 1761.
- Goettig, Ch., Ueber zwei Aethyl-
 derivate der Salicylsäure 1478.
- Gombroso, Alkaloid aus Maismehl
 1437.
- Goldstein, M., Einwirkung v. Benzyl-
 chlorid auf Dinitrodiphenol 77.
- Goppelsroeder, F., Anilinschwarz
 durch Elektrolyse 59, 357, 1088.
 Electrolyse aromatischer Körper 959.
- v. Gorup, E., und Will, H., Fortge-
 setzte Beobachtungen über pepton-
 bildende Fermente im Pflanzenreiche
 678.
- Goslich, Parabromsulfobenzolsaures Sil-
 ber mit Brom 1860.
- Gotthel, B., s. u. Pat. 200.
- Gradmann, A., und Michler, W.,
 Synthese organischer Säuren und
 Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd 1912.
- Gray, J. W., s. u. Pat. 650.
- Green, W., s. u. Pat. 1694.

- Grete, E. A., Xanthogensaur. Kalkum als Mittel zur quantitativen Bestimmung v. Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzkalken bei Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulfoverbindungen 931.
- Grethen, W., Orthonitracetanilid aus Acetanilid 775.
- Griess, P., Neue Untersuchungen über Diazverbindungen 182, 627, 1653. Ueber die Zersetzung der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit salpetriger Säure 796. Zur Constitution d. Diazobenzoësäureverbindungen 1653.
- Griessmayer, E., Reduction von Nitraten durch Bacterien 885.
- Grigor, A. B. M., s. u. Pat. 205.
- Grimaux, E., Einwirkung von Harnstoff auf Bernsteinsäure u. auf Phtalsäure 443. Der der Terephthalsäure entsprechende Dialdehyd $C_6H_4(COH)_2$, Tribrombrenstraubensäure 504. Synthese des Allantoin 1131.
- Griot, G., s. u. Pat. 643.
- Grodzki, M. u. Kraemer, G., Studien über den rohen Holzgeist 1920. Ueber Bestimmungsmethoden von Methylalkohol zu Farbzwecken 1928.
- Groves, C. E. u. Stenhouse, J., Weirauchhars 75. Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin 682.
- Grünzweig, C. u. Hoffmann, R., Ueber Ultramarinkristalle 864.
- Gruener, L., Flugstaub eines Hohofens 448.
- Guareschi, J., Ueber Asparagin 1436.
- Guérin, J. u. Friedel, Ch., Titanoxchlorid und Titanoxyd 446. 780. Einwirkung von Br auf $P(OC_2H_5)_3$ 961.
- Guignet, E. u. Osorio de Almeida, G., Meteoreisen v. Santa-Catharina 1984.
- u. Telles, A., Wasser der Meerbucht von Rio de Janeiro 1984.
- Guillemare, A., Harzöle 1608.
- Gundelach, Ch., Ueber Isoxytol und Derivate 639. 1433. Doppeltalk von Calciumbicinat u. -acetat 852.
- Gustavson, G., Einwirkung von Al, J_2 auf verschiedene Körper 1607.
- Guyard, A., Gewinnung des Silbers auf nassem Wege 852. Analyse von Rückständen der Na-Fabrication und von Gaskalk 853. Ueber Vanadiumverbindungen 640. Trennung von Kobalt u. Nickel; über Siliciumplatin 852. 1033.
- Guyot, P. u. Bidaux, E., Nachweis der Rosolsäure neben Fuchsin im Weis 1939.

H.

- Haarmann, W., und Tiemann, F. Ueb die Bestandtheile der natürlichen Vanille 1987.
- Haddan, J. C., s. u. Pat. 643.
- Hake u. Thudichum, Ueb. den in Kupfer eingeschlossenen Wasserstoff 950.
- Hald, J. D. E., s. u. Pat. 208.
- Hallmann, F., Nitroäthan u. Diazonitrobenzol 889. Diäthyl- u. Dimethylbenzamid und Einwirkung von Phosgen auf dieselben 846.
- Hallsworth, S., s. u. Pat. 1698.
- Hammersehlag, W., und Liebermann, C., Ueb. α - u. β -Dinitronaphtalin 383.
- Hanmann, J., Einwirkung von PCl_3 auf Dimethylanilin 845.
- Hansen, Chloralid der Mandel-, Wein- und Aepfelsäure 1214.
- Hanssen, C. J. T., s. u. Pat. 643.
- Hardy, E., u. Gallois, N., Ueb. Erythroplein 1084.
- Hargreaves, J., s. u. Pat. 1694.
- u. Robinson, J., s. u. Pat. 204.
- Harrison, J., Freeston, T. A., u. Ellinor, G., s. u. Pat. 643.
- Hartley, J., s. u. Pat. 643.
- W. N., Ueb. die in Mineralien eingeschlossen vorkommende Kohlensäure 948.

- de Hartsav, F. A., Untersuchung üb. Eucalyptus globulus 189. 314. Zwei KörperausCypressus pyramidalis 129.
- Hasenclever, R., Ueb. Chlorbereitung nach Deacon 1070.
- Hassenkamp, Ueberführung von Ricinusöl säure in Stearinsäure 1916.
- Hatcher, W. H., Erstarrungspunkte d. Fettsäuren 508.
- Hausmann, O., Ueb. einige Derivate der α - u. β -Naphtoesäure 1513.
- Hautefeuille, P., und Troost, L., Thermische Versuche üb. Bormangan, Schwefeleisen u. -mangan, Phosphoreisen u. -mangan 190. Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe von Chlorsilicium, Kohlenstofftetrachlorid und Phosphortrichlorid 1444. 1937.
- Hawliczek, J., und Lippmann, E., Ueb. d. künstliche Bittermandelöl 1461. Ueb. d. Nitrobenzoyl 1463.
- Hayduck, M., Substitutionsprodukte des Hydrocörolignons 928.
- Heintz, W., Zur Klärung 1572. Berichtigung 1573.
- Heinzelmann, R., Ueb. Metadisulfo-benzolsäure 550. Ueb. neue Derivate der Schleimsäure 1198.
- Hemilian, V., Petrocen aus Petroleum 1604.
- u. Mendelejeff, N. u. Bogusky, S., Zusammendrückbarkeit v. Gasen b. geringem Druck 1312. 1341.
- Hemptinne, A. F. de, s. u. Pat. 644.
- Henderson, J., u. Königs, E., s. u. Pat. 202.
- Henninger, Correspondenzen, aus Paris 58. 189. 347. 440. 503. 637. 724. 848. 958. 1031. 1129. 1430. 1443. 1608. 1807. 1932. Thaupunkt des reinen Glycerins und der reinen Ameisensäure 361.
- Henry, L., Ueb. Propylenchlorhydrin 640. 960. 1033. Amylen- u. Pseudo-butylchlorhydrin 1034.
- Hensgen, C., Ueb. die Einwirkung trockener, gasförmiger Salzsäure auf die Sulfate bei verschiedenen Temperaturen 1671. 1674.
- Hepp, P., Ueb. Trinitrobenzol 402.
- E., u. Spies, G., Ueb. einige Aldehydverbindungen 1424.
- Herland, L., Jodgewinnung aus Varc 1129.
- Herter, E., u. Baumann, E., Ueb. d. Verhalten der Phenole im Thierkörper 1747.
- Herzen, A., s. u. Pat. 205.
- Hesse, O., Ueb. Cuscocin 742.
- Heumann, K., Apparat zur Demonstration der fabrikmässigen Schwefelsäuregewinnung 1737. Die Chemie auf der zu Hamburg abgehaltenen 49. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte 1791. Ueber die Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen 1793. Besichtigung der Dynamitfabrik von A. Nobel u. Co. 1796. 1800.
- Heymer, Th., u. Wallach, O., Synthese d. Chloralids 545.
- Hilger, A., Ueb. Hesperidin 26.
- Hill, H., Ueb. die Aether der Harnsäure 370. 1090.
- Himly Reindarstellung des Tellure. Nachweis von Bacterien 1795.
- Hodgkinson, W. R., Phosphor- und Arsencyan 1686.
- u. Matthews, G. C., Ueb. ein secundäres Oxydationsprodukt, das bei Reduction von Zinntetra- zu diäthyl entsteht 1686.
- u. Sorby, W. C., Schwarzer Farbstoff der Haare u. Federn 1686.
- van't Hoff, J. H., Die Identität von Styrol und Cinnamol, Styrocampfen 5. Zur Kenntniss des Styrax 1339. Die Ladenburg'sche Benzolformel 1881.
- u. Bremer, G. J. W., Ueb. d. aus activer Weinsäure dargestellte Bernsteinsäure 215.
- Hoffmann, R., Bemerkung zu Wunder's Mittheilung über Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten 494.

- Hoffmann u. Grünsweig, C., Ueb. Ultramarinkristalle 864.
 — Ed., Ueber Heperidin 685. Ueber Heperidin de Vry, Aurantiin, Murrayin 690.
 Hofmann, A. W., Zur Kenntnis der Xylidine 1392. Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat 1399. Bemerkungen üb. Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere 1304.
 Holliday, T., s. u. Pat. 1697.
 Horstmann, A., Berichtigung (Arsenverbindungen) 127. Zur Dissociationslehre 749. Ueber ein Dissociationsproblem 1625.
 Housseau, A., Volumetrische Kohlensäurebestimmung zur Wasseranalyse 1446. Ammoniak in Brunnenwässern 1450.
 Hübner, H., Eine Erwiderung (Constitution von C_6H_2) 157. Berichtigung hierzu 485. Erklärung 362. Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium 774.
 Humphreys, T. S. D., Ueb. das Londoner Leuchtgas 1305.
 Humbert, A., u. Piccard, J., Ueb. eine neue Resorcinindisulfosäure 1479.
 Hunäus, P., Zur Kenntnis der Citronen- u. Aconitsäure 1749.
 Hunt, W., s. u. Pat. 204. 207. 646.
 Husson, C., Auffindung von Fuchsin u. Arsenik im Wein 1492.
 Huth, Th., u. Wallach, O., Einwirkung von PCl_5 auf Amide der Sulfosäuren 424.
- I.
- Imray, J., s. u. Pat. 207.
 Isherwood, S., u. Weare, R., s. u. Pat. 1695.
- J.
- Jackson, C. L., Vergleich der Ersetzbarkeit des Broms in den drei Bromäthylbromiden 931.
- Jackson, T., s. u. Pat. 200.
 Jacobson, G. J., s. u. Pat. 205.
 — O., Ueb. die Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls und ihre Trennung 256. 1785. Der Kohlensäuregehalt des Meerwassers 1792.
 Jacquemin, E., Färben mit ammoniakalischer Fuchsinlösung 356. Auffindung des Fuchsin im Weine 1182. Neue Farbenreaction des Anilins 1438. 1447.
 Janovsky, J., Zur Kenntnis des Valenzbegriffes 696.
 Jäger, J. H., Ueb. das Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure 1554.
 Janecke u. Engler, C., Beiträge zur Bereitungsweise des Indols 1411. Einiges über die Eigenschaften des Indols, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigoblau 1414.
 Jean, E., Titration der Gerbstoffe durch Jod 780. 852. Salpetersäurebestimmung 1034. Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten 1937.
 Jobst, J., Ueb. Cotorinden und deren krystallisirbare Bestandtheile 1633.
 Johnson, G. S., Fehlerquellen beim Analysiren organ. N-haltiger Körper 76. Trijodkallium 1804.
 — J. H., s. u. Pat. 201. 203. 206. 642. 643. 644. 1696.
 Joly, A., Ueb. $NbOF_5$ und $TaOF_5$, 191. Ueb. die Stickstoff- u. Kohlenstoffverbindungen von Nb u. Ta 958.
 Jones, E., Ueb. Antimonwasserstoff 508.
 — H. L., s. u. Pat. 1697.
 — T., s. u. Pat. 1697.
 Joubert u. Pasteur, Ueb. d. Harnferment 1130.
- K.
- Kajander, N., u. Boguski, J. G., Geschwindigkeit chemischer Reactionen 1809.
 — u. Mendelejeff, Ausdehnungscoefficient von Gasen verschiedener Dichte 1311.

- Kallen, J., Ueb. Helenin und Alaantkammerer, H., Apparat zur Erklärung d. Schwefelsäurefabrikation 1545. Apparate zur Entwicklung v. Chlor, Ammoniak und Salzsäure 1548.
- Kanownikoff, J., u. Saytzeff, A., Diallylcarbinol 1601.
u. Saytzeff, M., Darstellung von Allyljodid u. Essigsäureanhydrid 1602.
- Kelbe, W., Ueber Naphtylphosphinsäure 1051.
- Kerstein, Einfache Darstellung von Propylengas 695.
- Kessler, F., Objective Darstellung d. Sonnenspectrums 577.
- Kidd, J., s. u. Pat. 1698. 1698.
- King, F. J., s. u. Pat. 648.
- Kingzett u. Thüdicum, Ueb. Hämatin u. eine in den Blutkörperchen vorkommende phosphorhaltige Substanz 948. Ueb. den Verbrennungsprocess v. Armstrong u. Frankland 948. Phosphorhaltige Substanzen aus dem Gehirn 950.
- Klein, D., Ersatz des Kalks durch Calciumborat in der Zuckerraffinerie 1483.
- Klimenko, E., Ueb. d. Bildung des Lactibromals 967. Fleischmilchsäure. Oxydation von Propylalkohol 1604.
- Klinger, H., Ueb. Thialdehyde 1893.
- Klippert, L., Ueb. Paraxylendicarbonsäure (p-Xylensäure) 1766.
- Klobukowski, W., Zur Kenntniss d. Rußgallussäure 1256.
- Knowles, F. C., s. u. Pat. 199.
- Knuth, Ueb. Tribrommetamidobenzolsäure 476.
- Köhler, H., u. Michaelis, A., Ueb. Phosphenylbromid u. einige Derivate 519. Ueb. Phosphenylsulfochlorid u. Derivate 1053.
- Königs, E., u. Henderson, J., s. u. Pat. 202.
- Körner, W., Ueb. Veratrinensäure und Veratrol 582.
- Körner u. Monselise, Ueb. Benzoldisulfosäuren 583.
- Köppen, R., u. Schmidt, E., Zur Kenntniss d. Veratrin 1115.
- Kolli, A., Structur der Glycose 77.
- Kommrath, H., Zur Theorie d. chemischen Verwandtschaftskraft 1892.
- Kopfer, F., Verwendung von Pt in der Elementaranalyse 508. 1877.
- Kopp, Angelicasäure 1195.
- Kostoff, S. A., s. u. Pat. 1696.
- Kottgen, A., s. u. Pat. 1998.
- Kraemer, G., u. Grodzki, M., Studien über den rohen Holzgeist 1920. Ueb. Bestimmungsmethoden von Methylalkohol zu Farbzwecken 1928.
- Krafft, F., Ueb. Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung 1085.
— u. Becker, F., Ueb. d. Zerfallen d. Naphtalintetrachloride 1088.
— u. Chappuis, P., Versuche über Säuren der Fettreihe 1087.
- Krause, A., Vorläufe Mittheilung 835.
- Krüger, Fr., Fluorescein als Indicator beim Titiren 1572.
- Krusemann, H. D., Reduction der Levulose 1465.
- Kühnemann, G., Ueb. die organ. Bestandtheile der Gerste und des Malzes 1385.
- Künemann, J. B., s. u. Pat. 1694.
- Kuhlberg, A., Correspondenzen aus St. Petersburg 76. 276.
- Kurbatoff, A., und Beilstein, F., Ueber Tetrachlorbenzol 579. Ueber Chlornitraniline 633. 1688.

L.

- Laborde und Girard, A., Das Drehungsvermögen d. unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers in den Syrupen u. Melassen 351.
- Ladenburg, A., Derivate von Diaminen 219. Entgegnung (Constat. von C_6H_6) 368. Condensationsvorgänge in der Orthoreihe 1524. Nekrolog auf Ludwig Carus 1992.

- Lagrange, P., Einfluss gewisser Salze auf die Krystallisation d. Zuckers 189.
- Lake, W. R., s. u. Pat. 204. 652. 1694. 1696.
- de Lalande, F., s. u. Pat. 644.
- Laudolph, Fr., Anisessenz 851. Ueb. Anethol 725.
- Laudolt, H., Zur Kenntniss des spec. Drehungsvermögens gelöster Substanzen 901. Ueb. d. spec. Drehungsvermögen des Camphers 914. Ueb. die Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen 1949.
- Al., u. Fittig, R., Einwirkung v. HBr auf Ir-, Citr- und Mesaconsäure 1192.
- Lang, J., Z. Kenntniss d. Zeretzungsprodukte der Gallussäuren 853.
- Laubeheimer, A., Ueb. physikalisch isomere Körper 760. Ueb. einige Derivate des Nitro-m-chlornitrobenzols 768. Ueb. Orthodinitroverbindungen 1826.
- Lauth, Ch., Eine neue Klasse von Farbstoffen 1035.
- Laveissière, J. J., s. u. Pat. 202.
- Lawrinowitsch, G., Das Pinakolin $C_8H_{16}O$ 1812. 1599.
- Lecco, M. T., Ueb. die Methazonsäure 705.
- u. Meyer, V., Synthese der Propylnitrosäure 395.
- Lechartier, G., und Bellamy, F., CO_2 -Entwicklung aus Früchten bei Abschluss von O. 65.
- Lecoq de Boisbaudran, Verbindungen des Galliums 64. Vorkommen dess. 65. Spectrum dess. 348. Vorkommen und Gewinnung 726. 848. 1608. Eigenschaften 731. 1608. 1807. 1939. Fällbarkeit des Kobalt durch Zink 848.
- Leeds, A. R., Mittheilungen aus dem chem. Lab. d. Stevens Instit. of Technology Hoboken V. S. 1456.
- Ledderhose, G., Ueber salzsaures Glycoamin 1200.
- Lefort, J., Einwirkung organ. Säuren auf die wolframs. Alkalien 958.
- Lehmann, A., Bemerkung 1376.
- Leo, H., Geschwefeltes Benzamid 1216
- v. Lepel, F., Beitrag zur Kenntniss d. spectralanalytischen Reaction auf Magnesiumsalze 1845.
- Leplay, Box, Auberin und Boblique s. u. Pat. 1694. 1695.
- Leppert, W., Oxydation d. Dibenzyls und Constitution seiner Derivate 14.
- Lermontoff, J., Darstellung d. normalen Propylenbromürs 1441. Allylbromid 1603.
- Lieben, Ad., Nekrolog auf Anton Schrötter 90.
- Liebermann, C., Nekrolog auf Carl Th. Goldschmidt 108. Ueb. Pittakal (vorl. Mith.) 334. Zur Constitution des Oxythymochinons 1778.
- u. Burg, O., Ueb. d. Brasilin 1883.
- u. Giesel, F., Ueb. Chrysamminsäure u. Chryszin 339.
- u. Hammerschlag, W., Ueb. α -u. β -Dinitronaphtalin 333.
- u. Schwarzer, F., Zur Kenntniss der Boeolsäure 800.
- u. Topf, Ueb. Anthranol 1201.
- u. Waldstein, M., Emodin aus Rhamnus frangula 1775.
- Liebermann, L., Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloide 151.
- Liesenko, K., Bildung von Jodphosphonium aus Jodphosphor u. Wasser 1313.
- Lietzenmayer, O., Berichterung 1472.
- Limpriecht, H., Mitheil. aus d. Lab. zu Greifswald. Ueber Sulfobenzol-säuren 474. 549. 1858.
- Linderoose, F., Aconitsäure aus Adonis vernalis 1441. 1603.
- Lindhorst, Rhodanwasserstoffsaures Melamin 1915.
- Lindstrom, G., Ueb. die Zusammensetzung des Magnetkieses 858.
- Linnemann, Ed., Mittheilungen aus

- dem Prager Universitätslaboratorium 924.
- Lippmann, E., u. Hawliczek, J., Ueb. das künstl. Bittermandelöl 1461. Ueb. das Nitrobenzoyl 1463.
- Lockyer, Lichtintensität der Calciumlinien im elektr. Bogen 505.
- Loidl, F., Ueberführung der Fumarsäure in Aepfelsäure 925.
- Loiseau, D. Ueber Raffinose 782. Verbrennung organischer Körper im Sauerstoff 963.
- Lombardon, P., s. u. Pat. 649.
- Lombroso, C., Alkaloid aus verschimmeltem Maismehl 1692.
- Lorin, Darstellung der Ameisensäure aus Oxalsäure mit mehratomigen Alkoholen 503. Zersetzung der Oxalsäure und der Ameisensäure u. Darstellung letzterer 638.
- Louguinin u. Berthelot, Basicität d. Citronensäure 58. Thermische Constanten der Phosphorsäure 61. 68.
- Luce, S., s. u. Pat. 201.
- de Luce, S., Gärung der Früchte, Blüten und Blätter in geschlossener Atmosphäre 1450.
- Lund, A., Verwandlung d. Rohzuckers beim Erwärmen 277.
- Lunge, Verzögerung chemischer Reactionen durch indifferente Substanzen 1315.
- Lwow und Sokoloff, N., Nachweisung der Blausäure in Vergiftungsfällen 1023.
- Lytle, W. A., s. u. Pat. 645. 1697. 1699.
- M.**
- Mac Dougall, A., s. u. Pat. 645.
- Mac Evoy, C. A., s. u. Pat. 1695.
- Mackay, G., s. u. Pat. 649. 1698. — M., s. u. Pat. 1694.
- Mackie, F. J., s. u. Pat. 205.
- Mactear, J., s. u. Pat. 646.
- Mählmann, Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf substituierte Harnstoffe 693.
- Magnien, L., und Saintpierre, C., Gase in den Früchten des Blaustrauches 1449.
- Magnier de la Source, Einige Eigenthümlichkeiten der Hydrate des Kupfersulfats 1932. Fester Rückstand der Weine 1935.
- Malessi, O., u. Chiappe, P., Reduction von Kaliumjodat zu Jodür 1127.
- Mallet, J. W., Wirkung von Aluminium auf Natriumcarbonat bei hoher Temperatur 949. Verflüchtbarkeit von Ba, Sr und Ca 1135.
- Maly, R., Ueber die Aenderung der Reaction (in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Secretion von saurem Harn aus alkalischem Blute 164. Ueb. Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Metallsalzen 172.
- Manbré, A., s. u. Pat. 1698.
- Manotti u. Musso, Salicylsäure für Milch und Käse 1438.
- Marchant, R. M., s. u. Pat. 649.
- Markownikoff, W., Ueber Pyroweinsäuren 787. 1439. 1603. Thein im Thee 1312. Ueb. normale Oxypyroweinsäuren und die Isomeren unter d. Pyrocitronensäuren 1440. Ueber das Vorfinden von Aceton im Harn der Diabetiker 1441. 1603.
- Marquart, P., Bemerkung zu Friedburg's Mittheilung über C_6S_8 , VIII. 1616. 127.
- Martinsau, G., u. Gill, C. H., s. u. Pat. 647.
- Martius, C. A., Bemerkungen zu Hrn. Gnehm's Notiz über „Aurantia“ 1247.
- Mason, W., s. u. Pat. 1695.
- Mather, J., s. u. Pat. 1694.
- Matsmoto, K. U., u. Tiemann, F., Ueb. Abkömmlinge der Methylprotocatechusäure u. d. Vanillinsäure 937.
- Matthews, G. C., u. Hodgkinson, W. R., Ueber ein secundäres Oxydationsprodukt, das bei Reduction von

- Zinntetra- zu Zinndiethyl entsteht 1686.
- Maumené, Wirkung alter und frischgekochter H_2SO_4 auf Olivenöl 442. Alkoholprobe durch Destillation 1192. 1809.
- Mears, L., Metanitrobenzanilid aus Benzanilid 774.
- Medicus, L., Spaltung der Urozasäure 1162.
- ter Meer, E., Kupferretorte um Ketone und Aldehyde aus Kalksalzen darzustellen 844.
- Mendelejeff, D., Ekaaluminium und Gallium 60.
- Hemilian, V., und Bogusky, B., Zusammendrückbarkeit von Gasen bei geringem Druck 1312. 1341.
- u. Kajander, N., Ausdehnungscoefficient von Gasen verschiedener Dichte 1311.
- Mendelsohn, B. u. Tiemann, F., Zur Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen 1278.
- Menschutkin, N., Ueber einige Derivate der Succinimide 1025. Ueb. die Tartronaminsäure 1030.
- Mercadante, M., Bildung des Arabins in der Pflanzenzelle 83. 581. Leucin in Gramineen 581.
- Mermel, A., Gasofen für Porzellanröhren 1035. Verhalten von Gyps u. Guano zu Kaliumsulfocarbonatlösung 1434.
- u. Delachanal, Apparat zur Erzeugung von Funkenspectren 359.
- Mers, V., Vorläufige Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in 'trich 1048. Nachträgliches hieran 1228. Bemerkung zur Mittheilung von Stenhouse u. Grove 1051.
- u. Ebert, R., Ueber zwei Disulfosäuren des Naphthalins und einige ihrer Derivate 592.
- Meyer, Lothar, Wasserstoffentwicklung durch Zink u. Kupfervitriol 512.
- Meyer, Richard, Vorläufige Mitth. üb. die Bildung von Anilinschwartz 141.
- V., Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen 334. Ueb. Dinitrobutan 701. Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper 1216. Vorlesungsversuch zur Demonstration der Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze 1666. Erklärung 1736.
- u. Lecco, M., Synthese der Propylnitrosäure 395.
- u. Forster, Fr., Untersuchung üb. Umlagerungen 529. 536.
- u. Spitzer, Fr. V., Untersuchung über die Gruppe des Terpentins u. Camphers 877.
- Michael, A., Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat 1267.
- u. Norton, T. H., Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorins 1752.
- Michaelis, A., Ueber aromatische Arsenverbindungen 1566.
- u. Benzinger, E., Ueber Amido- und Diazophosphensäure 513. Ueb. das Verhalten der Phosphensäure u. Nitrophosphensäure beim Erhitzen mit Natronkalk 517.
- u. Köhler, H., Ueber Phosphenylbromid und einige Derivate dess. 519. Ueb. Phosphenylsulfoclorid u. Derivate 1058.
- Michler, W., Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe 396. 710. Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd 400. Zur Constitution der Cyansäure 715. Synthese aromatischer Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd 716.
- u. Dupertuis, Ch., Synthese von Ketonen aus Dimetylanilin 1899.
- u. Gradmann, A., Synthese organischer Säuren und Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd 1912.
- Miller, G. u. J., s. u. Pat. 205.
- O., Isodibromanthracen aus Dibromanthrachinon 1441.

- v. Miller, W., Ueb. die Gemengtheile des flüssigen Styrax und einige Abkömmlinge derselben 274.
- Milliet, A., u. Ouris, J., Reduction der Verbindung von Chloral mit Chloracetyl durch Wasserstoff 1611.
- Millot, A., Neue Phosphate des Eisens und Aluminiums 198. Ueber Fabrication der Superphosphate 446.
- Miquel, P., Sulfoeyanate des Benzoyls und Acetyls 68. 353. 504. Ueber die Einwirkung der Fettsäure auf Benzoylsulfocarbimid 727. Sulfiumtetra- und Phosphortrisulfocyanat 852. Phosphor- und Arsensulfocyanat 961. Ueb. Benzylnaphtyl 1034. Rothe Färbung organ. Körper durch Sulfoeyansäure 1809.
- Missaghi, G., Solanin aus Solanum sodomaeum 83. Freier Wasserstoff bei Vegetation von Schimmelpilzen 83.
- Mitscherlich, A., Ueb. den Verbrennungspunkt 1171.
- Mölscher, G. R., u. Morgan, O. V., s. u. Pat. 1698.
- Möslinger, W., Ueber das ätherische Oel der Früchte v. *Heracleum sphondylium* und einige neue Oxylderivate 998.
- Mond, L., s. u. Pat. 651.
- Monier, Gehalt des Vanne-Wassers an organ. Stoffen 59.
- Monselise u. Kürner, W., Ueber Benzoldisulfosäuren 584.
- de Montgolfier, J., Camphinsäure, Rotationsvermögen der Campher und Borneole, Rosmarincampher 194. 1444.
- de Montholon, F., u. Nandin, L., Zersetzung der natürlichen Carbonate von Ba, Sr, Ca, Li, Mg u. Zn durch H_2S in Gegenwart von H_2O 1131. Zersetzung einiger Cyanverbindungen und des Kaliumformats im Kohlen säure-, Luft- u. Wasserstoffstrom 1438.
- Morgan, O. V., u. Moelchaerek, G. R., s. u. Pat. 1698.
- Moriggia, A., u. Battistini, A., Giftige Alkaloide aus Leichentheilen 197. 1438. Schleimfreie Galle fällt Leim, Eiweiss etc. 199.
- Moriggia, A., u. Ossi, G., Giftigkeit d. Amygdalins auch ohne Emulsin 198.
- Morris, M., u. Simmons, J., s. u. Pat. 1685.
- Müller, A., Die Spüljaucherieselung zu Gennevilliers bei Paris 1014. Ueber Milchanalyse 1799.
- Friedrich, C. G., Bestimmung des specifischen Gewichtes d. Gase. (Vorlesungsversuch) 1626. Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers 1627 Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes 1629.
- H., s. u. Pat. 652.
- Th., Dibromanthracen 1603.
- Müntz, A., Das Drehungsvermögen d. unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers in den Syrupen u. Melassen 350. Verminderung des Drehungsvermögens des Zuckers durch Salze 962.
- Muir, J., Thalliumchlorat 952.
- M. M. P., Wismuthverbindungen 75. 951. 1686. Volumetrische Bestimmung von Wismuth 280. Ueber Ferbromsäure 1125.
- Mulder, E., Ueb. β -Amido- u. β -Guanido-Propionsäure 1902.
- Munk, J., Rhodanverbindungen im Harn 1799. Ueb. ein peptonbildendes Ferment im Speichel 1800.
- Murdoch, J., u. Döbner, O., Ueber Hydrilsäure 1102.
- Musculus, Harnferment und Reagenspapier auf Harnstoff 857.
- Musso, G., Methoden zur Stickstoffbestimmung 1691.
- u. Manotti, Salicylsäure für Milch und Käse 1428.

N.

Naccari, A., u. Bellati, M., Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften des Natriums 1127.

- Nagai, Nagaïosi u. Tiemann, F., Ueber eine Bildungsweise der Vanillinäure und des Vanillins aus Eugenol und über die Synthese der Feruläure 59.
- Nandin, L. u. de Moutholon, F., Zersetzung der unlöslichen Carbonate von Ba, Sr, Ca, Li, Mg u. Zn durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser 1181. Zersetzung einiger Cyanverbindungen und des Kallumformiate im Kohlensäure-, Luft- und Wasserstoffstrom 1433.
- Nanzle, W. C., s. u. Pat. 200.
- Naumann, A., Wärmecapazität einatomiger Gase 17. Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme 822. Verhalten v. Brom und Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff 1574.
- de Negri, A., u. G., Farbstoffe aus *Murex troaculus*, *M. brandaris* und *Elyria viridis* 84. Nachweis von Spuren von Kohlenwasserstoffen in Gasen die frei sind von O, CO u. CO₂ 84.
- Neison, E., Sebacinate der Alkoholreihe 74. Kobaltsebacinat 280.
- u. Tison, Bestimmung von Quecksilbersalzen 949.
- Nencki, M., Ueber das Propylen- und Isopropylguanamin 228. Spaltungsprodukte des Aceto- (Methylen-) Guanamins 232. Constitution der Guanamine u. d. polymeren Cyanverbindungen 244. 1008. Zur Geschichte des Indols und der Fäulnisprocesse im thierischen Organismus 299. Entgegnung 1552.
- Netschaeff, N., Theoretische Voraussetzungen aus stöchiometrischen Formeln. Desinfection von Eisenbahnen 1029.
- Nevole, M., Bildung von Aldehyden beim Erhitzen v. Alkylenbromiden mit H₂O 447. Einwirkung von H₂O auf Glycerin bei 250–300° 448. Oxydation des Pseudobutylenglycols 1430.
- u. Tscherniak, J., Butylglycol aus Butylenbromid u. aus Cyanäthyl 358.
- Newall, R. S., s. u. Pat. 206.
- Newton, A. V., s. u. Pat. 200. 651.
- W. E., s. u. Pat. 642. 645.
- Nietzki, E., Ueber Anilinschwarz 616. 1168.
- Nilson, L. F., Zur Kenntniss der Valenz der seltenen Erdmetalle 1056. 1142. Ueber Plato- u. Diplatonitrite 1722.
- Nöltzing, E., Die Fortschritte d. Theerfarbenindustrie Einwirkungschmelzenden Kalks auf Orthochlorphenol 1794. Ueb. die absolute Festigkeit der Metalle als periodische Function des Atomgewichts 1795. Gesetzmässigkeiten bei der Substitution des Benzols 1797.
- und Schmid, H., Ueber Nitrosulfobenzid 79.
- de Nomaison, S., s. u. Pat. 203.
- Nordenskiöld, A. E., Ueber einige Fluormineralien von Ivittule Grönland 858.
- Norton, T. H., u. Michael, A., Ueb. die Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorcins 1752.

O.

- Odling, Nomenclatur der Paraffine u. ihre Derivate 1680.
- Oechsner, W., Ueber Aethylpropylketon 193. Neuer secund. Hexylalkohol ebd. Methylisobutylketon 194.
- Ogier, J., Kaliumsulfat mit Kaliumphenylsulfat 732.
- Ogliastro, A., Ueb. Cubebenöl 199.
- Oppenheim, A., Bemerkungen über Hrn. Böttinger's Oxyvitinsäuren 945.
- u. Emmerling, O., Eine neue Hydroxybenzoesäure 326. Die Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf Oxyvitinsäure 1094. Ueber einen neuen Aether der Acetessigsäure und über Oxyvitinsäurebildung 1096. Oxydation des Acetessigäthers 1098.

- Oppenheim u. Precht, H., Ueb. d. Bildung von Acetessigäther u. Oxyvitinsäure 318. Darstellungsmethode und Eigenschaften d. Dehydracetsäure 323. Derivate derselben 1099. Ueber die Zersetzung des Essigäthers durch die Wärme 325. Einwirkung von Anilin auf Acetessigäther 1098.
- Franz, Bichloressigsäure 1212. Einwirkung von PBr₂ auf Bisäthylloxamid (Bromoxaläthylin) 1218.
- Oriowski, A., Aethenyltricarbonsäure. Mono- u. Dibrombernsteinsäure 1604.
- Oser, Joh. u. Flügl, G., Ueber ein neues Condensationsprodukt d. Gallensäure 135.
- Ossi, G. und Moriggia, A., Amygdalin wirkt auch bei Abwesenheit von Kmalin giftig 193.
- O'Sullivan, P. C., Maltose 281. s. u. Pat. 650. Wirkung von Malzextract auf Stärke 949.
- Otto, R. u. Beckurts, H., Directe Ueberführung der Nitrile in zusammengesetzte Aether 1590. Ueber die Einwirkung von Basen auf die gechlorten Acetonitrile 1591. Ueber α -Monochlorpropionitril 1592. Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitrils 1593. Zur Kenntnis der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure 1876.
- u. Pauly, C., Neue Bildungsweise des Benzol- u. Paratoluoldisulfoxyds 1639.
- u. Schiller, R., Eine neue Darstellungsmethode der Benzol- u. Paratoluolsulfonsäure 1584. Zur Darstellung des Benzol- u. Paratoluolsulfhydrats 1587. Erklärung der Entstehung von Benzol- u. Paratoluoldisulfid bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäuren des Benzols resp. Toluols mittelst Zink u. Schwefelsäure. Einwirkung der Sulfonsäuren des Benzols u. Toluols auf die Sulfhydrate derselben. (Neue Bildungsweise des Benzol- u. Paratoluoldisulfids) 1588. Ueber Thio-benzoesäurephenyl- u. Parathio-benzoesäuretolyläther 1634. Versuche zur Darstellung von Thioäthern des Benzol- u. Paratoluolsulfonsäure 1636. Zur Kenntnis der Reactionen des Benzol- u. Paratoluoldisulfids 1637. Verhalten des Benzol- u. Paratoluolsulfhydrats gegen Schwefelsäureanhydrid. Ueber den Benzolsulfonsäureäthyläther 1638.
- Ozorio de Almeida, G. u. Guignot, E., Meteorstein von Santa-Catharina 1934.

P.

- Pabst, A., Amyltoluol 503.
- Paget, F. A., s. u. Pat. 648.
- Palm, Fr., Ueb. β -Naphthylamin 499.
- Palmer, T. N., s. u. Pat. 650.
- Palmieri, P., Farbmaterialien aus Pompeii 345.
- Parkes, A., s. u. Pat. 205.
- Pasteur, Brodbereitung. Bacterienbildung im gekochten Harn 1430. Ueb. Gährung der Früchte u. Verbreitung der Hefekäime 1431.
- u. Joubert, Ueb. d. Harnferment 1130.
- Paternò, E., Usninsäure. Decarb-, Pyruvinsäure 345. Zeurin, Sordidin, Atrasäure 346.
- u. Briosi, G., Ueb. Hesperidin 250
- u. Filletti, Benzylphenol. Nitro u. Amidocuminsäure 81.
- u. Spica, Benzylharnstoff 81. Di-allyloxaläther 844. Pnylylisopropylbenzol 581.
- Paul, L., Citraconsäure, Xeronsäure 116. Einwirkung von HBr auf Methacrylsäure (Isobuttersäure) 122.
- Pauly, C., Ueb. Benzoldisulfonsäure 1595.
- u. Otto, R., Neue Bildungsweisen des Benzol- u. Paratoluoldisulfoxyds 1639.

- Pavlovski u. Popoff, A., Ueberführung von Chlorvaleral in Propyloxyessigsäure 1606.
 Pawloff, D., Einwirkung sinkorgan. Verbindungen auf Säurechloride 1311. 1606.
 Peligot, E., Einfluss der Borsaure auf die Vegetation 1609.
 Pellagri, G., Empfindlichkeit d. Lakmus u. anderer Blumenfarbstoffe 344.
 Pellet, H., u. Champion, P., Drehungsvermögen des Asparagins und Einfluss desselben auf die optische Zuckerprobe 794. Aequivalenz der Alkalien u. s. w. in Aschen 1449. Stickstoffbestimmung in organischen Nitroverbindungen 1610.
 v. Perger, H., u. Ullrich, E., Ueb. Anthraxanthinsäure 131. 574.
 Perkin, W. H., Ueb. Bildung v. Anthrapurpurin 281. Ueb. neue Anthracenderivate 1805.
 Perrot, E., Zuckerprobe 1939.
 Pesci, L., Darstellung von reinem Kaliumbicarbonat 83.
 Pettersson, O., Molekularvolumina von Sulfaten u. Selenaten 1559. 1676.
 — u. Ekmann, G., Ueb. d. Atomgewicht des Selen 1210.
 Pfaundler, L., Ueb. A. Horstmann's Dissociationstheorie u. üb. d. Dissociation fester Körper 1152.
 Philipp, J., Ueb. Ultramarin 1109. Bemerkung 1597.
 Philips, L., Notiz üb. eine d. Caffein homologe Base 1808.
 Picard, P., Harnstoff im arteriellen Hundeblood 1939.
 Piccard, J., u. Humbert, A., Ueb. eine Resorcindisulfosäure 1479.
 Pichard, P., Salzgeh. gewisser Wässer der Provinz Oran 1940.
 Pieper, Ueb. Hartglas 1796.
 Pierre, L., Alkohol aus Zuckerrübenblättern 1940.
 — is., u. Puchot, E., Das Hydrat $HCl + 2H_2O$ 192.
 v. Piéverling, L., Ein Beitrag zur Kenntniss d. Selenverbindungen 1459.
 Piukney, R., u. Sellon, J. S., s. u. Pat. 652.
 Pisani, F., Ein neues Mineral (Schwefelantimonblei) 1611. Krystallisiertes Bariumsilicat 1940.
 Piscani, Mineralanalysen 1481.
 Plath, H., Ueb. Xanthopurpurin 1204.
 Pollito, L., u. Griot, G., s. u. Pat. 643.
 Pollacci, E., Entwicklung von H_2S durch Pflanzen beim Bestreuen mit S. 84. Entwicklung und Verbrauch von Wasserstoff durch Pflanzen 1435.
 Pollak, J., s. u. Pat. 201.
 Popoff, A., u. Fuchs, A., Oxydation v. Benzylisopropylketon 1605.
 — u. Vassilieff, Oxyheptylsäure 1605.
 — u. Vavlevski, Ueberführung von Chlorvaleral in Isopropyloxyessigsäure 1606.
 Portes, L., Asparagin in den süßen Mandeln 1934.
 — u. Ruysen, Volumetrische Bestimmung der Ameisensäure 1129.
 Post, J., u. Wilkens, Ueb. Metasulphphenol (Bemerkung) 1121.
 Potllizin, A., Verdrängung d. Chlors durch Brominchlorverbindungen 1025.
 Potter, E. P., s. u. Pat. 1699.
 Pounsett, R., s. u. Pat. 1697.
 Precht, H., u. Oppenheim, A., Ueb. die Bildung von Acetessigäther und Oxyvitonsäure 318. Darstellung und Eigenschaften d. Dehydracetsäure 323. Derivate derselben 1099. Ueber die Zersetzung des Essigäthers durch Wärme 325. Einwirkung von Anilin auf Acetessigäther 1098.
 Prentiel, E. C., s. u. Pat. 202.
 Preobraschenski, Alkaloid aus dem Haschisch 1024.
 Prewost, E. W., Einwirkung v. Chlor auf Acetamid 1135.
 Privat, A., s. u. Pat. 200.
 Priwoznik, E., Nachträgliche Bemerkungen über die in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle 612.

- Proskauer, B., u. Sell, E., Ueb. d. Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl 1262.
- Prunier, L., Reduction u. Oxydation des Quercits 788. 850. 1933.
- Prschibiteck, S., α -Oxybuttersäure 1312.
- Puchot, E., Albuminkörper verhindern d. Reaction v. Jod auf Stärke 1482.
- und Pierre, L., Das Hydrat $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ 192.
- Purkis, R. A., u. Gamgee, J., s. u. Pat. 642.
- R.**
- Radziszewski, Br., Ueb. Phenylbutyle und das normale Phenylbutylen 260. Ueb. normalen Phenyläthylalkohol 372.
- Rammelsberg, C., Ueb. d. Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze 1577. Ueb. d. Atomgewichte d. Cer- und Yttriummetalle 1580.
- Ramsay, W., Wismuthhaltig. Kies 76.
- Raoult, F. M., Absorptionseudiometer 725. Das Athmen von Kaninchen in Atmosphären mit steigendem Kohlen säuregehalt 849.
- Reboul, Chlorpropylen 360. Pyroweinsäure 640. 959. 1129.
- Reich, C., Ueb. neue Phenolfarbstoffe 1429.
- Reimer, K., Ueb. eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde 423.
- u. Tiemann, F., Ueb. d. Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate 324. Ueb. die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxy Säuren in alkalischer Lösung 1268. Ueb. die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung (Bildung von Salicyl- und Paraoxybenzoesäure) 1285.
- Reincke, J., Ueb. Tribromsulfobenzoesäure 549. Das Bromalid p. s. u. der Milchsäure 1215. Metanitro- u. Paramidiosulfobenzoesäures Silber mit Brom 1863.
- Remsen, Ira, Verhalten des Körpers $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ gegen Phosphorchlorid 8. Zur Kenntniss d. Phosphoroxychlorids 1872.
- Renard, Ad., Glycerinaldehyd. 449.
- van Benesse, J. J., Ueb. d. Einwirkung von Cyankallium auf die beiden isomeren Ortho- u. meta- Brombenzoesäuren 1453. Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf Benzyljodid 1454.
- Reynolds, J. E., Atomgewicht des Berylliums 1806.
- Riban, Zersetzung einiger Acetate bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser 1138.
- Riche, A., u. Bardy, Ch., Auffindung des Aethylalkohols in Gemischen 638. Einige Abänderungen in d. Zuckeranalyse 1035.
- Rimarenko, W., Ueb. das β -Chlor-naphtalin 663.
- Rimbach, Sulfobarnstoffderivate 226.
- Ritthausen, H., Ueb. Vicin, Bestandtheil der Samen von *Vicia sativa* 301.
- Robbins, C., Ueb. einige Bestandtheile von *Gelsemium sempervirens* 1182.
- Robinson, T., s. u. Pat. 206.
- J. u. Hargreaves, J., s. u. Pat. 204.
- Römer, H., u. Schunk, E., Ueber Anthra- u. Isoanthraflavinsäure 379. Ueb. Anthra- u. Flavopurpurin 678.
- Röttger, W. C. A., s. u. Pat. 646.
- van Roos, P. F., Gährungsversuch mit reinem Glycerin 509.
- Rosenstiehl, A., Färben mit Alizarin und Purpurin 192. Bereitung reinen Anilins 361. Drei isomere Rosaniline 441. Ueb. Bildung von Anilinschwarz 640. Ueb. Anthraflavon u. Anthraxanthinsäure 946. 1033. Ueb. Nitroalizarin 1036. 1132. 1133. Purpurin-s. Purpuroxanthin 1808.
- Ross, O. C. D., s. u. Pat. 1694.
- Rotering, F., u. Zincke, Th., Umwandlung von Ketonensäuren in Hydro säuren durch Natriumamalgam 312. Ueb. β -Benzhydrilbenzoesäureanhydrid u. β -Benzylbenzoesäure 631.

- Reussle, A.**, Einwirkung v. Antimonsäuren auf die Entwicklung der Pflanzen 194.
- Rügheimer, L.**, und **Städcl, W.**, Ueb. die Einwirkung von NH_3 auf Chloracetylbenzol 568. 798. 1758.
- Rumpff, C.**, s. u. Pat. 206.
- Ruoff, G.**, Erschöpfende Chlorirung von aromatischen Substanzen 1048. 1228. 1483.
- de Ruziz-Montchal, H.**, u. **de Fontenay**, Ueb. Phosphorkupfer 1807.
- Ruyssen u. Portes**, Volumetrische Bestimmung der Ameisensäure 1129.
- Rydill, G.**, s. u. Pat. 1696.
- Rymowicz**, Isoxylol aus $m-C_7H_7J$ u. CH_2J 496.
- S.**
- Sabanejeff, A.**, Acetylenbromür 1441. 1603. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Aconitsäure 1442. 1603. Ueber das Verhalten weingeistiger Lösungen organischer Halogenverbindungen gegen Zink 1810.
- Sacc**, Brodbereitung in Nordamerika 65.
- Saintpierre, C.**, und **Magnien, L.**, Gase in den Früchten des Blasenstrauchs 1449.
- Sagueni, A.**, Ueb. Diphenylcarbinol, Tetraphenyläthan 276.
- Salet, G.**, Das Spectrum d. Stickstoffs 354, des Na und K. 356.
- Salkowski, E.**, Ueb. die Quelle des Indicans im Harn der Fleischfresser 138. Ueber das Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper; Abhängigkeit der Wirkung von der Constitution 140. — Ueber die Bildung des Indols im Thierkörper 408. Bildung von Allantoin aus Harnsäure im Thierkörper 719. Phenolbildende Substanz im Menschenharn 1595.
- Salkowsky, H.**, Ueber ein Doppelsalz der Benzoësäure u. Paranitrobenzoësäure 24.
- Salomon, F.**, Zur Kenntniss d. Oxalursäureäthers 374.
- Salvetat u. Barrat, J. B.**, Mittel die Pflanzenfaser zu zerstören ohne die Thierfaser zu verändern 68.
- Salsmann, M.**, u. **Wichelhaus, H.**, Ueb. Trinaphtylendiamin 1107.
- Santesson, B.**, Ueber einige Verbindungen des Niobiums 854.
- Saytzeff, A.**, Reaction zwischen Allyljodid und Zink u. Ameisensäure oder Aceton oder Essigäther. Einige Regelmässigkeiten in Siedepunkten v. Alkoholen 1602.
- **M.**, Synthese d. Diallyloxalsäure 33. 77. 1601. Ueb. Diallylcarbinol 1600.
- u. **Kanonnikoff**, Darstellung von Allyljodid u. Essigsäureanhydrid 1601.
- u. **Saytzeff, A.**, Allyldimethylcarbinol 33. 77. 1601.
- **A.**, u. **Sorokin, B.**, Methylallylcarbinol 34. 277.
- u. **Kanonnikoff, J.**, Ueb. Diallylcarbinol 1601.
- Schaer, E.**, Entfärbung d. Indigolösung und anderer Pflanzenfarbstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen 340. Zur Frage üb. die Reduction d. Nitrate durch pflanzliche und thierische Organismen 1068. Fluorescirende Lösung von Chinidinsulfat in Chloroform 1314.
- Schalfeef, M.**, Carotinsäure aus Bienenwachs 278. 1688.
- Scheibler, C.**, Phosphorwolframsäure als Reagenz auf Alkaloide 1792. Ueb. Trehala und Trehalose. Die Alkaloide des Lupinensamens 1795.
- Schiff, H.**, Correspondenzen aus Florenz 80. 195. 344. 581. 1126. Aus Turin 1435. 1689. Darstellung von Phenylsulfonharzstoff 584. Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel 828. Stickstoffbestimmung 1692.
- **R.**, Ueber die Aldehydadditionsprodukte 304. 565. Einwirkung v. alkoholischem Kali auf Senföle 1316.
- Schiller, R.**, und **Otto, R.**, Eine neue Darstellungsweise der Benzol- u. Paratoluolsulfensäure 1584. Zur Darstellung des Benzol- und Paratoluolsulf-

- hydrate 1587. Erklärung der Entstehung von Benzol- u. Paratoluoldisulfid bei der Reduktion der Chloranhydride der Sulfonsäuren des Benzols resp. Toluols mittelst Zink u. Schwefelsäure. Einwirkung der Sulfonsäuren des Benzols und Toluols auf die Sulfhydrate derselben. (Neue Bildungsweise des Benzol- u. Paratoluoldisulfids) 1588. Ueber Thiobenzoesäurephenyl- und Parathiobenzoesäuretoluyläther 1634. Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzol- u. Paratoluolsulfonsäuren 1636. Zur Kenntniss der Reactionen des Benzol- und Paratoluoldisulfids 1637. Verhalten des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats gegen Schwefelsäureanhydrid. Ueb. d. Benzolsulfonsäureäthyläther 1638.
- Schlösing, Th., Der Kreislauf d. Ammoniaks in der Natur 189. 637. 725. 730. 849. 959.
- Schmid, H., u. Nölting, E., Ueber Nitrosulfobenzid 79.
- Schmidt, E., Einwirkung d. Jodschwefels auf Anilin 1050.
- u. Köppen, R., Zur Kenntniss des Veratrin 1115.
- Schöder, H., Ueber eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen 1888.
- Schützenberger, P., Krystalle, erhalten durch Erhitzen von CS_2 mit H_2O oder Abkühlen von CS_2 mit H_2S 354. Zersetzung d. Rohrzuckers (Milchsäure) und des Albumins durch Baryhydrat 448.
- u. Bourgeois, A., Ueb. d. Albuminkörper 62. Spaltungsprodukte der Proteinkörper 353.
- Schultz, G., Ueber Diphenyl und Diphenylin 547. Bildung von Naphtalin aus Terpentinöl 548.
- u. Anschütz, R., Ueb. eine neue Bildung des Azobenzols 1398. Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenanthrenchins mit gebrannt Kalk 1400. Ueber Nitrophenanthrenchinon 1404.
- Schulze, E., u. Ulrich, A., Die N-haltigen Bestandtheile der Rüben 80.
- u. Umlauf, W., Keimung der Lupinensamen 1314.
- Schunck, E., u. Roemer, H., Ueber Anthry- und Isoanthraflavinsäure 379. Ueber Anthrapurpurin und Flavopurpurin 678.
- Schwarszer, F., u. Liebermann, C., Zur Kenntniss der Rosolensäure 800.
- Schwebel, P., u. Čech, C. O., Dichloressigsäure aus Chloralhydrat 1443.
- Scott, G., s. u. Pat. 648. 1694. 1696.
- T., s. u. Pat. 648.
- Scurati, G., Für Färberei wichtige Farbstoffe 1438.
- Seccombe, J., u. Tulling, R., s. u. Pat. 1698.
- Sell, E. u. Proskauer, B., Ueb. die Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl 1262.
- Sellers, J. C., s. u. Pat. 1694.
- Sellon, J. S., u. Pinkney, R., s. u. Pat. 652.
- Selmi, F., Forensische Untersuchung auf Alkaloide 195. Nachweis sehr geringer Mengen Phosphorsäure 344. Nachweis des Atropins 347. Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor 1127.
- Sonft, Die Bildung des Kalkpaths u. Aragonits. Einfluss der Torfbrühe auf Zersetzung u. Lösung von Mineralien 1799.
- Senhofer, C., u. Barth, L., Ueber Phenolmetasulfosäure 969. Ueber Dibenzamid 975. Berichtigung 1073.
- Sennewald, Metaamidobenzanilid. Zur Kenntniss des Anhydrobenzoyldiamidobenzols 775.
- Sestini, F., Santonsäureäther 582. Phosantonin und -santonsäure 1689.
- und Del Torro, G., Analyse der „aqua marcia“ 1692.
- Sézille, A., s. u. Pat. 647.
- Siemens, C. W., s. u. Pat. 1693.

- Silva, R. D., Einwirkung von HJ auf Aethylmethyliäther 852.
- Simmons, J., u. Morris, M., s. u. Pat. 1695.
- Smit, Roorda, Darstellung von Ammoniumacetat 70.
- Smith, J. L., Troilit 61. 1193. Kohlenstoffverbindungen des Meteorite 731. Daubrelit 1188. Analyse eines Meteoriten 1481.
- W. H., s. u. Pat. 1695.
- Watson, Ueber ein bequemes Verfahren zur Erlangung condensirter Kohlenwasserstoffe 467. Darstellung von Diphenyl und Isodinaphtyl: Vorkommen von Benzol im leichten Harzöl 951.
- Snelus, G. J., s. u. Pat. 649. 1697.
- Sobrero, A., Dynamitbereitung 1445.
- Sodini, G., Entstehung von Jodsäure aus Jod durch Chlor bei Gegenwart von Wasser 1126.
- Sokoloff, N., u. Lwow, Nachweisung v. Blausäure in Vergiftungsfällen 1023.
- und Stschetnikowitsch, Bestimmung des Coniins in Vergiftungsfällen 1024.
- Sokolowski, N., Einwirkung v. Brom auf Aceton 1687.
- Soldani, A., Reagens auf Traubenzucker 1126.
- Sonnenschein, Fr. L., Ueb. einige Bestandtheile v. Gelsemium sempervirens 1182.
- Sorby, W. C., u. Hodgkinson, W. R., Schwarzer Farbstoff der Haare u. Federn 1686.
- Sorokin, B., u. Saytzeff, A., Methylallylcarbinol 84. 277.
- de Souza, E., Ueb. Amalgame 1050.
- Spica, Paratolylamid, -säure, Cumylcarbamat 82.
- u. Paternò, Benzylharnstoff 81. Diallyloxaläther 344. Propylisopropylbenzol 581.
- Spiller, J., Natürliches Chlorcalcium von Guy's Cliff 75.
- Spiese, G., u. Hepp, E., Ueb. einige Aldehydverbindungen 1424.
- Spitzer, Fr. V., u. Meyer, V., Untersuchungen über die Gruppe des Terpentins und Camphers 877.
- Stackmann, W., und Döbner, O., Ueber die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol 1918.
- Staedel, W., Tetraphenyläthan und Aethylen 562.
- u. Bögheimer, L., Ueb. die Einwirkung von NH₃ auf Chloroacetylbenzol 563. 798. 1758.
- Stahl, C., Einwirkung von HBr auf Sorbin- und Hydrosorbinsäure 120.
- Steenstrup, K. J., Die Nordenskiöld'schen Eisenmassen und das Vorkommen von gediegenem Eisen in Basalt 862.
- Stenhouse, J., und Groves, C. E., Wehrauchharz 75. Vorläufige Mittheilung üb. d. Einwirkung d. Schwefelsäure auf Naphtalin 682.
- Stein, S., Ueb. Herstellung v. Waagebalken, Thermometern und Kreistheilscheiben aus Bergkrystall 1824.
- Steiner, A., Untersuchungen über die Constitution der Fulminate 770.
- Strüver, G., Einige optische Constanten der Santonsäure 1691.
- Struve, H., Ueber Gase in den Früchten 501. Ueb. das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im Blute 623.
- Stschetnikowitsch u. Sokoloff, N., Bestimmung des Coniins in Vergiftungsfällen 1024.
- Statzer, A., Ueb. Metamorphosen der Gruppen COOH, CHOH, CH₂ u. CH₃ in der lebenden Pflanze 1395. Ueber Wirkungen von Kohlenoxyd auf Pflanzen 1570.
- Suillot, Apparat zur Bestimmung der künftigen Essigsäure 640.
- Supton, S., Neue Kaliumoxyde 1686.

T.

- Tallermann, D., und Clarke, W., s. u. Pat. 651.
- Tanner, B., s. u. Pat. 1695.
- Tawildarow, Ueb. Butyron 1442.
- Tellos, A., u. Guignet, E., Wasser der Meerbucht v. Rio de Janeiro 1934.
- Terreil, A., Bestimmung der Alkalien in Silicaten 69. Bildung des Kernes 852. Schwarze Masse, erhalten durch Erhitzen von Ferrocyankalium 443. Magnetisches Platin 850.
- Tessié du Motay, s. u. Pat. 650.
- Thackra, W., s. u. Pat. 1698.
- Thürner, W., Ueber einige Derivate des Paratolylphenylketons 482. 1738. Ueber einen geeigneten Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume 1868.
- Thomas, A., Dibromamidoculfobenzol-säure 475. Nitrometabromoculfobenzol-säure 1866.
- F. G. P., s. u. Pat. 641.
- J. W., Gase in Kohlen 950.
- Thomsen, Julius, Die Neutralisationsphänomene d. Phosphorsäure 162. Ueb. die Lösungswärme der Niederschläge und anderer schwerlöslicher Körper 268. Zur Geschichte d. Einflusses der Temperatur auf die chemische Wärmetönung 307. Vermuthliche Beziehung zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent u. d. Molekulargewichten 1855.
- T., s. u. Pat. 208.
- Thomson, G., Ueber eine sehr einfache Darstellung d. Glycolsäure 1197.
- Thorpe, T. E., Spec. Vol. v. Flüssigkeiten 509. Ueber die isometrischen Verhältnisse des Thalliums 952.
- Thudichum, Neue Reactionen des Biliverdins 950.
- u. Hake, Ueber den in Kupfer eingeschlossenen Wasserstoff 950.
- und Kingzett, Ueber Hämatin und eine in den Blutkörperchen vorkommende phosphorhaltige Substanz 948. Ueber den Verbrennungsprocess von Armstrong und Frankland 948. Phosphorhaltige Substanzen aus dem Gehirn 950.
- Tiemann, F., Ueb. die Coniferin- u. Vanillinreihe 409.
- u. Haarmann, W., Ueber die Bestandtheile d. natürlich. Vanille 1287.
- u. Matamoto, K. U., Ueber Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure 987.
- u. Mendelsohn, B., Zur Constitution der der Couferyl- u. Vanillinreihe angehörigen Verbindungen 1278.
- u. Nagai, N., Ueb. eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol und üb. die Synthese der Ferulasäure 52.
- u. Reimer, K., Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate 824. Auf Phenole und besonders aromatische Oxyssäuren in alkalischer Lösung 1268. Ueb. d. Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung Bildung von Salicyl- u. Paroxybenzoesäure 1285.
- Tissandier, G., Nickel im atmosphärischen Staub 1138.
- Tisserand, E., Einfluss der Kälte auf die Milch 856.
- Tollens, B., Ueb. das spec. Drehungsvermögen d. Glycose (Traubenzucker) 487. Nachtrag hierzu 616. 1531. Verschiedene kleine Mittheilungen 1539.
- Tongue, J. G., s. u. Pat. 202.
- Topf u. Liebermann, C., Ueber Anthranol 1201.
- Topsöe, H., Krystallographische Untersuchungen 861.
- del Torre, G., Analyse der „aqua marcia“ 1692.
- Townsend, J., s. u. Pat. 648.
- Traube, M., Vorl. Mittheil. üb. reine Alkoholhefe 183. 1239.
- Trench, G., u. Faure, C. A., s. u. Pat. 649.

- Tréve und Durassier, Figuren beim Anätzen der Metalle 1610.
- Tribe u. Gladstone, Zersetzung von Alkohol u. dessen Homologen durch Aluminium und dessen Haloidverbindungen 74. Wasserelektrolyse 950. Gleichzeitige Wirkung von Jod und Aluminium auf verschiedene Aether 1184.
- Trommsdorff, H., Transport rauchender Salpetersäure 1795.
- Troost, L., und Hautefeuille, P., Thermische Versuche üb. Bormangan, Schwefeleisen u. -mangan, Phosphoreisen u. -mangan 190. Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe von Chlor-silicium, Kohlenstofftetrachlorid und Phosphortrichlorid 1444. 1937.
- Truchot, Bodenanalysen 59. 62.
- Tschérniak, J., Ueber die Einwirkung des Chloralkalis auf Amine 143.
- u. Nevolet, M., Ueber Butylglycol aus Butylenbromid u. Cyanäthylen 358.
- Tulling, B., u. Seccombe, J., s. u. Pat. 1698.
- Tuson und Neison, Bestimmung von Quecksilbersalzen 949.
- Twedde, H. W. C., s. u. Pat. 643.

U.

- Ulbricht, Ueber den chemischen Bestand des Kürbis und Tabaks 1799.
- Ullrich, F. u. v. Perger, H., Ueber Anthrazanthinsäure 131. 574.
- Umlauft, W., Schulze, E. u. Urich, A., Keimung der Lupinensamen 1314.
- Unwin, J. u. Baker, W., s. u. Pat. 199.
- Urbain, Dissociation der Bicarbonate von Natrium und Kalium 1450.
- Ure, A., s. u. Pat. 1697.
- Urich, A. u. Schulze, E., die N-haltigen Bestandtheile der Rüben 80.
- u. — u. Umlauft, W., Keimung der Lupinensamen 1314.

V.

- Vafontin, G. W., s. u. Pat. 649.
- Vassiljeff u. Popoff, A., Oxyheptylsäure 1605.
- Vaughan, E. P. H., s. u. Pat. 201.
- v. d. Velden, R. u. Baumann, E., Zur Kenntniss des Verhaltens der Terpene im Organismus 1746.
- Villari, E., Ausflussmenge von Hg aus Capillaren 1127.
- Villier, A., Derivate der Palmitinsäure 1932.
- Vitali, D., Reinigung des Jodkalium von kleinen Mengen Kaliumjodat 584.
- Völker, O., Einwirkung von Propylenbromid auf wässrige Pottasche 924.
- Vogel, H. W., Ueber d. spectralanalytische Reaction auf Blut 587. Neue Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 667. Zur Spectroskopie der Blutfarbstoffe 1472. Ueber eine empfindliche spectralanalytische Reaction auf Thonerde und Magnesia 1641. Untersuchungen über Weinverfälschungen 1906.
- Vohl, H., Bestandtheile der Birresborner Mineralquelle nach der neuen Brunnenfassung 20. Zusammensetzung des Quellenabsatzes 987. Eierconserven 22. Ueber den Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen 875. Ueber die Qualität der aus dem Inosit entstehenden Milchsäure 984. Untersuchung des Getreidemehls auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen 1660. Vorläufige Notiz, die Kohlensäurequellen des Kyllthales in der Eifel betreffend 1664.
- Volta u. Gianetti, Ozonerzeugung mittelst der Holtz'schen Maschine 84.

W.

- Wachendörff, C., Ueber einige Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole 1345.
- Wagner, G., Correspondenzen aus St. Petersburg 1023. 1028. 1310. 1439.

1687. 1809. Darstellung von Jodallyl aus Glycerin 1810.
- Wafitzky, Ueber die chemische Natur und Derivate des Gehirncholesterins 1310.
- Wald, H., Diazobrombenzol u. Nitroathan 393. Azoderivate des Diphenyls 347.
- Waldstein, M. u. Liebermann, C., Emodin aus Rhamnus frangula 1775.
- Wall, E., Erschöpfende Bromirung von Fettkörpern 1049.
- Wallach, O., Bemerkung 564. Mittheilungen vermischten Inhalts 1212.
— u. Heymer, Th., Synthese des Chloralids 545.
— u. Huth, Th., Einwirkung von PCl_5 auf Amide der Sulfosäuren 424.
— u. West, P., Zur Kenntniss des Aethyl- und Methyloxamethan 262.
- Wartha, V., Ueber den Lakmusfarbstoff 217.
- Weare, R. u. Isherwood, S., s. u. Pat. 1695.
- Wehnen, J., Ueber Derivate des α - und β -Loenzoylbenzols 309.
- Wehrlin u. de Clermont, Ph., Ueber Naphtyl- und Kresylsulfocarbstoff 1435.
- Weith, W., Ueber aromatische Verbindungen, die die Fällung des Kupferoxydhydrates durch Alkalien verhindern 342. Ueber Methenyldiphenyldiamin 454. Bemerkung zur Untersuchung Nencki's über Guanamine 458. Reactionen des Carbodiphenylimids 810. Notiz über einfache Darstellung diaustituirter Harnstoffe 820.
- Welde, H., Zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren 1044.
- Werigo, A., Schwefelbestimmungen im Leuchtgas 731.
- Weselsky, P., Zur Nachweisung des Phloroglucins und der salpétrigsauren Salze 216.
— u. Benedikt, R., Zur Kenntniss des Glycyrrotins 1158.
- Weselsky u. Schuler, J., Zur Darstellung des Hydrochinons 1159.
- West, P. u. Wallach, O., Zur Kenntniss des Aethyl- u. Methyloxamethan 262.
- Westphal, G., Neue Wägungsmethode 1795.
- Wheeler, N. W., s. u. Pat. 203.
- Whitthread, W., s. u. Pat. 642. 647.
- Wichelhaus, H., Ueber die Synthese des Indigoblaus 1106.
— u. Salzmann, M., Ueber Tri-naphtylendiamin 1107.
- Widman, O., Ueber eine neue Synthese von Alizarin und die Constitution der Rußgallussäure 856.
- Wileschinsky, Ueber Betulin 1442. 1810.
- Wilkes, J. P. u. Aunier, A., s. u. Pat. 646.
- Will, H. u. v. Gorup, E., fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzensech 673.
- Willgerodt, C., Mittheilungen 977. 1178. 1717.
- Williams, J., H Cy als Reagenz auf die Reinheit von Glycerin 281.
—, W. C., Einige Verbindungen von Pentachlorantimon mit Alkoholen und Aethern 1135.
- Willm, E. u. Girard, Ch., Metamorphosen methylirter Rosaniline 359. Tetraphenylharnstoff 448. 641. Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Orthotolidin 504.
- Winkelmann, Die spec. Wärme des Quecksilbers 1799.
- Wirth, F., s. u. Pat. 645. 647. 651.
- Wischnegradski, A., Ueber verschiedene Amylene 1028. 1599.
- Witt, O. N., Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen 522. 950.
- Witz, G., Kältemischung für Hg 357. Anwendung der Vanadiumsalze für Erzeugung von Anilinschwarz 1445.
- Wöhler, F., Notiz über das Verhalten

- des Palladiums in der Alkoholfamme 1718.
- Wreden, F., Ueber die Constitution des Naphtalins 590. 1606. Die V. Versammlung russischer Naturforscher u. Aerzte in Warschau 1598.
- u. Fuchs, A., Untersuchung des Mineralwassers der „Soljanka“ 1028.
- u. Znatowicz, B., Reduction des Naphtalins 278. Naphtalin aus Isobutylbenzol. Darstellung des letzteren. Ueber Hexa- und Octohydronaphtalin. 1606.
- Wright, C. R. A., Alkaloide des Aconits 1808.
- u. Beckett, G. H., Untersuchung der Opiumbasen und ihrer Abkömmlinge 70. 279. Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide 508.
- Wroblewsky, E., Die Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols 495 Zur Constitution der Benzol-derivate 1055.
- Wunder, J., Ueber die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten 294.
- Wurtz, A., Paralcol 1443. Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze 1936.
- Wyss, G., Einwirkung von Phosgen auf Äthylkohlen-saures Natrium 847. Notiz über Glyoxalin 1548.
- Z.
- Zdrawkowitsch, R., Bereitung von Platinschwarz 448.
- Zenoni u. Brugnatelli, Alkaloid aus Maismehl 1487.
- Ziegler, M., s. u. Pat. 649.
- Zincke, Th., Ueber α - und β -Dibenzylbenzol 81. Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg 1761. Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoin. — Ueber Pinakone und Pinakoline 1769.
- u. Rotering, F., Umwandlung von Ketonen in Hydrosäuren durch Natriumamalgam 312. Ueber β -Benzhydrilbenzoesäureanhydrid und über β -Benzylbenzoesäure 681.
- Znatowicz, B. u. Wreden, F., Reduction des Naphtalin 278. Naphtalin aus Isobutylbenzol. Darstellung des letzteren. Ueber Hexa- und Octohydronaphtalin 1606.
- Züller, Ph., Schwefelkohlenstoff als Conservirungs- u. Desinfectionsmittel 707. 1080.
- Zulkowsky, R., Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäurefrage 1073.

Sach-Register.

A.

- Absorptionseudiometer** *F. M. Raoult* 725.
- Acetamid.** Einwirkung v. Chlor auf dasselbe *E. W. Prewost* 1185. Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf dasselbe *G. Willgerodt* 1717.
- Acetamine.** Oxydation aromatischer mittelst Kaliumpermanganat *A. W. Hofmann* 1299.
- aceton.** Im Harn d. Diabetiker *W. Markownikoff* 1441. 1603. Einwirkg. v. Brom auf Aceton *N. Sokolowsky* 1687.
- Acetonitril.** Ueb. d. Einwirkung v. Chlor auf Acetonitril *H. Beckurts* 1594. Ueb. d. Einwirkung v. Basen auf gechlorte Acetonitrile *derselbe* u. *R. Otto* 1591.
- Acetophenon.** Ueb. d. Einwirkung v. NH_3 auf Chloracetylbenzol *W. Stadel* u. *L. Rügheimer* 563. 798. 1758. Bemerkung hierzu *O. Wallach* u. *Dyckerhof* 564. 1216. Einwirkung v. Sulfo-cyanalkalium auf dasselbe *derselbe* 1216. Einwirkung v. Harnstoff auf dasselbe *A. Gütter* 1761.
- Acetyl.** Acetylcyanür *Fileti* 82.
- Acetylen.** Verbrennungswärme dess. *Perthelot* 192. Acetylenbibromür *Sabanejeff* 1441. 1603. Bildung v. Acetylen aus Methan *P. Alexejeff* 1606.
- Aconit.** Alkaloide dess. *C. R. A. Wright* 1803.
- Aconitsäure.** Einwirkung v. Bromwasserstoff auf dieselbe *Sabanejeff* 1442. 1603. Aconitsäure in *Adonis vernalis* *F. Linderoose* 1441. 1603. Zur Kenntniss d. Aconitsäure *P. Hundus* 1749.
- Achat.** Veränderung dess. u. d. Kiesel durch Wasser *Friedel* 61.
- Acrolein.** Additionsprodukt mit Blausäure *Gautier* 739.
- Acryl.** Einwirkung von Brom u. Jodwasserstoffsäure auf Methacrylsäure *R. Fittig* u. *L. Paul* 122.
- Adonis vernalis** *F. Linderoose* 1441. 1603.
- Äpfelsäure** aus Vogelbeeren *Brenner* 63, aus Fumarsäure *F. Loidl* 925. Das Chloralid der Äpfelsäure *O. Wallach* u. *Hansen* 1215.
- Aesculin** *Fr. L. Sommenschein* 1182.
- Aeterpen** *V. Meyer* u. *Fr. V. Spitzer* 879.
- Aethan.** Nitroäthan u. Diazonitrobenzol *F. Hallmann* 389. Nitroäthan u. Diazobrombenzol *H. Wald* 393. Tetraphenyläthan *W. Stadel* 562.
- Aethenyl.** Aethenylphenyltolyl- (-ditolyl-, -naphthyltolyl-) amidin *O. Wallach* u. *Fassbender* 1214. Aethenyltricarbonsäure *A. Orłowski* 1604.
- Aether.** Verbindungen dess. mit wasserfreien Chlormetallen *P. F. Bedson* 74. Gleichzeitige Wirkung v. Jod u. Aluminium auf verschiedene Aether *Gladstone* u. *Tribe* 1134.
- Aethyl.** Ueb. Aethylpropylketon *W. Oechmer* 193. Auffindung d. Aethylalkohols in Mischungen *A. Riche* u. *Ch. Bardy* 638. Einwirkung v. Phosgen auf äthylkohlen-saures Natrium *G. Wyss* 847. Einwirkung von Sulfuryl-

- chlorid auf Aethylalkohol *P. Behrend* 1334. Ueb. die Einwirkung v. Brom auf Natriumäthylat *M. Barth* 1455. Aethylselenverbindungen *L. v. Piewering* 1469. Aethylamylketon *G. Lawrinowitsch* 1312. 1599. Ueb. ein secundäres Oxydationsprodukt, das bei Reduction von Zinntetra- zu diäthyl entsteht *W. R. Hodgkinson* u. *G. G. Matthews* 1686. Continuirliche Darstellung v. Aethylnitrat *G. Bertoni* 1692.
- Aethylen.** Ueb. d. Substitutionsprodukte des Aethylenoxyds *E. Demole* 45. Erfahrungen bei Darstellung des Aethylenglycols *E. Börnstain* 480. Bemerkung hierüber *E. Demole* 686. Erwiderung an Hrn. Demole *E. Börnstain* 917. Berichtigung hierzu *O. Lietzenmayer* 1472. Einwirkung von Br auf Aethylenchlorhydrat *E. Demole* 555. Aethylenchlorbromür *ders.* 556. Tetraphenyläthylen *W. Stüdel* 562. Ueb. Aethylenjodäthylin *E. Demole* 748
- Aethyliden.** Ueb. Aethylidenjodäthylin *E. Demole* 748. Aethylidendibenzamid *E. Hepp* u. *G. Spiess* 1428.
- Agriculturchemische Untersuchungen** *E. Becki* 1488.
- Alanin.** Piperidyl-Alanin *J. W. Brühl* 41.
- Alantol.** Alantkampher, Alantsäure *J. Kallen* 154.
- Alaun.** Verbesserung in der Herstellung (Pat.) *W. Beaton* 641. Auswitterungen von Alaunsalzen und ihr Einfluss auf die Vegetation *C. E. Bergstrand* 857.
- Albumin.** Ueb. die Albuminkörper *P. Schützenberger* und *A. Bourgeois* 62. Zersetzung des Albumins mit Barythydrat *P. Schützenberger* 448. Bereitung reinen Albumins *A. Gautier* 961. Albuminkörper verhindern die Reaction des Jods auf Stärke *E. Puchot* 1432.
- Aldehyd.** Wahrscheinliche Rückbildung v. Aldehyd aus Benzolabkömmlingen *E. Erlenmeyer* 273. Ueb. die Aldehydadditionsprodukte *R. Schiff* 304. 565. Ueb. eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde *K. Reimer* 423. Dasselbe u. *F. Tiemann* 824. Bildung v. Aldehyden beim Erhitzen von Alkylbromiden mit H_2O *M. Nevol* 447. Einwirkung von Aldehydammoniak auf Phenyl-, Allyl- und Aethylsenföl *R. Schiff* 565 ff. Ueb. einige Aldehydverbindungen *E. Hepp* u. *G. Spiess* 1424. Ueb. Thialdehyd *H. Klinger* 1898.
- Aldol.** Ueb. Paralol *A. Wurtz* 1443.
- Alizarin.** Darstellung v. Alizarinfarben (Pat.) *F. de Lalande* 644. Ueb. eine neue Synthese v. Alizarin *O. Widman* 856. Ueb. Nitroalizarin *A. Rosenstiehl* 1086. 1132. 1133. Alizarin aus Dibromoxyanthrachinon *A. Baeyer* 1281.
- Alkalien.** Bestimmung derselben in Silicaten *Terreil* 69. Bereitung d. Aetzalkalien aus ihren Carbonaten (Pat.) *J. H. Johnson* 201. Bestimmung der Aetzalkalien bei Gegenwart auch der Carbonate u. Sulfoverbindungen *E. A. Grate* 921. Alkalifabrikation (Pat.) *W. A. Lytle* 1697.
- Alkaloide.** Beitrag zur forensischen Untersuchung auf dieselben *L. Liebermann* 151, *F. Selmi* 195. Giftige Alkaloide aus Leichenthellen *A. Morriggia* und *A. Battistini* 197. 1438. Ueb. Einwirkung organ. Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide *C. R. A. Wright* u. *G. H. Becket* 508. Alkaloid aus dem Haschisch *Preobraschenski* 1024. Alkaloid aus Maismehl *Brugnatelli* u. *Zenoni* 1437 *C. Lombroso* 1692. Reagenz auf Alkaloide: Silicowolframsäure *R. Godaffroy* 1792. Phosphorwolframsäure *C. Scheibler* 1792. Alkaloide des Lupinensamens *derselbe* 1795.
- Alkohol.** Zersetzung desselben und seiner Homologen durch Aluminium u. dessen Halogenverbindungen *Gladstone* u. *Tribe* 74. Alkoholdestillation (Pat.) *A. Privat* 200. Auffindung d. Aethylalkohols in Gemischen *L. Riche*

- u. *Ch. Bary* 638. Alkoholprobe durch Destillation *E. Mauné* 1182. 1809. Demonstration der Gegenwärt. brennbarem Alkohol in Bier u. Wein *B. Tollens* 1540. Einwirkung der Oxalsäure auf verschiedene Alkohole *A. Cahours* u. *E. Demarçay* 1609. Alkohol aus Zuckerrübenblättern *L. Pierre* 1940.
- Allantoin. Bildung dess. aus Harnsäure im Thierkörper *E. Salkowski* 719. Synthese d. Allantoin *E. Grimaux* 1131.
- Allantoinsäure *E. Mulder* 1906.
- Allyl. Diallyloxalsäure Allyldimethylcarbinol *M. und A. Saytzeff* 33. 77. 1601. Methylallylcarbinol *B. Sorokin* u. *A. Saytzeff* 34. 277. Ueber Borsäureallyläther *C. Counciler* 485. Diallylcarbinol *M. Saytzeff* 1600. *A. Saytzeff* und *J. Kanonnikoff* 1601. Darst. v. Allyljodid *J. Kanonnikoff* u. *M. Saytzeff* 1602. Reaction des letzteren und Zink mit Amelonenäther, Aceton oder Essigäther *A. Saytzeff* 1602 Allylbromid *J. Lermontoff* 1603. Darstellung v. Jodallyl aus Glycerin *G. Wagner* 1810.
- Aluminium. Wirkung v. Aluminium auf kohlen-saures Natron bei hoher Temperatur *J. W. Mallet* 949. Einwirkung von Al_2J_6 auf verschiedene Körper *G. Gustavson* 1607. Spectralanalytische Reaction der Thonerde *H. W. Vogel* 1641.
- Amalgam *E. de Souza* 1050.
- Ameisensäure. Schmelzpunkt ders. *A. Henninger* 361. Darstellung ders. aus Oxalsäure mit mehratomigen Alkoholen *Lorin* 503. Zersetzung und Darstellung der Ameisensäure *Lorin* 638. Volumetrische Bestimmung ders. *Partes* u. *Ruyssen* 1129. Zersetzung d. Kaliumformates im Kohlensäure-, Luft- u. Wasserstoffstrome *L. Nandin* u. *F. de Montholon* 1433. Elektrolyse von wässriger Ameisensäure *N. Bunge* 1598.
- Amide. Einwirkung von Jodeyan auf dieselben *H. Hädner* u. *F. Frerichs* 776.
- Amidino einbasischer organischer Säuren *A. Bernthsen* 429. Aethenylphenyltolyl-(-ditolyl-, -naphthyltolyl-)amidin *O. Wallach* u. *Fassbender* 1214.
- Amidosäuren. Ueber substituirte *J. W. Brühl* 34.
- Amimide. Phenylacet-, Phenylacetmonophenyl-(-tolyl-), Phenylform-, Benzonylmono(-di-) phenyl(-tolyl)-amimid *A. Bernthsen* 429.
- Amine. Einwirkung der Chlorkalks auf dieselben *J. Tscherniak* 143. Derivate von Diaminen *A. Ladenburg* 219. Ueber Methenyldiphenyldiamin *W. Weith* 454. Acetamin *s. dies.*
- Ammelid. Ammelin *H. Jäger* 1554.
- Ammoniak. Der Kreislauf dess. in d. Natur *Th. Schloesing* 189. 637. 725. 780. 849. 959. Einwirkung von Ammoniaksalzen auf die Entwicklung d. Pflanzen *A. Roussile* 194. Ammoniakgewinnung aus Gaswässern u. Cloakenflüssigkeiten (Pat.) *G. Scott* 648. Synthetische Darstellung von Ammoniak (Pat.) *A. M. Clark* 651. 1698. Zersetzung d. Ammoniumnitrats durch Wärme *Berthelot* 730. Ammoniakgehalt der Brunnenwässer *Houzeau* 1450. Apparat zur Entwicklung von Ammoniak *H. Kümmerer* 1548.
- Amygdalin. Giftigkeit auch ohne Emulsion *A. Moriggia* u. *G. Ossi* 198.
- Amyl. Ueb. d. Amylalkohole *A. Le Bel* 358. 732. Amyltoluol *A. Pabst* 503. Gährungsamylalkohol *L. Balbiano* 1437. 1692. Aethylamylketon *G. Lawrinowitsch* 1312. 1599.
- Amylen *A. Wischnegradski* 1028. 1599. *A. Flavitzky* 1600. Amylenchlorhydrin *L. Henry* 1034. Diamylen *A. Butlerow* 1605.
- Analyse. Fehlerquellen beim Analysiren organ. N-haltiger Körper *G. S. Johnson* 75. Eudiometrische Analyse *J. Coquillon* 1446.
- Anethol *F. Landolph* 725.

- Angelicasäure** *R. Fittig und Kopp* 1195. *E. Demarçay* 1933.
- Anilide** s. u. Anilin.
- Anilin.** Anilinschwarz durch Elektrolyse *Goppeltroeder* 59. 357. 1033. *J. J. Coquillion* 352, durch $KMnO_4$, *Richard Meyer* 141. Ueber Anilinschwarz *R. Nietski* 816. 1168. Bildung von Anilinschwarz *A. Rosenstiehl* 640. *G. Witz* 1445. Anilinderivatfarbstoff (Pat.) *J. Castelha* 204. Metamorphosen der methylieren Rosaniline *K. Willm* und *Ch. Girard* 359. Versuch reines Anilin zu bereiten *A. Rosenstiehl* 961. Drei isomere Rosaniline *ders.* 441. Ueb. die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid *O. Fischer* 463. Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf flüssiges (Ortho) Toluidin *E. Wilha* und *Ch. Girard* 504. Ueber Disulfanilsäure *Drebes* 551. Ueb. Chlornitraniline *F. Beilstein* u. *A. Kurbatoff* 633. 1688. *A. Laubenheimer* 1826. Anilin für Druck- und Austrichfarben (Pat.) *M. Ziegler* 649. Metanitrobenzanilid aus Benzanilid *H. Hübner* u. *L. Mearns* 774. Orthonitracetanilid aus Acetanilid *H. Hübner* und *W. Grethen* 775. Metaamidobenzanilid *H. Hübner* und *Sapnewald* 775. Einwirkung v. H_2S auf Cyananilid *W. Weith* 819. Einwirkung v. PCl_5 auf Dimethylanilin *J. Hanemann* 845. Zur Kenntniss d. Rosanilins *E. und O. Fischer* 891. α -Dinitrophenylanilin *C. Willgerodt* 978. Einwirkung des Jodschwefels auf Anilin *E. Schmidt* 1050. Zur Rosanilinfrage *K. Zulkowsky* 1073. α -Dinitrophenylmetanitranilin *C. Willgerodt* 1178. Orthoparanitranilin *ders.* 1180. 1717. Geschwefeltes Benzanilid *O. Wallach* u. *H. Leo* 1216. Neue Farbreaktion auf Anilin *E. Jacquemin* 1433. 1447. Dinitranilin *C. Willgerodt* 1718. Verhalten v. Dimethylanilin zu Phtalsäure *O. Fischer* 1753. Ketone aus Dimethylanilin *W. Michler* und *Ch. Dupertuis* 716. 1899, aus Diäthylanilin *derselbe* u. *A. Gradmann* 1913.
- Anisaldehyd.** Verwandlung dess. in Paroxybenzaldehyd *R. Bäcking* 527.
- Antisessenz** *Fr. Landolph* 351.
- Anthracen.** Gewinnung (Pat.) *P. Curie* 206. Isodibromanthracen aus Dibromanthrachinon *O. Müller* 1441. *Th. Müller* 1603. Ueb. neue Anthracenderivate *Perkin* 1805.
- Anthrachinon.** Darstellung (Pat.) *C. Rumpf* 206. Bibromoxyanthrachinon (Alizarin aus dem.) *A. Baeyer* 1231.
- Anthraflavinsäure** und Isoanthraflavinsäure *E. Schunk* u. *H. Roemer* 379.
- Anthraflavon** *A. Rosenstiehl* 1946. 1033.
- Anthranol.** Ueb. dasselbe *C. Liebermann* u. *Topf* 1201.
- Anthrapurpurin.** Bildung dess. *W. H. Perkin* 281. Ueb. Anthra- u. Flavopurpurin *E. Schunk* u. *H. Römer* 678.
- Anthraxanthinsäure** *E. Ulrich* u. *H. v. Perger* 181. 574. *A. Rosenstiehl* 946.
- Antimon.** Ueber Antimonwasserstoff *F. Jones* 508. Einige Verbindungen von Perchlorantimon mit Alkoholen und Aethern *W. C. Williams* 1135. Schwefelantimonblei *F. Pisani* 1611.
- Apiin** (Apigenin) *E. v. Gerichten* 1121.
- Apiol** *derselbe* 1477.
- Apparate** s. u. Vorlesungsversuche.
- Appretur** für Guanosäcke u. s. w. (Pat.) *B. R. Crossdale* 207, für Gewebe (Pat.) *J. B. Künemana* 1694.
- Arabin.** Bildung dess. in der Zelle *M. Mercadante* 83. 581.
- Aragonit.** Bildung dess. *Senft* 1799.
- Aromatische Gruppe.** Erschöpfende Chlorirung u. Bromirung auf diesem Gebiet *G. Ruoff* 1043. 1228. 1433. *E. Gesner* 1049. 1505.
- Arsen.** Berichtigung zu *Janovsky's* Mittheilung über Arsenverbindungen diese Ber. VIII, 1636 *A. Horstmann* 127. Ueb. aromatische Arsenverbindungen *A. Michaelis* 1566.

- Arsenige Säure.** Bestimmung im Wein *C. Rousson* 1432.
- Arsensäure.** Künstl. Darstell. einiger Arseniate *Ch. Friedel* 734.
- Asche.** Aschenanalysen mehrerer Schwämme *L. Cailliet* 960. Äquivalenz der Alkalien u. s. w. in Aschen *Champion* u. *Pellet* 1449.
- Asparagin** Drehungsvermögen dess. u. Einfluss auf die optische Zuckerprobe *P. Champion* u. *H. Pellet* 724. Ueber Asparagin *J. Guareschi* 1435. Asparagin in den süßen Mandeln *L. Portes* 1934.
- Aspirator** s. u. Luftpumpen.
- Atome.** Ueber das absolute Gewicht derselben, ein Vorlesungsversuch *J. Annahaim* 1151.
- Atracensäure** *E. Paternò* 346
- Atropa Belladonna.** Notiz über den Schillerstoff ders. *R. Fassbender* 1357.
- Atropin.** Nachweis dess. in Vergiftungsfällen *F. Selmi* 347.
- Aurantia** siehe Hesperidin.
- Aurantia.** Ein neuer künstl. Farbstoff *R. Gnehm* 1245. 1557. Bemerkungen hierzu *C. A. Martius* 1247.
- Ausdehnungscoefficient** v. Gasen verschiedener Dichte b. gewöhnlichem Druck *Mendelejeff* u. *N. Kajander* 1311. v. Dämpfen d. Chlorsiliciums, Kohlenstofftetrachlorids und Phosphortrichlorids *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 1444. 1937.
- Azoverbindungen.** Ueb. gemischte Azoverbindungen *J. Barbieri* 79. 386. *V. Meyer* 384. *F. Hallmann* (Nitroäthan u. Diazonitrobenzol) 389. *H. Wild* (Diazobrombenzol u. Nitroäthan) 393. *P. Friese* (Nitromethan u. Diazobenzolnitrat) 394. Ueb. d. Hydrazinverbindungen der Fettreihe *E. Fischer* 111. Neue Untersuchungen üb. Diazoverbindungen *P. Griess* 132. 623. 1653. Amidoazotolaylen, Amidoazophenylen *A. Ladenburg* 220. Methazonsäure *M. T. Lecco* 705. Amidoazobenzol *A. Laubenheimer* 771. Azoderivate d.
- Diphenyls** *H. Wald* 847. Ueb. aromatische Hydrazinverbindungen *E. Fischer* 880. 1796. 1840. Bildung v. Azoverbindungen *A. Fleischer* 992. Neue Bildung des Azobenzols *R. Anschütz* und *G. Schulz* 1898. Jodirte und Bromirte Azoverbindungen des Benzols *S. Gabriel* 1405. Einwirkung von $8b\text{Cl}_2$ auf Azobenzol *Bogdanoff* 1598.

B.

- Bakterien.** Entwicklung im gekochten Harn *Bastian, Pasteur* 1430. Nachweis *Himly* 1795.
- Bapbin, Baphinsäure, Baphiniton** *Anderson* 1808.
- Barholz** *Anderson* 1808.
- Barium.** Krystallform des Bariumnitrats *Ch. Friedel* 69. Zersetzung des Barium- und Bleiarсениats und Phosphats durch HNO_3 *E. Duvillier* 189. Vorflüchtigbarkeit des Bariums *J. W. Mallet* 1135.
- Baustein, künstlicher** (Pat.) *A. B. Mc. Grigor* 205.
- Benzaldehyd.** Ueber Paraoxybenzaldehyd aus Anisaldehyd *R. Bücking* 527. Ueber das künstliche Bittermandelöl *Ed. Lippmann* u. *J. Haukiewicz* 1461. Ueber Thiobenzaldehyd *H. Klünger* 1895.
- Benzamid, Diäthyl-, Dimethylbenzamid** und Einwirkung von Phosgen auf dieselben *F. Hallmann* 846. Ueb. Dibenzamid *L. Barth* u. *C. Senhofer* 975. Berichtigung hierzu dieselben 1073. Methylen- und Äthylidendibenzamid *E. Happ* u. *G. Spiess* 1425.
- Benzanilid, s. u. Anilin.**
- Benzid.** Ueber Dibrom- u. Dijodinitroxyulfobenzid *J. Annahaim* 660. Ueb. Krystallgestalt, spezifisches Gewicht und Molekularvolumen des Oxyulfobenzids derselbe 1148.
- Benzidin.** Darstellung des Mono- u. Diorthoparanitrophenylbenzidins *C.*

- Willgerodt* 980. Dibrombenzidin *G. Gabriel* 1407.
- Benzoësäure.** Ueber ein Doppelsalz derselben und der Paranitrobenzoësäure *H. Salkowsky* 24. Ueber Sulfopara- und metabrombenzoësäure *C. Böttinger* 177, 802, 1261, 1782. Umwandlung der Benzoylbenzoësäuren in Benzylbenzoësäuren *F. Rotering* und *Th. Zincke* 312. Ueber β -Benzhydrylbenzoësäureanhydrid und über Benzylbenzoësäure *F. Rotering* und *Th. Zincke* 631. Eine neue Hydroxybenzoësäure *O. Emmerling* und *A. Oppenheim* 326. Dimethylamidobenzoësäure aus Dimethylanilin und COCl_2 und aus Paraamidobenzoësäure *W. Michler* 400. Verwandlung der Benzoësäure in ihr Anhydrid durch Phosphorsäure *H. Gal* u. *A. Etard* 444. Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoësäure *Th. Cöllen* 758. Derselbe und *C. Böttinger* 1247. Ueber Nitrobenzoësäuren *F. Fittica* 788. Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure *F. Fittica* 794. Zersetzung der Oxäthylcarbamidamidobenzoësäure mit salpetriger Säure (Oxäthylcarboxamidobenzoësäure) *P. Griess* 796. Bildung von Paroxybenzoësäure *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 1285. Acetamidobenzoësäure *A. W. Hofmann* 1302. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf die beiden isomeren Orthonitrometabrombenzoësäuren *J. J. van Rensse* 1453. Benzoësäure u. Amidophenol *A. Ladenburg* 1526. Benzoësäureäthyläther *H. Beckurts* und *R. Otto* 1590. Ueber Thiobenzoësäurephenyl- und toluyläther *R. Schiller* und *R. Otto* 1634. Zur Constitution der Diazobenzoësäureverbindungen *P. Griess* 1653. Ueber Dichlorbenzoësäuren *B. Aronheim* 1798. Diäthylamidobenzoësäure aus Phosgen und Diäthylanilin. Einwirkung des Diäthylanilinchlorids auf erstere *W. Michler* u. *A. Gradmann* 1912.
- Benzol.** Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzol *Th. Zincke* 1769.
- Benzol.** Ueber Benzolkalium *H. Abeljan* 10. Ueber α - und β -Dibenzylbenzol *Th. Zincke* 31. Derivate desselben *J. Wehnen* 309. Ueber Nitrosulfobenzid *H. Schmid* und *Noelting* 79. Constitution des Benzols *H. Hübner* Erw. d. 157. Berichtigung hierzu d. 485. Entgegnung hierauf *A. Ladenburg* 368. Constitution der Benzolderivate *E. Wroblewsky* 1055. *J. H. van't Hoff* 1881. Ueber Trinitrobenzol *P. Hepp* 402. Derivate der Sulfobenzolsäuren *H. Limpricht* 474, 549, 1858. *Beckurts* 474, 477. *A. Thomas* 475, 1866. *Knuth* 476. *Reincke* 549, 1863. *Heintzelmann* 550. *Drebes* 551. *Goslich* 1860 *A. Bahlmann* 1862. Die Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols *E. Wroblewsky* 495. Ueber Tetrachlorbenzol *F. Beilstein* u. *A. Kurbatoff* 579. Propylisopropylbenzol *Paternò* u. *Spica* 581. Ueber Benzoldisulfosäuren *Körner* u. *Monselise* 583. Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate *P. T. Austen* 621, 918. Hexamethyltriamidodibenzylbenzol *W. Michler* 618. Ueber Metachlornitrobenzol, Nitrometachlornitrobenzol und einige Derivate desselben *A. Laudenheimer* 760, 768, 1826. Zur Kenntniss des Anhydrobenzoyldiamidobenzols *H. Hübner* u. *Semawald* 775. Einwirkung v. Jodcyan auf Diamidobenzole *H. Hübner* u. *F. Fvericks* 776. Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol *W. Stödel* und *L. Rügheimer* 798. Vorkommen v. Benzol im leichten Harzöl *W. Smith* 951. Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Ammoniaklösung *C. Willgerodt* 977; — auf alkoholische Ammoniaklösung

- ders. 978; — auf das Paramidoto-
luol ders. 980; — auf Benzidin ders.
980; — auf Metanitrilanin derselbe
1178; — auf Oxamid derselbe 1180;
— auf Acetamid derselbe 1717; —
auf Carbamid ders. 1718. Ueb. eine
neue Bildung des Azobenzols *R. An-
schütz* u. *G. Schultz* 1398. Jodirte
und bromirte Azoverbindungen des
Benzols *S. Gabriel* 1405. Eine neue
Bildungsweise der Benzolsulfinsäure
R. Schiller und *R. Otto* 1584. Zur
Darstellung d. Benzolsulfhydrats die-
selben 1587. Erklärung der Ent-
stehung von Benzoldisulfid bei der
Reduction des Chloranhydrids der
Sulfonsäure des Benzols mit Zink u.
Schwefelsäure. Einwirkung der Sul-
finsäure d. Benzols auf d. Sulfhydrat
desselben (Neue Bildungsweise des
Benzoldisulfids dieselben 1588. Ueb.
Benzoldisulfinsäure *C. Pauly* 1595.
Isobutylbenzol. Naphtalin aus dem-
selben *J. Wreden* und *B. Znatowits*
1606. Versuche zur Darstellung von
Thioäthern der Benzolsulfonsäure *R.
Schiller* u. *R. Otto* 1636. Zur Kennt-
niss d. Reactionen d. Benzoldisulfids
dieselben 1587. Verhalten des Ben-
zolsulfhydrats gegen Schwefelsäure-
anhydrid. Ueb. d. Benzolsulfonsäure-
äthyläther dieselben 1638. Neue Bil-
dungswesen des Benzoldisulfoxyds
C. Pauly und *R. Otto* 1639. Nitro-
benzol aus Benzyljodid und Silberni-
trit *J. J. van Rensse* 1454. *V. Meyer*
1736. Gesetzmäßigkeiten bei der
Substitution des Benzols *E. Nöbling*
1798. Ueber die Einwirkung von
Zinnchlorid auf Benzol *B. Aronheim*
1898. Hexamethyltriamidobenzoyl-
benzol *W. Michler* u. *Ch. Dupertius*
717. 1899. Dimethyldiamidobenzoyl-
benzol dieselben 1901. Hexamethyl-
triamidodibenzoylbenzol *W. Michler*
und *A. Gradmann* 1914.
- Benzonitril.** Einwirkung dess. auf
Acetaldehyd, auf Methylal und auf
Chloral *E. Hepp* und *G. Spiess*
1424.
- Benzophenon.** Tetramethyldiamido-
benzophenon *W. Michler* u. *Ch. Du-
pertuis* 1899. Tetraäthyldiamidobenzo-
phenon *W. Michler* u. *A. Gradmann*
1914. Oxybenzophenon *O. Döbner*
u. *W. Stackmann* 1918.
- Benzoyl.** Parabenzoyle -benzylchlorid,
-benzylchlorid und -benzotrichlorid
W. Thörner 482, 1739. Ueber die
Einwirkung der Fettsäurekohole auf Ben-
zoylsulfocarbimid *P. Miquel* 727. Ueber
das Nitrobenzoyl *E. Lippmann* und
J. Hawliczek 1468.
- Benzyl.** Einwirkung v. Benzylchlorid
auf Dinitrodiphenol *M. Goldstein* 77.
Vergleich der Ersetzbarkeit des Broms
in den drei Brombenzylbromiden
C. Loring Jackson 931. Einwirkung
von Sufarylchlorid auf Benzylalkohol
P. Behrend 1338. Ueber die Ein-
wirkung von Silbernitrit auf Benzyl-
jodid *J. J. van Rensse* 1454. Er-
klärung hierzu *V. Meyer* 1736. Vor-
läufige Mittheilung (Einwirkung von
Silber- und Kaliumnitrit und Silber-
nitrat auf Chlorbenzyl) *H. Brunner*
1744. Benzylisopropylketon *A. Popoff*
und *A. Fuchs* 1605. Ueber Benzyl-
isoxylol und Benzylisophthalsäure *A.
Blatzbecker* 1761.
- Bergkrystall.** Herstellung v. Waage-
balken, Thermometern u. Kreisheil-
theilscheiben daraus *S. Stein* 1824.
- Bernsteinsäure.** Verhalten des Kör-
pers $C_{12}H_{16}O_6$ gegen Phosphor-
chlorid *Ira Remsen* 8. Brombernstein-
säure aus Fumarsäure *R. Fittig* und
L. Dorn 122, 1191. Ueber die aus
activer Weinsäure dargestellte Bern-
steinsäure *G. J. W. Bruner* u. *J. H.
van't Hoff* 215. Vorkommen der
Bernsteinsäure in unreifen Trauben
H. Brunner u. *R. Brandenburg* 982.
Einige Derivate des Succinimids *N.
Menschutkin* 1025. Mono- u. Dibrom-
berusteinsäure *A. Orłowski* 1604. Ueb.

- Disuccinylphenylendiamin *R. Biedermann* 1668.
- Beryllium. Zur Kenntniss desselben *A. Atterberg* 856. Atomgewicht desselben *J. E. Reynolds* 1806.
- Betain. Triäthyl- und Trimethyl- α -Propionbetain *J. W. Brühl* 35 u. 37.
- Betulin *Wileshinsky* 1442, 1810
- Bier, concentrirtes (Pat.) *A. M. Clark* 801. Thierisches (Pat.) *D. Tallermann* u. *W. Clark* 651.
- Bilverdin. Neue Reactionen dess. *Thudichum* 950.
- Birresborner Mineralquelle. Bestandtheile nach der neuen Brunnenfassung *H. Vohl* 20. Quellenabsatz derselben 987.
- Bittermandelöl s. u. Benzaldehyd.
- Blausäure. Bestimmung derselben in Vergiftungsfällen *N. Sokoloff* u. *Lwow* 1023. Haltbarkeit derselben *J. de Girard* 1445. Einwirkung von Blausäure auf Brenztraubensäure *C. Böttinger* 1621.
- Blei. Zersetzung des Blei- u. Bariumarsenlats u. -phosphats durch HNO_3 *E. Davillier* 189. Reinigung von Blei (Pat.) *G. Luce* 201. Entsilbern des Bleis (Pat.) *J. A. Cicognani* 202.
- Bleichen von Baumwollenzügen (Pat.) *T. Holliday* 1697.
- Bleiweiss-Fabrikation (Pat.) *W. R. Lake* 204.
- Blut. Gerinnung dess. *A. Gautier* 69. Ueb. die spectralanalytische Reaction auf Blut *H. W. Vogel* 587. Ueber das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum d. Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus *H. Struve* 623. Zur Spectroskopie d. Blutfarbstoffe *C. Gänge* 833. *H. W. Vogel* 1472. Phosphorhaltige Substanz in den Blutkörperchen *Thudichum* und *Kingszett* 948.
- Bodenaanalysen *Truchot* 59, 62.
- Borneole. Rotationsvermögen derselben *J. de Montgolfier* 194, 1444.
- Borsäure. Ueber Borsäureallylther *C. Coucner* 486. Einfluss der Borsäure auf die Vegetation *E. Peligot* 1609.
- Brasilin. Ueber dass. *C. Liebermann* u. *O. Burg* 1888.
- Braunkohlentheer *O. Burg* 1207.
- Brenz- s. a. Pyro.
- Brenstersbinsäure. Einwirkung v. Bromwasserstoffsäure auf dieselbe *R. Fittig* 121.
- Brom. Neue Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers *H. W. Vogel* 667. Ueber Bromhydrat *W. Alexejeff* 1025. Verdrängung des Chlors durch Brom in Chlorverbindungen *A. Potilizin* 1025. Erschöpfende Bromirung von aromatischen Substanzen *E. Gessner* 1049, 1605. von Fettkörpern *E. Wall* 1049. Substitution von Brom mit Hilfe von Knochenkohle *O. Damoiseau* 1131. Verhalten von Brom u. Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff *Al. Naumann* 1574.
- Bromal. Lactidbromal s. u. Milchsäure.
- Bromalid *O. Wallach* und *J. Reincke* 1215.
- Bromwasserstoff. Darstellung von HBr-Gas *A. Bertrand* 194.
- Brodbereitung in Nordamerika *Sace* 65. mit und ohne Hopfenabkochung *Pasteur* 1480.
- Bronciren v. Zeugen (Pat.) *W. Thackra* 1698.
- Büdösberg und Höhle *A. Fleischer* 995.
- Butan Ueb Dinitrobutan *V. Meyer* 701.
- Buttersäure. Jod- und Bromisobuttersäure aus Methacrylsäure *R. Fittig* u. *L. Paul* 122. aus Crotonsäure derselbe und *A. Alberti* 1194. Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorbuttersäure *K. Garzarolli-Thurnlak* 1209. α -Oxybuttersäure *S. Puschibiteck* 1312.
- Butyl. Butylglycol aus Butylenbromid und aus Cyanäthylen *M. Newole* u. *J. Tscherniak* 358. Einwirkung von

- Sultrylochlorid auf Butylalkohol *P. Behrend* 1338. Isobutylbenzol. Naphthalin aus demselben *F. Wreden* und *B. Znatovicz* 1606.
- Bulylen. Pseudobutylen *A. Butlerow* 77. Pseudobutylenchlorhydrin *L. Henry* 1084. Oxydation des Pseudobutylenglycols *Nevole* 1430. Disobutylen *A. Butlerow* 1605, 1687. Synthese des Tolybutylens *B. Aronheim* 1789.
- Butyron *Tawildarow* 1442.
- C.
- Caesium, silicowolframsaures. *R. Godffroy* 1868.
- Caffein. Notiz über eine demselben homologe Base. *L. Philippa* 1308.
- Calorium. Natürliches Chlorcalcium von *Guy's Cliff*. *J. Spiller* 75. Lichtintensität der Calciumlinien im elektrischen Bogen, *Lockyer* 505. Flüchtigkeit des Calciums *J. W. Mallet* 1135. Ueber einige Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen *R. Fassbender* 1858.
- Campher. Krystallbestimmung des Monobromcamphers *Ch. Friedel* 69. Camphinsäure, Rotationsvermögen der Campher und Bornsole, Rosmarincampher *J. de Montgolfier* 194. 1444. Untersuchungen über die Gruppe des Terpentins und Camphers *V. Meyer* und *Fr. V. Spitzer* 877. Ueber das spec. Drehungsvermögen des Camphers *H. Landolt* 914.
- Capillarröhren. Ausflussmengen von Hg aus denselben *E. Villari* 1127.
- Capronsäure. Mono- und Dibromcapronsäure aus Sorbin- und Hydro-sorbinsäure *R. Fittig* 120. Normal-valeriansäure aus Normalcapronsäure *E. Erlenmeyer* 1840.
- Caragheenzucker s. u. Zucker.
- Carbamid s. u. Harnstoff.
- Carbimid. Einwirkung der Fettsäurekohole auf Benzoylsulfocarbimid *P. Miquel* 727. Reactionen des Carbodiphenylimids *W. Weith* 810.
- Carbonsäuren. Zur Kenntniss der Sulfo-carbonsäuren *H. Wedde* 1044.
- Carvol u. Carvacrol *F. A. Rückiger* 468.
- Cellulose. Hydratation derselben *A. Girard* 65. Cellulosegährung des Robruckers *E. Durin* 1430. 1446.
- Cement (Pat.) *J. C. Sellars* 1694.
- Cerotinsäure aus Bienenwachs *M. Schalfes* 278. 1688.
- Chemische Statistik. Bemerkung zur Abhandlung von *H. Schiff* VIII, 1542. *F. Flavitsky* 267.
- Chinasäure. Doppelsalz von Calciumchinat und -acetat *E. Gundelach* 852.
- Chinidin. Fluorescirende Lösung von Chinidinsulfat in Chloroform *E. Schaer* 1814.
- Chinin. Verbindung des Chininsulfats mit Phenol *S. Cotton* 70.
- Chinoïdin. Reinigung von käuflichem (Pat.) *W. H. M. Blows* 199.
- Chlor. Darstellung desselben. (Pat.) *J. Townsend* 648. (Pat.) *F. Wirth* 651. (Pat.) *H. Deacon* 1696. Verdrängung des Chlors durch Brom in Chlorverbindungen *A. Potilizin* 1025. Erschöpfende Chlorirung von aromatischen Substanzen *G. Ruoff* 1048 1488, einiger Festkörper *F. Krafft* 1085. Chlorbereitung nach *Deacon* *R. Hausclever* 1070. Substitution von Chlor mit Hilfe von Knochenkohle *O. Damoiseau* 1181. Apparat zur Entwicklung von Chlor *H. Kämmerer* 1548. Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger *B. Aronheim* 1788.
- Chloral. Spaltung desselben mit Jodkallium und Jodsäure *D. Amato* 88. Ueber die Amide des Chlorals *C. O. Čech* 837. Chloral und Trichlormilchsäure *O. Wallach* u. *Th. Heymer* 545. Verbindung des Chlorals mit Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure *C. O. Čech* 781. 1258. Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme *A. Naumann* 822. Trichloraleyanid *C. O. Čech* 1020. Ueber die Ein-

- wirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat *A. Michael* 1267. Einwirkung von Chloral auf Benzonnitril *E. Hepp* u. *G. Spiess* 1428. Reduction der Verbindung von Chloral und Chloracetyl *J. Curie* u. *A. Milliet* 1611.
- Chloralid. Synthese desselben *O. Wallach* u. *Th. Heymer* 545. Chloralid der Mandelsäure, Weinsäure, Apfelsäure *O. Wallach* u. *Hansen* 1214.
- Chlorhydrin. Einwirkung von Br auf dasselbe *E. Demole* 555. Ueber Trichlorhydrin *A. Bielowbeck* 924.
- Chloroform. Einwirkung desselben auf Phenol, Cresol und Guajacol *K. Reimer* 423, auf alkalische Phenolate *derselbe* und *F. Tiemann* 824, auf Phenole und aromatische Oxydationen in alkalischer Lösung *derselben* 1268.
- Chlorkohlenstoff. Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung (Bildung von Salicylsäure und Paroxybenzoesäure) *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 1285.
- Chlorsäure. Wirkung des Cu-Zn-Elements auf Kaliumchlorat und -perchlorat *H. Eccles* 951.
- Cholesterin. Ueber die chemische Natur und Derivate des Gehirancholesterins *Walitsky* 1310.
- Chrysamminsäure und Chryasin *C. Liebermann* u. *F. Giesel* 329.
- Cer. Ueber die Atomgewichte der Cermetalle *C. Rammelsberg* 1580.
- Cinnamol. Identität desselben mit Styrol *J. H. van't Hoff* 5.
- Citraconsäure *R. Fittig* 1189 *derselbe* und *L. Paul* 116 *derselbe* u. *Al. Landolt* 1192. *C. Böttinger* 1321.
- Citronensäure. Basicität derselben *Berthelot* und *Louguinin* 58. *Thomson* 59. Die Isomeren unter den Pyrocitronensäuren *W. Markownikoff* 1440. Zur Kenntnis der Citronensäure *F. Hunius* 1749.
- Cloakonwasser. Behandlung (Pat.) *Box*, *Auberin*, *Bobliqua* u. *Leploy* 1695. (Pat.) *G. Rydill* 1696. (Pat.) *S. Hallsworth* 1698.
- Coaks Entschweflung (Pat.) *S. de Nomaison* 208.
- Cobaltammoniumverbindungen. *W. Gibbs* 187.
- Cörolignon. Substitutionsprodukte des Hydrocörolignons *M. Hayduck* 928.
- Condensationsvorgänge in der Orthorsäure *A. Ladenburg* 1524.
- Coniferin. Ueber die der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen *F. Tiemann* 409. Zur Constitution derselben, *derselbe* u. *B. Mendelsohn* 1278.
- Coniin. Jodreaction desselben *L. Liebermann* 154. Bestimmung desselben in Vergiftungsfällen *N. Sokoloff* u. *Stechnikowitsch* 1024.
- Copley-Medaille der Royal-Society *R. Gerstl* 76.
- Correspondenzen *A. Henninger* aus Paris 58. 189. 347. 440. 503. 637. 724. 848. 958. 1031. 1129. 1430. 1448. 1608. 1807. 1932. *R. Gerstl* aus London 70. 279. 505. 948. 1124. 1679. 1808. *A. Kuhlberg* aus St. Petersburg 76. 276. *R. Gnehm* aus Zürich 78. 340. 344. 1314. *H. Schiff* aus Florenz 80. 195. 344. 581. 1126. *derselbe* aus Turin 1435. 1689. *W. Gibbs* aus Amerika 183. *C. W. Blomstrand* aus Lund 853. *G. Wagner* aus St. Petersburg 1023. 1028. 1810. 1439. 1687. 1809. *R. Gerstl* Patentspecificationen für Grossbritannien und Irland 199. 641. 1693. *R. Biedermann*, Die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington-Museum 952. *F. Wreden*, Die V. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau 1598. *K. Heumann*, Die Chemie auf der zu Hamburg abgehaltenen 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1791.

- Cotorinden und deren krystallisirbare Bestandtheile *J. Jobst* 1633.
- Crotonsäure. Verhalten der Monochlorcrotonsäure und ihres Aethers gegen KCy *Ad. Claus u. Beuttel* 223.
- Crotonsäure und Isocrotonsäure *R. Fittig u. A. Alberti* 1194.
- Cubebenöl *A. Ogialoro* 199.
- Cuminsäure. Nitro- und Amidocuminsäure *Paternò und Fileti* 81.
- Cumylcarbammat *P. Spica* 82.
- Cumol. Trennung des Mesitylens vom Pseudocumol aus Theeröl *O. Jacobsen* 258. 1795.
- Cusconin *O. Hesse* 742.
- Cyankalium und organische Halogenverbindungen *Ad. Claus u. Beuttel* 223. Einwirkung von KCy auf Platinschwamm *H. St. Claire-Deville u. H. Debray* 855. Einwirkung von Cyankalium auf die beiden isomeren Ortho- und Paranitrometabrombenzoesäuren *J. J. van Rensse* 1453. Eine einfache Darstellung von Cyanalkalimetall *E. Erlenmeyer* 1840.
- Cyanoform *Ad. Claus u. Brogtis* 225.
- Cyanverbindungen. Constitution der polymeren *M. Nencki* 244. 1008. 1552. Schwarze Masse erhalten beim Erhitzen des Ferrocyanalliums *A. Terreit* 449. Ueber die Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren *A. Atterberg* 855. Trichlorcyanid *C. O. Čech* 1020. Die Zersetzung einiger Cyanverbindungen im Kohlen- säure-, Luft- und Wasserstoffstrom *L. Nandin u. F. de Montholon* 1433. Ueber die Ferrocyanverbindungen des Hrn. Wyruboff *A. Atterberg* 1475. Phosphor- und Arsencyan *W. B. Hodgkinson* 1686.
- Cyansäure. Ueber Verbindungen und Constitution derselben *M. Nencki* 244. 1008. 1552. *A. Fleischer* 436. 988. 1459. Zur Constitution derselben *W. Michter* 715. *Ad. Claus* 721. 1165. Ueber Acetylperoxyfocyanensäure *Ph. de Clermont* 849.
- Cyansäure. Ueber die Structur derselben *Ad. Claus* 721. 1165.
- Cyanwasserstoff s. u. Blausäure.
- Cypressus pyramidalis. Zwei Körper daraus *de Hartzer* 1129.
- D.**
- Dampf s. u. Wasser.
- Dampfdichtbestimmung. Verfahren bei hochsiedenden Körpern *V. Meyer* 1216. Bemerkungen über Dampfdichtbestimmungen in der Barometerleere *A. W. Hoffmann* 1301. *J. W. Brühl* 1368. Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat bei Dampfdichtbestimmungen im Naphthalindampf *C. Engler* 1419.
- Dampfkesselüberzug (Pat.) *J. Secombe* 1698.
- Daubreit *Domeyko* 726.
- Daubreit *L. Smith* 1133.
- Dehydracetsäure. Darstellungsmethode und Eigenschaften derselben *A. Oppenheim u. H. Precht* 323. Ueber Derivate derselben, *dieselben* 1099.
- Desinficirung von Petroleum-eisenbahnwagen *N. Netschaf* 1029. Desinficirungsmittel (Pat.) *H. L. Jones* 1697.
- Desinficirungskernen u. Räucher- pastillen (Pat.) *F. Wirth* 645.
- Dextrin s. u. Stärke.
- Diverbindungen siehe auch die einfache Verbindung.
- Diacetyl *A. Christmann* 83.
- Diamant. Verbrennung dess. (Vorlsgv.) *R. Blindow* 13.
- Dibenzyl. Oxydation desselben und Constitution seiner Derivate *W. Leppert* 14.
- Didym s. u. Cer.
- Diffusion. Ueber die Aenderung der Reaction in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Secretion von saurem Harn aus alkalischem Blute *R. Maly* 164.

- Dinaphtyl. Darstellung von Isodinaaphtyl *W. Smith* 467.
- Dinte. Unerstörbare (Pat.) *J. G. Tongue* 202. Stempeldinte (Pat.) *A. M. Clark* 204.
- Diphenyl. *A. Christomanos* 88. Con-
stitution der Diphenylsulfosäure und
ihrer Umwandlungsprodukte *O. Döbner*
129. Diphenyl und Diphenylin *G. Schulz*
547. Bildung von Diphenyl *W. Smith*
951. *B. Aronheim* 1898. Perchlorid-
diphenyl *V. Mers* 1229.
- Dissociation. Zur Dissociationslehre
A. Horstmann 749. Dissociation des
Chloralhydrats *A. Naumann* 822.
Ueber *A. Horstmann's* Dissociations-
theorie und über die Dissociation
fester Körper *L. Pfaunder* 1152.
Ueber ein Dissociationsproblem *A.*
Horstmann 1625.
- Ditolyl. Oxydation desselben *O. Döbner*
271.
- Drehung. Zur Kenntniss des specif.
Drehungsvermögens gelöster Substan-
zen *H. Landolt* 901. 914.
- Druck. Zusammendrückbarkeit von
Gasen bei geringem Druck *V. Hemi-
lian, D. Mendelejeff* u. *S. Bogusky*
1312. 1341.
- Dünger, antiseptischer (Pat.) *W. E.*
Newton 642. Künstlicher, (Pat.) *G.*
Scott 1696.
- Daleit. Einwirkung von übermangan-
sauren Kalium auf denselben *H.*
Fudakowski 1603.
- Dynamitbereitung s. a. u. Glycerin
Ch. Girard 448. *A. Sobrero* 1445.
Besichtigung der Dynamitfabrik von
A. Nobel & Co., K. Heumann 1796.
1800.
- Dysodil. *A. H. Church* 1805.
- E.**
- Eierconserven *H. Vohl* 22. Dotter-
präservirung (Pat.) *J. Pollak* 201.
- Eis. Darstellung von künstlichem (Pat.)
J. Gamgee u. *R. A. Purkis* 642.
- Eisen. Gewinnung aus seinen Erzen
(Pat.) *N. W. Wheeler* 208. (Pat.) *J. H.*
Johnson 203. Raffiniren des Roh-
eisens (Pat.) *G. G. du Luna Byron*
645. (Pat.) *T. A. Freeston, G. Ellinor*
u. *J. Harrison* 648. (Pat.) *W. Baker*
1696. Gewinnung desselben (Pat.)
W. A. Lytle 645. Eisen- und Stahl-
fabrikation (Pat.) *A. Brauns* 647.
Schlacken im Puddelisen *H. Le*
Chatelier 782. Die Nordenskiöld's-
chen Eisenmassen u. das Vorkommen
von gediegenem Eisen im Basalt
K. J. Steenstrup 862. Innere Be-
kleidung revolvirender Oefen f. Eisen-
und Stahlgewinnung (Pat.) *G. W. Sie-
mens* 1693. Stahlfabrikation (Pat.)
A. M. Clark 1695. Meteorisens aus
Santa Catharina *E. Guignet* und
G. Osorio de Almeida 1924. De-
formation v. Magnetisens *Ch. Friedel*
1929.
- Ekaaluminium s. u. Gallium.
- Elaeolsäure a. Elaeococcööl *S. Clotz*
445, 1934.
- Elektrisches Licht (Pat.) *S. A. Kor-
loff* 1696.
- Elektrische Entladung, dunkle.
Zersetzung binärer Körper unter dem
Einfluss derselben *Berthelot* 1032.
- Elektrochemische Theorie *L.*
Dossios 1792.
- Elektrolyse organischer Körper
Fr. Goppeleröder 959. Ueber eine
Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung
an beiden Polen *E. Kleisser* 1818.
- Elementaranalyse. Ueber die An-
wendung des Platins bei derselben
F. Kopper 508, 1377.
- Elemente. Nachträgliche Bemerkung
über die in Leclanché-Elementen ge-
bildeten Krystalle *E. Priwoznik* 612.
- Elfenbein, künstliches (Pat.) *B. S.*
Cohen 643.
- Emodin aus *Rhamnus frangula* Riude
C. Liebermann u. *M. Waldstein* 1775.
- Equinsäure aus Stutenmilch *J. Duval*
442, 1056, 1142.
- Erbium s. u. Yttrium.

- Erdmetalle. Zur Frage üb. d. Valenz der seltenen *L. F. Nilson* 1056, 1142. Erklärung *H. Hüner* 362.
- Erstarrungspunkt e. geschmolzenen Körpers *D. Gernes* 850. des Schwefels derselbe 850.
- Erythroplein *N. Gallois u. E. Hardy* 1034.
- Essigsäure. Darstellung von Ammoniumacetat *R. Smit* 70. Darstellung der Trichloressigsäure *A. Clermont* 191. Ueb. d. Bildung von Acetessigäther und Oxyvitinsäure *A. Oppenheim* und *H. Precht* 318. Ueb. die Zersetzung des Essigäthers durch Wärme *die-selben* 325. Verwandlung der Essigsäure in ihr Anhydrid durch Phosphorsäure *H. Gul u. A. Eurd* 444. Apparat zur Bestimmung der künstlichen Essigsäure *Suillot* 640. Ueber einen neuen Aether der Acetessigsäure und über Oxyvitinsäurebildung *O. Kammerling u. A. Oppenheim* 1096. Oxydation des Acetessigäthers *die-selben* 1098. Einwirkung von Anilin auf Acetessigäther *A. Oppenheim* und *H. Precht* 1098. Zersetzung einiger Acetate bei höherer Temperatur und bei Gegenwart v. Wasser *Riban* 1133. Dichloressigsäure *O. Wallach* und *F. Oppenheim* 1212, *C. O. Čech* und *P. Schwebel* 1443. Essigsäure und Amidophenol *A. Ladenburg* 1524. Isopropoxyessigsäure *A. Popoff* und *Pavlevski* 1606. Schnellesäure-fabrikation (Pat.) *R. Poinsett* 1697.
- Eucalyptus globulus. Untersuchung *dess. P. A. de Hartzer* 189, 314.
- Explosionsfähigkeit der Gemenge von Sumpfgas und Luft *J. Coquillion* 1610
- Extraction von Fett aus Pflanzenstoffen (Pat.) *A. Manbré* 1698.
- F.**
- Färben mit Alizarin und Purpurin *A. Rosenstiehl* 192. mit ammoniakalischer Fuchsinlösung *E. Jacquemin* 356.
- Farbstoffe aus *Murex trunculus*, *M. brandaris* u. *Elyria viridis* *A.* und *G. De Negri* 84. Farbmaterien aus Pompeii *P. Palmieri* 845. Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen *O. N. Witt* 522, 950. Blauer Farbstoff (Pat.) *E. G. P. Thomas* 641. Farbstoffe für Druck und Färberei (Pat.) *J. S. Sellon u. R. Pinkney* 652. Eine neue Klasse von Farbstoffen *Ch. Lauth* 1085. Für Färberei wichtige Farbstoffe *G. Scurati* 1438. Schwarzer Farbstoff der Haare und Federn *W. R. Hodgkinson* und *W. C. Sorby* 1686. Farbstoff (Pat.) *A. Kottgen* 1698.
- Faser. Mittel die Pflanzenfaser zu zerstören ohne die Thierfaser zu verändern *J. B. Barrat u. Sabatet* 68.
- Ferment s. a. Hefe, Gährung. Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreich *E. v. Gorup u. H. Will* 673. Peptonbildendes Ferment im Speichel *J. Munk* 1780.
- Ferrocyanverbindungen s. u. Cyanverbindungen.
- Ferulasäure Synthese *ders. F. Tiemann u. N. Nagai* 52.
- Festkörper. Erschöpfende Bromirung und Chlorirung in der Reihe derselben *E. Wall* 1049, *F. Kraft* 1085, 1229.
- Fettsäuren. Erstarrungspunkte *ders. W. H. Hatcher* 508, *Field* 508, *W. Heintz* 1572. Einige Versuche über diese Säuren *P. Chappuis u. F. Kraft* 1087
- Feuerlöcher. (Schnell-) (Pat.) *G. A. Mc. Evoy* 1695. Selbstthätiger (Pat.) *J. Blain* 1695.
- Filterkohle für Kloakenwasser etc. (Pat.) *R. Wear u. S. Isherwood* 1695.
- Filterpumpe s. u. Luftpumpe.
- Firniss. Schutzfirnisse für Metall (Pat.) *W. C. Nantzle* 200.
- Flamma. Ueber die Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen *K. Heumann* 1793.

- Flavopurpurin *E. Schenk u. H. Römer* 678.
- Flugstaub e. Hohofens *L. Gruner* 448.
- Fluor. Ueber einige Fluormineralien von Ivitule Grönland *A. E. Nordenskiöld* 858.
- Fluoren *R. Anschütz und G. Schults* 1400.
- Fluorescein als Indicator beim Titiren *Fr. Krüger* 1572.
- Fluorescenz einer Lösung von Chinidinsulfat in Chloroform *E. Schaar* 1814.
- Flusssäure. Bestimmung derselben *A. Frank* 1796.
- Fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume. Apparat hierzu *W. Thörner* 1868.
- Frangulinsäure *C. Liebermann und M. Waldstein* 1775.
- Friedelit. *E. Bertrand* 851.
- Fulmiganurate. Fulmitri- u. Fulmitotraganurat *A. Steiner* 784.
- Fulminursäure. Ueb. d. Constitution der Fulminate *A. Steiner* 779.
- Fumarsäure aus Maleinsäure. Einwirkung von HBr auf Fumarsäure *R. Fittig und L. Dorn* 122, 1191. Ueberführung von Fumarsäure in Aepfelsäure *F. Loidl* 925.
- Funkenspectren. Apparat zur Erzeugung derselben *Delachanal und Mermel* 859.
- G.**
- Gährung s. a. Ferment, Hefe. CO₂-Entwicklung aus Früchten bei Abschluss von O *G. Lechartier und F. Bellamy* 65. *H. Struve* 501. Gährungsversuche mit reinem Glycerin *P. F. van Roos* 509. *Brown* 509. *Alb. Fitz* 1848. Gährungserscheinungen in gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten *C. O. Čech* 1025. Ueb. alkoholische Gährung *Alb. Fitz* 1852. Gährung der Früchte *Pasteur* 1431. *Fremy* 1431. Gährung v. Früchten, Blättern und Blüthen in geschlossener Atmosphäre *S. de Luca* 1450.
- Galactose. Zur näheren Kenntniss ders. *H. Fudakowski* 42, 278, 1602.
- Galle, angesäuerte, schleimfreie, füllt Leim, Eiweiss etc. *Moriggia und Battistini* 199.
- Gallensäuren. Zur Kenntniss der Zersetzungsprodukte ders. *J. Lang* 853.
- Gallium *Mendelejeff* 60. Verbindungen desselben *Lecoq de Boisbaudran* 64. Vorkommen derselbe 65. Spectrum ders. 848. Vorkommen u. Gewinnung ders. 726, 848, 1608. Eigenschaften ders. 731, 1608, 1807, 1989.
- Gallussäure. Ueber ein neues Condensationsprodukt ders. *Joh. Oser und G. Fwgt* 185.
- Galvanische Batterie, eine neue *W. Gibbs* 186. Galvanische Absätze von Al, Mg, Cd, Bi, Sb, Pd *A. Bertrand* 1809.
- Galvanoplastik. Dünne, leitende Schicht für organ. Körper *P. Caseneuve* 968.
- Gas für Heizzwecke (Pat.) *F. C. Knowles* 199. Gasregulator *T. Fletcher* 282. Ueb. Gase in den Früchten *H. Struve* 501. Gasfabrikation (Pat.) *A. M. Clark* 641. (Pat.) *M. R. Marchant* 649. (Pat.) *J. Kidd* 1693, 1695. (Pat.) *D. A. Fyfe und W. H. Bowers* 1693. (Pat.) *J. Mather* 1694. Darstellung von Berlinerblau aus Abfällen der Leuchtgasfabrikation (Pat.) *G. W. Valentin* 649. Zusammensetzung des Leuchtgases *Berthelot* 725, 728. Schwefelbestimmungen im Leuchtgas *A. Werigo* 731. Gasofen für Porzellanröhren *Mermel* 1035. Zusammendrückbarkeit von Gasen s. u. Druck. Gase in den Früchten des Blasenstrauchs *C. Saintpierre u. L. Magnien* 1449. Gasspectren *Czechowicz* 1598. Bestimmung d. specifischen Gewichte der Gase *F. C. G. Müller* 1626. Reinigung von Leuchtgas (Pat.) *G. Scott* 1694. Reinigung des zum Füllen von Ballonen bestimmten Gases (Pat.) *J. Simmons u. M. Morris* 1695. Ueb.

- Das Londoner Leuchtgas *T. S. D. Humphrys* 1805. Einfluss der beiden Electricitäten auf verschiedene Gase *Berthelot* 1936.
- Gastaldit und Glaucophan *Ch. Friedel* 355.
- Gelsamium sempervirens (Gelsemin). Ueber einige Bestandtheile desselben *Fr. L. Sonnenschein* und *C. Robbins* 1182.
- Generalversammlungsberichte. G.-V. v. 26., 2. 287. v. 22. 7. 1325. v. 22., 12. 1942.
- Gerbsäure. Titration durch Jod *F. Jean* 730, 852.
- Gerste. Organ. Bestandtheile ders. *G. Kühnemann* 1385.
- Geschwindigkeit chemischer Vorgänge *J. Bogusky* 1442, 1599, 1646, 1809.
- Getreide. Schälén der Körner (Pat.) *A. Saille* 647. Untersuchung des Getreidemehls auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen *H. Vohl* 1660. Behandlung von Getreide (Pat.) *I. H. Johnson* 1696.
- Glas. Theorie d. Glasbildung *E. Fremy* 66. Ersatz zugeschmolzener Glasröhren *A. Dobroszlwin* 76. Temperiren von Glas (Pat.) *F. B. A. R. de la Bastie* 644. (Pat.) *W. R. Lake* 652. Zersetzung des Glases durch Wasser *B. Tollens* 1540. Hartglas *A. Frank, Pieper* 1796.
- Glaubersalz. Darstellung (Pat.) *E. Königs* u. *J. Henderson* 202. (Pat.) *W. Hunt* 204, 646. (Pat.) *I. Hargreaves* und *I. Robinson* 204. (Pat.) *T. Robinson* 206. (Pat.) *A. Mc. Dougall* 645. (Pat.) *I. Hargreaves* 1694.
- Glutansäure *W. Markownikoff* 1440.
- Glycerin. Verbesserte Nitroglycerinverbindung (Pat.) *R. Gottheil* 200. Krystallisirtes Glycerin *Armstrong* 280. Prüfung der Reinheit desselben durch H₂O *J. Williams* 281. Thaupunkt des reinen Glycerins *A. Henninger* 361. Einwirkung von H₂O auf Glycerin bei 250—300° *M. Nevoles* 448. Glycerinaldehyd *Ad. Renard* 449. Gährungsversuche mit reinem Glycerin *P. F. van Roos* 509. *Brown* 509. *Alb. Fitz* 1348. Bromhydrin, Bromacetobromhydrin *E. Demole* 557. Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Glycerin *C. Reichl* 1429. Bereitung d. Nitroglycerins *H. Boumy* u. *L. Faucher* 1807. Darstellung von Jodallyl aus Glycerin *G. Wagner* 1810. Ueb. Glycerinsäure *E. Mulder* 1902.
- Glycolsäure. Ueber sehr einfache Darstellungsweise derselben *R. Fittig* und *G. Thomsen* 1197. Bereitung derselben *Crommydis* 1935.
- Glycosamin. Ueber salzsaures *G. Ledderhose* 1200.
- Glycose. Structur derselben *A. Kollé* 77. Ueber die spezifische Drehung d. Glycose (Traubenzucker) *B. Tollens* 487, 615, 1531.
- Glycyrretin. Zur Kenntniss desselben *P. Weselsky* und *R. Benedikt* 1158.
- Glyoxalin *G. Wysz* 1543.
- Guanamin. Ueb. das Propylen- u. Isopropylguanamin *M. Nencki* 228. Spaltungsprodukte des Aceto- (Methylen-) Guanamins *ders.* 232. Ueber die Constitution der Guanamine und d. polymeren Cyanverbindungen *ders.* 244, 1008. Butylen-Amylguanamin *E. Bandrowski* 240, 243. Bemerkung über Guanamine *W. Weith* 458.
- Guanidin. Ueb. die Condensationsprodukte des valerian- und capronsäuren Guanidins *E. Bandrowski* 240. Dixylylguanidin *A. W. Hofmann* 1296.
- Gummi. Ueber die Schädlichkeit mancher Gummiartikel *B. Tollens* 1542.
- Gusseisen, -stahl s. u. Eisen.

H.

- Hämatin *Thudichum* u. *Kingzett* 948.
- Halogene. Cyankalium u. organ. Halogenverbindungen *Ad. Claus* 223.

- Das Verhalten weingeistiger Lösungen organischer Halogenverbindungen gegen Zink *Sabanejeff* 1810.
- Harn. Secretion v. saurem aus alkal. Blut s. u. Diffusion. Harnferment u. Reagenspapier auf Harnstoff *Musculus* 357, *Pasteur* u. *Joubert* 1130. Neue Form eines Ursometers *H. G. Blackley* 1185. Aceton im Harn d. Diabetiker *W. Markownikoff* 1441. 1603. Phenolbildende Substanz im Menschenharn *E. Salkowski* 1595. Rhodanverbindungen im Harn *J. Munk* 1799.
- Harnsäure. Ueb. d. Aether derselb. *H. Hill* 870 1090. Bildung v. Allantoin aus derselben im Thierkörper *E. Salkowski* 719.
- Harnstoff. Acetyl-, Benzoyl-, Phenyl- und Benzylbenzoylsulfoharnstoff *P. Miguel* 68. 353, 504. Benzylharnstoff *Patard* u. *Spica* 81. Ueb. Verbindungen v. Sulfoharnstoff mit Metallsalzen *R. Maly* 172. Ueb. Sulfoharnstoffderivate *Ad. Claus* u. *Rimbach* 226. Einwirkung von Harnstoff auf Bernsteinsäure und auf Phtalsäure *Grimaux* 448. Ueb. Phenylsulfoharnstoff *Ph. de Clermont* 446. 1133, II. *Schiff* 584. Tetraphenylharnstoff *E. Willm* u. *Ch. Girard* 448. 641. Einwirkung von alkoholischer Ammoniak-Lösung auf substituirte Harnstoffe *Ad. Claus* u. *Mählmann* 693. Ueb. mehrfach substituirte Harnstoffe *W. Michler* 396. 710. Entschwefung der Sulfoharnstoffe durch Jod *W. Weith* 812. Einwirkung von $P Cl_3$ auf Diphenylharnstoff *derselbe* 817. Notiz üb. einfache Darstellung disubstituierter Harnstoffe *ders.* 820. Quantitative Harnstoffbestimmung *A. Borodin* 1029. Ueb. Kresyl- u. Naphthylsulfoharnstoff *Ph. de Clermont* 1183. 1435. Dixylylsulfoharnstoff *A. W. Hofmann* 1296. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Carbamid *C. Willgerodt* 1718. Harnstoff im arteriellen Hundeblut *P. Picard* 1939.
- Hartglas s. u. Glas.
- Harzöle *A. Guillemae* 1808.
- Hefe s. a. Ferment, Gährung. Ueber reine Alkoholhefe *M. Traube* 183. 1239. Hefepulver und selbstgährendes Mehl (Pat.) *J. H. Johnson* 208. Verbreitung der Hefekelme *Pasteur* 1431, *Freny* 1431. Behandlung von Hefe (Pat.) *P. Ellis* 1693.
- Heizmaterial (Pat.) *C. J. T. Hansen* 643. (Pat.) *J. H. Johnson* 644.
- Helenin u. Alantkampfer *J. Kallen* 154.
- Heptyl. Oxihexylsäure *A. Popoff* u. *Fasslioff* 1605.
- Heptylene *D. Pawloff* 1311.
- Heraclium sphondylium. Das ätherische Oel der Früchte *W. Möstinger* 998.
- Hesperetin. Hesperetinsäure *E. Hoffmann* 686.
- Hesperidin *A. Hilger* 26, *F. Paterno* u. *G. Briosi* 250, *Ed. Hoffmann* 685. Hesperidin de Vry, Aurantilin *Murrayin* *ders.* 690.
- Hexyl. Ein neuer secundärer Hexylalkohol *W. Oechner* 193.
- Holz. Behandlung von Holzfäsern (Pat.) *E. W. Newton* 645.
- Holzgeist s. a. Methylalkohol. Studien über den rohen *G. Krämer* und *M. Grodzki* 1920.
- Hopfenöl (Pat.) *J. H. Johnson* 206.
- Hydrocörulignon s. u. Cörulignon
- Hydrochinon. Zur Darstellung dess. *P. Weelsky* u. *J. Schuler* 1159.
- Hydroxylamin. Constitution *Berthelot* 1448.
- Hydursiläure. *J. Morduch* und *O. Döbner* 1102.
- I.
- Imidchloride *O. Wallach* und *Assbender* 1214, *ders.* u. *H. Leo* 1216.
- Indicaa. Ueb. die Quelle desselben im Harn der Fleischfresser *E. Salkowski* 138.
- Indigo. Entfärbung der Indigolösung u. anderer Pflanzenfarbstoffe durch ver-

- schiedene Schwefelverbindungen *E. Schaefer* 340. Ueb. die Synthese des Indigoblau *H. Wichelhaus* 1106, *A. Emmerling* u. *C. Engler* 1422. Indigblau aus Indol s. Indol. Zengdruck mit Indigo (Pat.) *T. Holliday* 1697.
- Indol.** Zur Geschichte dess. und der Fäulnisprocesse im thierischen Organismus *M. Neucki* 299. Ueb. d. Bildung des Indols im Thierkörper *E. Salkowski* 408. Beiträge zur Bereitungweise des Indols *C. Engler* und *Janecke* 1411. Einiges üb. d. Eigenschaften des Indols, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigblau *daselben* 1414.
- Inosit.** Ueb. die aus dems. entstehende Milchsäure *H. Vohl* 984.
- Isverbindungen** s. die Verbindungen selbst.
- Isomerie.** Ueb. physikalisch isomere Körper *A. Laubenheimer* 760.
- Itaconsäure** *R. Fittig* u. *Al. Laudolt* 1192, *C. Böttiger* 1821.
- J.**
- Jod.** Weite Verbreitung desselben in der Natur u. Nachweis sehr geringer Mengen desselben *Ad. Chatin* 348. Jodgewinnung aus Varec *L. Herland* 1129. Reaction von Jod auf Stärke *E. Puchot* 1492. Trijodkalium *G. S. Johnson* 1804.
- Jodcyan.** Einwirkung auf Amide *H. Hübner* u. *F. Frerichs* 776.
- Jodkalium.** Reinigung von Kaliumjodat *D. Vitali* 584.
- Jodphosphonium** s. u. Phosphor.
- Jodsäure.** Bildung derselben *G. Sodini* 1126. Reduction von Kaliumjodat zu Jodür *P. Chiappe* u. *O. Malesci* 1127.
- K.**
- Kalium.** Darstellung von reinem Kaliumbicarbonat *L. Pesci* 83. Spectrum dess. *G. Salet* 356. Kaliumsulfat mit Kaliumphenylsulfat *J. Ogier* 732. Neue Kaliumoxyde *S. Supton* 1636.
- Kalk.** Analyse eines Kalkes, der zur Gasreinigung gedient hat *A. Guyard* 353. Ersatz d. Kalks durch Calciumborat in der Zuckerraffinerie *D. Klein* 1433. Bildung des Kalkspaths *Senft* 1799.
- Kamillen.** Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl *R. Fittig* 1195, *E. Demarçay* 1933.
- Kautschuk** s. u. Gummi.
- Kermes.** Bildung dess. *Terreil* 352.
- Kesselstein.** Verhütung (Pat.) *J. Y. Betts* 644. (Pat.) *W. Mason* 1695.
- Ketone.** Synthese aromatischer Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd *W. Michler* 716. Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin *derselbe* u. *Ch. Dupertuis* 1899, aus Diäthylanilin *ders.* und *A. Gradmann* 1912.
- Ketonsäuren.** Umwandlung von Ketonsäuren in Hydroxyäuren durch Natriumamalgam *F. Rotering* und *Th. Zincke* 312.
- Kieselsäure.** Krystallisiertes Bariumsilicat *F. Pisani* 1940.
- Kitt für Glas u. Metall** (Pat.) *J. Hartley* 646.
- Kobalt.** Fällung desselben durch Zink *Lecoq de Boisbaudran* 848. Trennung von Kobalt und Nickel *A. Guyard* 852. 1033.
- Kohle.** Gase in englischen Kohlen *J. W. Thomas* 950.
- Kohlehydrate.** Entstehung in der Pflanze *A. Stutzer* 1395.
- Kohlenoxyd.** Einwirkung dess. auf Wasserstoff *Berthelot* 1032. Wirkungen von Kohlenoxyd auf Pflanzen *A. Stutzer* 1570. Einwirkung von in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöstem Kohlenoxyd auf Anilin, Toluidin u. Acetylen *Garnitach-Garnitzky* 1606.
- Kohlensäure.** Baryhydrat, in geeigneter Weise präparirt, zu allen Zwecken der Kohlensäureabsorption anwendbar *P. Claessen* 174. CO₂-Entwicklung aus Früchten bei O-Abschluss *Lechar-*

- tier u. *Bellamy* 65, *H. Struve* 301. Vegetation des Mais in einer kohlenstofffreien Atmosphäre *Boussingault* 724. Ueb. d. Athmen von Kaninchen in Atmosphären mit steigendem Kohlenstoffgehalt *F. M. Raoult* 849. Ueb. d. in Mineralien eingeschlossen vorkommende Kohlensäure *W. N. Hartley* 948. Einwirkung von CO_2 auf CH_4 *Berthelot* 1032. Dissociation der Bicarbonate des Kaliums u. Natriums *A. Gautier* 1133. 1434. 1443, *Urbain* 1450. Volumetrische Kohlensäurebestimmung *A. Houzeau* 1446. Notiz, die Kohlensäurequellen d. Kyllthales in der Eifel betreffend *H. Vohl* 1664. Kohlensäuregehalt des Meerwassers *A. Jacobsen* 1793.
- Kohlenwasserstoffe.** Veränderung ungesättigter durch Wasser *J. A. Le Bel* 60. Nachweis von Spuren von Kohlenwasserstoffen in Gasen, die frei sind von O, CO und CO_2 *A. u. G. De Negri* 84. Ueb. ein bequemes Verfahren zur Erlangung condensirter Kohlenwasserstoffe *W. Smith* 467. Ueb. die durch Wärme erzeugten Kohlenwasserstoffe *Berthelot* 725. 728. Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe beim erschöpfenden Chloriren *G. Ruoff* 1048, beim Bromiren *E. Gessner* 1049. Erschöpfende Bromirung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe *E. Wall* 1049. Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte *Berthelot* 1611. Kohlenwasserstoffflammen s. u. Flamme.
- Kresol.** Ueb. einen neuen Kresolfarbstoff *J. Annenheim* 662. Ueb. α -Kresylschwefelsäure *E. Baumann* 1389. 1715.
- Krystallographische Untersuchungen** *H. Topsøe* 861.
- Kürbis.** Chem. Bestand dess. *Ulbricht* 1799
- Kupfer.** Raffination (Pat.) *J. J. Laveissière* 202. Ueb. aromatische Verbindungen, die die Fällung d. Kupferoxydhydrates durch Alkalien verhindern *Weith* 342. Behandlung der Kupferpyritmutterlauge (Pat.) *G. J. Snelus* 649. Bestimmung v. Kupfersalzen *E. A. Grete* 921. Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf Kupfer *T. Carnelly* 951. Abscheidung v. Gold u. Silber aus Kupfermutterwässern (Pat.) *G. J. Snelus* 1697. Ueber Phosphorkupfer *H. de Rosol-Montchal* u. *de Fontenay* 1307. Einige Eigenthümlichkeiten der Hydrate des Kupfersulfats *Magnier de la Source* 1932.
- L.**
- Lactoglucose** *H. Fudakowski* 42. 278. 1602.
- Lakmusfarbstoff** *V. Wartha* 217. Empfindlichkeit desselben u. anderer Blumensfarbstoffe *G. Pallagri* 344.
- Lanthan** s. u. Cer.
- Lederimitation** (Pat.) *J. Thomson* 208.
- Leim.** Einwirkung auf Quecksilberverbindungen *G. Bizio* 1438.
- Leuchtgas** s. u. Gas.
- Leucin** in Gramineen *A. Mercadante* 581.
- Levulinsäure.** Zur Darstellung derselben und über Caraghoenzucker *F. Bente* 1157.
- Levulose.** Reduction derselben *H. D. Krusmann* 1465.
- Lösemittel** für Harze u. Gummifarten (Pat.) *M. Mackay* 1694.
- Luftpumpe.** Wasserstrahlpumpe zum Ausaugen von Luft *H. Fischer* 747. Verbesserung der *Bunsen'schen* Filtrirpumpen *B. Tollens* 1539. Ueber eine einfache Saug- und Druckluftpumpe *C. Bulk* 1871.
- Lupinensamen.** Keimung derselben *E. Schuler, W. Umlauf* u. *A. Ulrich* 1914. Alkaloide ders. *C. Scibler* 1795.
- M.**
- Magnesium.** Spectralanalytische Reaction *H. W. Vogel* 1041, *F. von Lepel* 1845.

- Magnetit, künstlicher *J. Boussingault* 1939.
- Magnetkies, Zusammensetzung derselben *G. Lindstrom* 858.
- Malzmehl, verschimmeltes, *Braguati* u. *Zenoni* 1437, *C. Lombroso* 1692.
- Maloinsäure, Einwirkung von Jod- und Bromwasserstoffsäure auf dieselbe *R. Fittig* u. *L. Dorn* 122. 1191.
- Maltose, *P. C. O'Sullivan* 281.
- Malz, Organische Bestandtheile desselben *G. Kühnemann* 1885.
- Mandelsäure, das Chloralid derselben *O. Wallach* u. *Hansen* 1214.
- Mangan, Ein neues Mangansulfat *Fremy* 444. 960.
- Mannit aus Glucose und Levulose *H. D. Krusemann* 1465.
- Margarolsäure, *S. Cloëz* 445. Elacomargarinsäure derselbe 1934.
- Marmor, künstlicher (Pat.) *T. Deane* u. *W. C. A. Röttger* 646.
- Meeresströmungen in der Nähe der Flussmündungen *F. L. Ekman* 857.
- Mehl s. u. Getreide.
- Melam, Verhalten desselben gegen Schwefelsäure *J. H. Jäger* 1554.
- Melamin, Rhodanwasserstoffsäures *Ad. Claus* u. *Lindhorst* 1915.
- Mercaptan, *P. Claesson* 854. α -Dinitrophenylmercaptan *C. Willgerodt* 978.
- Mesaconsäure, *R. Fittig* u. *Al. Landolet* 1192, *C. Böttiger* 1821.
- Mesitylen, Trennung desselben von Pseudocumol aus Theeröl *O. Jacobsen* 256. 1795. Synthese des Mesitylens *E. Wroblewsky* 495.
- Metachromismus *W. Ackroyd* 281.
- Metalle, Metallcomposition zu Achsenlagern etc. (Pat.) *E. P. H. Vaughan* 201. Hohe Schmelzpunkte von Metallsalzen *T. Carnally* 282. Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen (Pat.) *J. C. Haddan* 643, (Pat.) *B. Tanner* 1695. Behandlung von Erzen (Pat.) *F. J. King* und *S. H. Emmens* 648. Valenz der seltenen Erdmetalle *L. F. Nilson* 1056. Anätzen der Metalle *Tréve* u. *Durassier* 1610. Raffination v. Metallen (Pat.) *W. H. Smith* 1695. Schutzanstrich für Metalle (Pat.) *W. R. Lake* 1896. Ausschmelzen von Erzen (Pat.) *A. Ure* 1697. Gewinnung von Metallen durch Electrolyse (Pat.) *W. Clark* 1697. Ueber die absolute Festigkeit der Metalle als periodische Funktion des Atomgewichts *E. Nötting* 1795.
- Metaverbindungen s. d. Verbindungen selbst.
- Meteorite, Kohlenstoffverbindungen derselben *J. L. Smith* 731. Analyse derselben derselbe 1481.
- Methan, Notiz über Nitromethan *P. Friese* 394. Einwirkung von CO₂ auf Methan *Barthelot* 1032. Explosionsfähigkeit der Gemenge von Sumpfgas und Luft *J. Coquillion* 1610.
- Methazonsäure *M. T. Lecco* 705.
- Methenyldiphenyldiamin *W. Weith* 454.
- Methyl, Methylisobutylketon *W. Oechner* 194. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylmethyläther *R. D. Silva* 852. Methylpropylcarbinol *A. Dieckhoff* 924. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol *F. Behrend* 1836. Ueb. Bestimmungsmethoden v. Methylalkohol zu Farbschweben *G. Kraemer* u. *M. Grodzki* 1928.
- Methylal, Einwirkung auf Benzonnitril. *E. Hepp* u. *G. Spiess* 1427.
- Methylendibenzamid *dieselb.* 1428.
- Microelin *Des Cloiseaux* 726.
- Milch, Präservirung (Pat.) *J. D. F. Hald* 202. Einwirkung der Kälte auf dieselbe *E. Tisserand* 356. Neuer Apparat zur Fettbestimmung der Milch u. Beiträge zur Chemie derselben *N. Gerber* 656. Milchanalyse *A. Müller* 1799.
- Milchsäure aus Rohrzucker durch Baryhydrat *P. Schützenberger* 448. Trichlormilchsäure und Chloral *O. Wallach* u. *Th. Heimer* 545. Ueb. d. Bildung des Lactidbromals *E. Klimentz*.

967. Ueb. die Qualität der aus dem Inosit entstehenden Milchsäure *H. Vohl* 984. Ueb. die Schwefelmilchsäure *C. Böttinger* 1061. Das Bromalid d. gewöhnlichen Milchsäure *O. Wallach* u. *J. Reincke* 1215. Ueb. Fleischmilchsäure. *Klimenko* 1604. Bildung der Milchsäure aus Brennstaubensäure *C. Böttinger* 1621.
- Mineralien, Analytische Studien über italienische Mineralien und Felsarten *A. Cozza* 80. Heiligung von Mineralien (Pat.) *G. T. Bellby* 203. Neue Mineralfunde in Schweden und Norwegen *C. W. Blomstrand* 359. Analysen von Mineralien *Piccani* 1431. Schwefelantimonblei *F. Pisani* 1611. Einfluss der Torfbrühe auf Zersetzung und Lösung v. Mineralien *Seiff* 1799. Neues Mineral aus Cornwall *F. Field* 1805.
- Mineralquelle bei Birreshorn: Bestandtheile *H. Vohl* 20. Quellenabsatz derselben *derselbe* 987. Wasser der „Soljanka“ *F. Wreden* u. *A. Fuchs* 1028.
- Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger *B. Aronheim* 1788.
- Molekulargewichte, Vermeintliche Beziehungen zwischen denselben und dem mechanischen Wärmeäquivalent *J. Thomsen* 1355.
- Murrayin siehe Hesperidin.
- N.**
- Nahrungsmittel, Präservirung (Pat.) *A. Herzen* 205. *B. Hunt* 207.
- Naphtalin, Reduction dess. *F. Wreden* u. *B. Znotowicz* 278. Einwirkung von Cl auf Nitronaphtalin *A. Atterberg* 316. 926. von PCl₅ auf Nitroverbindungen des Naphtalins *derselbe* 1187. Ueber α- u. β-Binitronaphtalin *C. Liebermann* und *W. Hammerschlag* 338. Bildung von Naphtalin aus Terpentiniöl *G. Schultz* 548. Constitution des Naphtalins *F. Wreden* 590. 1606. Ueber zwei Disulfosäuren des Naphtalins u. einige ihrer Derivate *R. Ebert* und *V. Merz* 592. Naphtalindisulfchloride u. -amide *derselben* 597. 598. Dicyannaphtalino *derselb.* 604. Naphtalindicarbonsäuren *derselb.* 606. Dioxy-naphtalin *derselb.* 609. Ueb. d. β-Chlor-naphtalin *W. Rimarenko* 663. Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin (Naphtalinsulfone) *J. Stenhouse* u. *C. E. Groves* 682. Bemerkung hierzu *V. Merz* 1031. Ueber das Zerfallen des Naphtalintetrachlorids *F. Kraft* und *F. Becker* 1088. Zur Kenntniss der Naphtalinsulfonsäuren *E. Gessner* 1500. Brom-α- und β-Cyannaphtalin *O. Hausmann* 1516. Naphtalin aus Isobutylbenzol. Ueber Hexa- und Octohydronaphtalin *F. Wreden* u. *B. Znotowicz* 1606. Ueber einige aus den α- u. β-Dinitronaphtalinen dargestellte Naphtalinderivate *A. Atterberg* 1730. Ueb. d. Constitution einiger Naphtalinverbindungen *derselbe* 1734.
- Naphtoësäure, Ueber einige Derivate derselben *O. Hausmann* 1513.
- Naphtol, Naphtolsulfosäure *R. Ebert* u. *V. Merz* 609.
- Naphtyl, Ueber β-Naphtylamin *Fr. Palm* 499. Bildung von Isodinaphtyl *W. Smith* 951. Ueb. Benzylnaphtyl *P. Miquel* 1034. Ueb. Naphtylphosphinsäure *W. Kelbe* 1051. Dinaphtylketon *O. Hausmann* 1515.
- Naphtylen, Ueb. Trinaphtylendiamin *M. Salzmann* u. *H. Wichelhaus* 1107.
- Natrium, Analyse der Rückstände der Natriumfabrikation *A. Guyard* 353. Spectrum vom Natrium *G. Salat* 356. Thermoelektrische Eigenschaften des Natriums *A. Naccari* u. *M. Bellati* 1127. Ersetzung d. Natriumamalgams durch Natrium bei Reduction v. Säurechloriden *D. Diakonoff* 1312.
- Naturforscherversammlungen s. u. Correspondenzen.
- Nekrolog auf Anton Schrötter, Ad. Lieben 90, auf Carl Theodor Gold-

- schmidt, C. Liebermann 108, auf Max May, Carstanjen 212, auf Emil Kopp, R. Gnehm 1950, auf Heinrich Hasiwetz, L. Barth 1961, auf Ludwig Carius, A. Ladenburg 1992.
- Nickel, Vernickeln auf galvan. Wege (Pat.) *W. Baker* und *J. Unwin* 199. Nickelierz von Neu-Caledonien *Christoffe* und *Bouillet* 1130. Nickel im atmosphärischen Staub *Tizardier* 1133.
- Niobium, Ueb. NbO_2 , *A. Joly* 191. Ueber einige Verbindungen des Niobs *B. Santesson* 854. Ueber Stickstoff u. Kohlenstoffverbindung des Niobs 958.
- Nitrile, directe Ueberführung derselb. in zusammengesetzte Aether *H. Beckurts* u. *R. Otto* 1590.
- Nitroverbindungen s. d. Verbindungen selbst.
- Nitrosäuren, Synthese der Propylnitrosäure *V. Meyer* u. *M. Lacco* 385.
- Nitrosoverbindungen, Nitrosoacetanilid *O. Fischer* 463. *W. Heintz* 1578. Chlornitrodiphenylnitrosamin *A. Laubenheimer* 772.
- Nomenclatur der Paraffine und ihrer Derivate *Odling*, *Armstrong* 1679.
- O.
- Octyl, Ueb. einige neue Octylderivate *W. Müllinger* 998.
- Octylalkohol *A. Butlerow* 1605. 1687.
- Oelfarbe (Pat.) *F. Wirth* 647.
- Onyx von Tocali *A. Damour* 848.
- Opium, Untersuchung der Opiumbasen und ihrer Abkömmlinge *Alder-Wright* u. *Beckett* 70. 279.
- Optische Constante, eine neue, *W. Gibbs* 188.
- Orthoverbindungen s. d. Verbindungen selbst.
- Osmium, Bereitung d. reinen Osmiums *H. St. Claire Deville* u. *H. Debray* 848.
- Oxaläthylin, Chloroxaläthylin *O. Wallach* u. *West* 263. Bromoxaläthylin derselbe u. *Fr. Oppenheim* 1213.
- Oxalsäure, Diallyloxalsäure *M. Saytzeff* 33. Elektrolyse wässriger Lösun-
- gen von Oxalsäuresalzen *N. Bunge* 78. Diallyloxaläther *Patard* u. *Spica* 344. Zersetzung der Oxalsäure *Lorin* 638. Einwirkung der Oxalsäure auf verschiedene Alkohole *A. Cahours* und *E. Demary* 1609.
- Oxalursäure, Oxalüräther aus oxalurem Silber und aus Harustoff und Aethylloxalsäurechlorid *F. Salomon* 374.
- Oxamethan, Zur Kenntniss d. Aethyl- u. Methylloxamethan *O. Wallach* und *P. West* 262.
- Oxamid, Aethylphenyl-, Methyläthyl-, Methyl-Phenylmethyl-, Dimethyloxamid *O. Wallach* u. *West* 263. Einwirkung von PBr_3 auf Diaethyloxamid derselbe u. *Fr. Oppenheim* 1213.
- Oxaminsäure, Monomethyloxaminsäure *Wallach* u. *West* 266.
- Oxysäuren, Ueb. die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxyssäuren in alkalischer Lösung *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 1268.
- Ozon, Erzeugung desselben mittelst der Holtz'schen Maschine *Gianetti* u. *Volta* 84. Ozonhaltige Luft verhindert Fäulnis *A. Boillot* 190. Ozonbereitung zur Darstellung von H_2SO_4 (Pat.) *B. Hunt* 207. Ozonbildung durch Wasserverstäubung *G. Bellucci* 581. Bildungswärme des Ozons *Berthelot* 962. Latente Wärme bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff *DeWAR* 1135.
- P.
- Palladium. Verhalten desselben in der Alkoholf Flamme. Beladen mit Wasserstoff *F. Wöhler* 1713. *R. Böttger* 1795.
- Palmitinsäure. Derivate *A. Viellier* 1932.
- Paraffin. Reinigung (Pat.) *J. u. G. Miller* 205. Gewinnung (Pat.) *H. W. C. Tweddle* 643.
- Patente s. a. unter Correspondenzen. Vernickeln auf galvanischem Wege *W. Baker* u. *J. Unwin* 199. Reini-

gung künstlichen Chinoidins *W. H. M. Blows* 199. Gas für Heizwecke *F. C. Knowles* 199. Verbesserte Nitroglycerin-Verbindung *R. Gottheit* 200. Wiedergewinnung von Schwefelsäure *T. Jackson* 200. Schutzfirnis f. Metall *W. C. Nantzle* 200. Alkohol-Destillation *A. Privat* 200. Seifenfabrikation *A. V. Newton* 200. Metallcomposition für Achsenlager und andere d. Reibung unterworfenen Maschinenteile *E. P. H. Vaughan* 201. Reinigung von Blei *G. Luce* 201. Bereitung der Aetzalkalien aus ihren Carbonaten *J. H. Johnson* 201. Präservierung v. Dotter *J. Villak* 201. Concentriertes Bier *A. M. Clark* 201. Darstellung von Glaubersalz u. s. w. *E. Königs u. Henderson* 202. Raffination von Metallen, namentlich Kupfer *J. J. Lavoissière* 202. Präservierung v. Milch *J. D. F. Hald* 202. Entsilbern von Blei *J. A. Cicognani* 202. Unzerstörbare Dinte *J. G. Tongue* 202. Fabrikation von Salpetersäure *E. C. Prentiel* 202. Haselpulver und selbstgährendes Mehl *J. H. Johnson* 203. Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen *N. W. Wheeler* 203. *J. H. Johnson* 203. Zucker-Raffination *J. Duncan* 203. Entschwefeln von Coaks *S. de Nouaison* 203. Reinigung von Mineralien *G. T. Beilby* 203. Zucker-Raffination *J. Duncan* 204. Stempeldinte *A. M. Clark* 204. Fabrikation von Bleiweiß *W. R. Lake* 204. Anilinderivatfarbstoff *J. Castelar* 204. Darstellung v. Glaubersalz *W. Hunt* 204. Darstellung von Glaubersalz *J. Hargreaves u. J. Robinson* 204. Reinigung von in d. Zucker-Raffination gebrauchter Thierkohle *C. J. Crossfield* und *J. Barrow* 204. Seifenfabrikation *G. J. Jacobsen* 205. Präservierung v. thierischen Nahrungsmitteln *A. Herzen* 205. Reinigung v. Paraffin *J. Miller u. G. Miller* 205. Künstlicher Baustein *A. B. Mc. Grigor* 205. Spreng-

mittel *F. J. Mackie* 205. Silberähnliche Legirung *A. Parkes* 205. Darstellung von Anthracinon und Alizarin *C. Rumpff* 206. Condensiren von Salzsäuregas *R. S. Newall* 206. Gewinnung von Anthracen *P. Curie* 206. Hopfenöl *J. H. Johnson* 206. Darstellung von Glaubersalz *T. Robinson* 206. Präservierung von pflanzlichen und thierischen Nahrungsmitteln *B. Hunt* 207. Bereitung von Ozon und Anwendung dieser Bereitungsart zur Darstellung von Schwefelsäure *B. Hunt* 207. Appretur für Säcke, die zum Packen von Guano oder Düngphosphaten dienen sollen *B. R. Croasdale* 207. Causticiren v. Soda und Pottasche *J. Inray* 207. Wasser-Filter *G. Bischof* 207. Schutzanstrich f. Schiffsböden *J. Burrell* 207. Imitationsleder *T. Thomson* 208. Gasfabrikation *A. M. Clark* 641. Verbesserungen in der Herstellung von Alaun *W. Beatson* 641. Blauer Farbstoff *E. G. P. Thomas* 641. Antiseptischer Dünger *W. E. Newton* 642. Reinigung v. Zuckersäften *W. Whithread* 642. Ueberzug-Composition f. Dampfleitungsröhren *A. M. Clark* 642. Künstliche Darstellung von Eis *J. Ganges* und *R. A. Purkis* 642. Sodafabrikation *J. H. Johnson* 642. Gewinnung v. Paraffin *H. W. C. Tweddle* 643. Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen *J. C. Hoddan* 643. Reinigung v. Zuckersäften *J. H. Johnson* 643. Wasserdichte Composition für Gewebe 643. Heizmaterial *C. J. T. Hanssen* 643. Künstliches Eiferstein *B. S. Cohen* 643. Temperiren von Glas *F. B. A. R. de la Bastie* 644. Heizmaterial *J. H. Johnson* 644. Verhütung von Kesselsteinbildung *J. Y. Betts* 644. Schwefelsäure-Fabrikation *A. F. de Hemptinne* 644. Darstellung von Alizarinfarben *F. de Lalande* 644. Raffiniren des Roheisens *Obrist G. G. du Lana Byron* 945. Desinfici-

- rungs-Kerzen und Räucher-Pastillen *F. Wirth* 645. Behandlung v. Holzfasern *W. E. Newton* 645. Gewinnung v. Roheisen *W. A. Lytle* 645. Darstellung von Glaubersalz *A. Mc. Dougall* 645. Darstellung v. Glaubersalz *W. Hunt* 646. Künstlicher Marmor *W. C. A. Roettger* 646. Kitt für Glas und Metall *J. Hartley* 646. Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Erzen *J. P. Wilkes* u. *A. Aunier* 646. Sodafabrikation *J. Mac-tear* 646. Schalen v. Getreidekörnern *A. Seilla* 647. Oelfarbe *F. Wirth* 647. Reinigung von Zuckersäften *C. H. Gill* und *G. Martinsau* 647. Reinigung von Zuckersäften *C. H. Gill* und *F. N. G. Gill* 647. Wiederbe-lehung in der Zuckerraffination be-nutzter Thierkohle *W. Whitbread* 647. Eisen- und Stahlfabrikation *A. Browne* 647. Schwefelsäurefabrikation *T. Scott* 648. Gewinnung d. Ammoniaks aus Gaswässern und Cloakenflüssigkeiten *General Scott* 648. Darstellung von Chlor *J. Townsend* 648. Behandlung armer Erze *F. J. King* 648. Be-handlung von Erzen *S. H. Emmens* 648. Reinigung von Fabrik-Abflus-swässern *F. A. Paget* 648. Raffinieren von Roheisen *T. A. Freeston* 648. Seifenbereitung *P. Lombardon* 649. Reinigung von Fabrik-Abflusswässern *G. Mackay* 649. Anilin für Druck- und Anstrichfarben *M. Ziegler* 649. Behandlung der Kupferpyrit-Mutter-wasser *G. J. Snelus* 649. Spreng-mittel *C. A. Faure* und *G. Trench* 649. Leuchtgas-Fabrikation *R. M. Marchant* 649. Darstellung v. Ber-linerblau aus Abfällen d. Leuchtgas-fabrikation *G. W. Valentin* 649. Sac-charification von Stärkemehl *C. O'Sul-livan* 650. Sprengmittel *J. W. Gray* 650. Saccharification v. Stärkemehl *W. Garton* 650. Bleichen von Wolle *T. N. Palmer* 650. Schalen der Seide *Tessié du Motay* 650. Soda-fabrikation *L. Mond* 651. Chlor-fabrikation *E. Wirth* 651. Wasser-dichtmachen von Leder *M. Bird* 651. Synthetische Darstellung von Ammo-niak *A. M. Clark* 651. Thierisches Bier *D. Tallermann* u. *W. Clarke* 651. Sodafabrikation *L. Mond* 651. Fa-brikation von Schwefelsäure *A. V. Newton* 651. Entschweissen u. Ent-fetten v. Wolle *O. Braun* 652. Tem-periren von Glas *W. R. Lake* 652. Farbstoffe für Druck und Färberei *J. S. Sellon* und *R. Pinkney* 652. Gewinnung von Silber aus Kupfer-pyriten *T. Clark* 652. Fabrikation v. Soda u. Sodabicarbonat *H. Müller* 652. Innere Bekleidung revolvirender Oefen für Eisen- u. Stahlgewinnung *C. W. Siemens* 1693. Gasfabrikation *J. Kidd* 1693. Behandlung v. Hefe *P. Ellis* 1693. Sicherheitslampen *E. Edwards* 1693. Reinigung von Ab-flusswässern *G. Mockay* 1693. Dar-stellung v. Gas für Heiz- u. Leucht-zwecke *D. A. Fyfe* u. *W. H. Bowers* 1693. Cement *I. C. Sellars* 1694. Seife *W. Green* 1694. Reinigung v. Leuchtgas *General Scott* 1694. Dar-stellung v. Glaubersalz *J. Hargreaves* 1694. Darstellung v. Eisenphosphat *Boz, Auberin Bobliqua* und *Leploy* 1694. Appretur für Gewebe *I. B. Künemann* 1694. Benutzung v. Pe-troleum f. Heizzwecke *O. C. D. Ross* 1694. Lösemittel f. Harze u. Gummi-arten *M. Mackay* 1694. Präservierung thierischer und pflanzlicher Nahrungs-mittel *W. R. Lake* 1694. Leucht-gasfabrikation *J. Mather* 1694. Be-handlung von Cloakenwässern *Boz, Auberin, Bobliqua* und *Leploy* 1695. Raffination von Metallen *W. H. Smith* 1695. Verhütung von Kesselstein-bildung *W. Mason* 1695. Stahlfabri-kation *A. M. Clark* 1695. Schnell-feuerlöcher *C. A. Mc. Evoy* 1695. Selbstthätiger Feuerlöcher *J. Blain* 1695. Gewinnung von Metallen und

- deren Erzen *B. Tanner* 1695. Schwärze für Schuhwische *J. C. Combs* 1695. Reinigung d. zum Füllen v. Ballonen bestimmten Gases *I. Simmons* u. *M. Morris* 1695. Sprengpulver *C. Espir* 1695. Filtrirkohle f. Cloakenwässer *R. Wears* und *S. Isherwood* 1695. Reinigung von Roheisen *W. Baker* 1696. Chlorfabrikation *H. Deacon* 1696. Heisen mit Mineralölen *A. M. Clark* 1696. Schutzanstrich für Metalle *W. K. Lake* 1696. Concentriren von Schwefelsäure *S. Chivers* 1696. Künstlich. Dünger *General Scott* 1696. Behandlung v. Getreide *I. H. Johnson* 1696. Behandlung von Cloaken- u. Abflusswässern *G. Rydill* 1696. Reinigung von Zuckersäften *I. Johnson* 1696. Material für Schreibstifte *J. Flachfeld* 1696. Elektrisches Licht *S. A. Kosloff* 1696. Schnell-Essigfabrikation *R. Pounsatt* 1697. Alkali-fabrikation *W. A. Lyttle* 1697. Ausschmelzen von Erzen *A. Ure* 1697. Gewinnung v. Metallen durch Elektrolyse *W. Clark* 1697. Schutzmittel für Holz *T. Jones* 1697. Desinficirungsmittel *H. L. Jones* 1697. Plastisches Material zum Ersatz f. Holz, Elfenbein und dergl. *S. Cole* 1697. Bedrucken von Zeug mit Indigo *T. Holliday* 1697. Bleichen von Baumwollenseugen *T. Holliday* 1697. Ab-scheidung von Gold und Silber aus Kupfermutterwässern *G. J. Snelus* 1697. Darstellung von Leuchtgas *I. Kidd* 1698. Ueberzug für Dampfkessel *I. Secombe* 1698. Synthetische Gewinnung v. Ammoniak *A. M. Clark* 1698. Behandlung v. Cloakenwässern *S. Hallsworth* 1698. Extraction von Fett aus Pflanzenstoffen *A. Mambred* 1698. Bronciren von Zeugen *W. Thackra* 1698. Farbstoff *A. Kottgen* 1698. Reinigen von Trinkwasser *O. V. Morgan* und *G. R. Moelchaerek* 1698. Präservirung thierischer Nahrungsstoffe *P. O. Francis* 1698. Toilettenseife *W. A. Lyttle* 1699. Concentriren von Säuren *E. P. Potter* 1699.
- Pepton s. u. Ferment.
- Peroxyde. *T. Fairley* 948.
- Petersilienöl. Das Terpen dess. *E. v. Gerichten* 258. 1125.
- Petrocen aus Petroleum *Hemilian* 1604.
- Petroleum für Heizwecke (Pat.) *O. C. D. Ross* 1694. (Pat.) *A. M. Clark* 1696.
- Pflanzen. Ueber Metamorphosen d. Gruppen C'OOH, CHOH, C'H₂ und CH₂ in d. lebend. Pflanze *A. Stutzer* 1395. Wirkung v. Kohlenoxyd auf Pflanzen *derselbe* 1570.
- Phenanthren. Zersetzung des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk *R. Anschütz* und *G. Schultze* 1400. Nitrophenanthrenchinon *dieselb.* 1404.
- Phenol. Einwirkung von schweflig-saurem Kali auf die Haloidabkömmlinge von Phenol *H. E. Armstrong* u. *P. Harrow* 73. Einwirkung von HNO₃ auf Tribromphenol *dieselben* 74. Benzylphenol *Paternò* u. *Fileti* 81. Ueber das Produkt der Einwirkung von CS₂ auf Orthoamidophenol *J. Dänner* 465. Chlornitrophenol *A. Laubenheimer* 768. 1826. Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 824. Ueber Phenolmetasulfosäure *L. Barth* u. *C. Senhofer* 969. Metasulphenol *J. Post* u. *Wilkens* 1121. Ueber das Phtalin und das Phtalidin des Phenols *A. Baeyer* 1280. Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxyssäuren in alkalischer Lösung *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 1268. Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung (Bildung von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure) *dieselben* 1285. Ueber neue Phenolfarbstoffe *C. Reichl* 1429. Orthoamidophenol und Essigsäure 1524, und Ben-

- soßsäure 1526, und Phtalsäure *A. Ladenburg* 1527. Phenolbildende Substanz im Menschenharn *E. Salkowski* 1595. Einwirkung schmelzenden Kalis auf Orthochlorphenol *E. Nöbling* 1794. Löslichkeit von Phenol in Wasser und umgekehrt *W. Alexejeff* 1810. Einwirkung von Benzotrìchlorid auf Phenol (Benzoylphenol) *O. Doebner* u. *W. Stackmann* 1918.
- Phenyl. Ueber Phenylbutyle und das normale Phenylbutylen *Br. Radziszewski* 260. Ueber Diphenylcarbinol, Tetraphenyläthan *A. Sagami* 276. Ueber normalen Phenyläthylalkohol *Br. Radziszewski* 372. Ueber Methenyldiphenylamin *W. Weith* 454. Ueber einige Derivate des Paratolylphenylketons *W. Thörner* 482, 1788. Tetraphenyläthan und -äthylen *W. Stadel* 562. Chlornitrodiphenylamin *A. Laubenheimer* 772, 1826. α -Dinitrophenylmercaptan, α -Dinitrophenylamin *Willgerodt* 978. Mono- und Diorthoparanitrophenylbenzidin *derselbe* 980. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenylacetol 1262. Phenylarsenverbindungen *A. Michaelis* 1566. Ueber Thiobenzoesäurephenyläther *R. Schiller* u. *R. Otto* 1634. Ueber Phenylschwefelsäure *E. Baumann* 1715. Ueber das Verhalten der Phenole im Thierkörper *E. Baumann* u. *E. Harter* 1747.
- Phenylene. Chlorphenyldiamin *A. Laubenheimer* 773. Farbstoffe aus Phenyldiamin *A. Kraus* 885. Diphenylketon *R. Anschütz* u. *G. Schultz* 1400. Ueber Disuccinylphenyldiamin *R. Biedermann* 1668.
- Phloroglucin. Nachweisung desselben und der salpetrigsauren Salze *P. Weselsky* 216.
- Phosgen. Synthese organ. Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd *W. Michler* 400. Synthese aromat. Ketone mittelst Phosgen, *derselbe* 716, *derselbe* u. *Ch. Dupertuis* 1899, *derselbe* u. *A. Gradmann* 1912.
- Phosphate s. u. Phosphorsäure.
- Phosphanyl. Ueber Amido- und Diazophosphensäure *A. Michaelis* u. *E. Benzinger* 518. Ueber das Verhalten der Phosphensäure und Nitrophosphensäure beim Erhitzen mit Natronkalk, *derselben* 517. Ueber Phosphanylbromid und einige Derivate desselben *A. Michaelis* u. *H. Köhler* 519. Ueber Phosphanylsulfochlorid und Derivate, *derselben* 1053.
- Phosphinsäure. Ueber Naphthylphosphinsäure *W. Kelbe* 1051.
- Phosphonium s. u. Phosphor.
- Phosphor. Krystallisation desselben *Engel* 63. Einwirkung von PCl_3 auf Amido der Sulfosäuren *O. Wallach* u. *Th. Huth* 424. Ueber aromat. Phosphorverbindungen *A. Michaelis* u. *E. Benzinger* 518, 517. *A. Michaelis* u. *H. Köhler* 519, 1053. *W. Kelbe* 1051. Phosphorhaltige Substanzen aus dem Gehirn *Thudichum* u. *Kingszett* 950. Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor *F. Selmi* 1127. Bildung des Jodphosphors aus Jodphosphor und Wasser *R. Liesenko* 1813. Ueber Phosphorkupfer *H. de Ruolz-Montechal* u. *de Fontenay* 1807. Zur Kenntnis des Phosphoroxychlorids *Ira Rensen* 1872.
- Phosphorige Säure. Einwirkung von Br auf $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ *Ch. Friedel* u. *J. Guérin* 961. Ueber die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze *C. Rammelsberg* 1577. *A. Wurtz* 1936.
- Phosphorsäure. Thermische Constanten derselben *Berthelot* u. *Louguin* 61, 63. Neutralisationsphänomene derselben *J. Thomsen* 162. Neue Phosphate des Eisens und Aluminiums *A. Millot* 193. Nachweis sehr geringer Mengen Phosphorsäure *F. Selmi* 844. Ueber Fabrikation der Superphosphate *A. Millot* 446.

- Künstliche Darstellung einiger Phosphate *Ch. Friedel* 784. Darstellung von Eisenphosphat (Pat.) *Boz, Auberin, Bobliqua u. Leplay* 1694. Ueber die Extraction der sogenannten löslichen Phosphorsäure aus den Superphosphaten *E. Erlenmeyer* 1839.
- Photosantonin etc. s. u. Santonin.
- Phtaleine von tertiären aromatischen Basen *O. Fischer* 1758.
- Phtalin. Ueber das Phtalin und das Phtalidein des Phenols *A. Bayer* 1280.
- Phtalsäure. Verwandlung der Benzoyl- in die Benzylisophtalsäure *Blatzbecker* 812. Der der Terephtalsäure entsprechende Dialdehyd $C_6H_4(CO)_2$, *E. Grimaux* 504. Acetamidophtalsäure *A. W. Hofmann* 1800. Phtalsäure und Amidophenol *A. Ladenburg* 1527. Ueber Benzylisophtalsäure *A. Blatzbecker* 1761.
- Pinakolin. Zersetzung von $C_9H_{16}O$ bei der Oxydation *G. Lawrinowitsch* 1312, 1599. Zwei isomere Pinakoline erhalten bei Reduction von Paratolylphenylketon mit Zink und Salzsäure *W. Thörner* 482, 1788. Ueber Pinakone und Pinakoline *Th. Zincke* 1769.
- Piperidylalanin s. u. Alanin.
- Pittakal (Vorl. Mitth.) *C. Liebermann* 334.
- Plastisches Material als Ersatz für Holz, Elfenbein etc. (Pat.) *S. Cole* 1697.
- Platin. Bereitung von Platinschwarz *R. Zdravkowitzch* 443. Kieselung und Kohlung von Pt und verwandten Metallen *Boussingault* 508. Verwendung von Pt in der Elementaranalyse *F. Kopfer* 508, 1877. Magnetisches Platin *A. Terreil* 850. Ueber Siliciumplatin *A. Guyard* 852, 1033. Ueber Plato- und Diplatonitrite *L. F. Nilson* 1722.
- Präservirung thierischer und pflanzlicher Nahrungsmittel (Pat.) *W. R. Lake* 1694. (Pat.) *F. O. Francis* 1698.
- Preisanschriften d. *Liebig-Stiftung* 1612. Des *Pharmac. Kreisvereins* zu Leipzig 1818.
- Projectionsapparat. Ueber die Anwendung desselben in chemischen Vorlesungen *H. Landolt* 1849.
- Propionitril. Ueber α -Monochlorpropionitril *H. Beckurts u. R. Otto* 1592. Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitrils, *dieselben* 1598, 1876.
- Propionsäure. α -Chlorpropionäther *J. W. Brühl* 35. Propionsäureäthyläther *H. Beckurts u. R. Otto* 1590. Zur Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure, *dieselben* 1876. Ueber β -Amido- und β -Guanidopropionsäure *E. Mulder* 1902.
- Propyl. Isopropylalkohol aus Isopropylamin und salpetriger Säure, Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Propylamin (Propyl- und Isopropylalkohol), Entweichen von Propylen bei diesen Reactionen *V. Meyer u. Fr. Forster* 535. Propylisopropylbenzol *Paternò u. Spica* 581. Methylpropylcarbinol *A. Bielohoubek* 924. Oxydation von Propylalkohol *Klimenko* 1604. Benzylisopropylketon *A. Popoff u. A. Fuchs* 1605. Isopropoxyessigsäure aus Monochlorvaleral *A. Popoff u. Pawleski* 1606.
- Propylen. Ein zweites gechlortes Propylen *Reboul* 861. Auftreten von Propylen bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Propyl- und Isopropylamin *V. Meyer u. Fr. Forster* 543. Ueber Propylenchlorhydrin *L. Henry* 640, 960, 1033. Einfache Darstellung von Propylengas *Ad. Claus u. Kerstein* 695. Einwirkung von Propylenbromid und -chlorid auf wässrige Pottasche *O. Völker u. A. Bielohoubek* 924. Darstellung des normalen Propylenbromürs *J. Lermontoff* 1441

Proteinkörper. Spaltungsprodukte derselben *P. Schützenberger* u. *A. Bourgeois* 353.

Protocatechusäure. Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure *F. Tiemann* u. *K. U. Matamoto* 937.

Protokoll der Sitzung vom 10. Jan. 1; vom 24. Jan. 109; vom 14. Febr. 213; vom 28. Febr. 292; vom 13. März 367; vom 27. März 453; vom 10. April 511; vom 24. April 587; vom 8. Mai 653; vom 22. Mai 741; vom 12. Juni 863; vom 26. Juni 967; vom 10. Juli 1037; vom 24. Juli 1139; vom 9. October 1334; vom 23. October 1453; vom 12. November 1617; vom 27. November 1709; vom 11. December 1815.

Protokoll der Vorstandssitzung vom 5. November 1619; vom 13. November 1709; vom 17. November 1710.

Pseudoverbindungen siehe die Verbindung selbst.

Pulver. Die bei der Explosion des Pulvers stattfindenden Reactionen *Berthelot* 441. 444.

Purpurin. Ueber Xanthopurpurin *H. Plath* 1204. Purpurin-s. Purpuroxanthin *Rosenstiehl* 1808.

Pyrogallol Mono- und Diäthylpyrogallol *R. Benedikt* 125.

Pyrotraubensäure. *C. Böttinger* 303. Ueber Schwefelverbindungen derselben *C. Böttinger* 404. Tribrombrentraubensäure *Grimaux* 504. Die Condensationen der Brentraubensäure *C. Böttinger* 836. Einwirkung von Zink auf letztere *derselbe* 1064. Formel derselben 1128. Einwirkung der Blausäure auf Brentraubensäure *derselbe* 1621.

Pyroweinsäure s. u. Weinsäure.

Pyrrrol. Ueber ein Aethylderivat derselben *Ch. A. Bell* 935.

Q.

Quecksilber. Kältemischung für dasselbe *G. Witz* 357. Bestimmung von Quecksilbersalzen *Tuson* u. *Neison* 949. Dissociation des Calomels *H. Debray* 1443. Spec. Wärme desselben *Winkelmann* 1739.

Quercit. Reduction desselben durch Jodwasserstoff *L. Prunier* 733. 850. 1938. Oxydation *derselbe* 1933.

R.

Radiometer. Versuche mit dem Crookes'schen *R. Böttger* 738.

Raffinose *D. Loiseau* 732.

Regenwasserstatistik *E. Bechi* 346.

Resorcin. Ueber ein ätherartiges Derivat desselben *L. Barth* 303. Ueber eine Resorcindisulfosäure *J. Piccard* u. *A. Humbert* 1479. Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorcins *A. Michael* u. *T. H. Norton* 1752.

Reaction. Verzögerung von chemischen Reactionen durch indifferenten Substanzen *Lunge* 1315 s. a. u. Geschwindigkeit.

Reten und einige Derivate desselben *A. G. Ekstrand* 855.

Retorte aus Kupfer um Ketone und Aldehyde aus Kalksalzen darzustellen *E. ter Meer* 844. Bemerkung hierzu *H. Wichelhaus* 1106.

Rhamnus s. u. Emodin.

Rhodanverbindungen s. u. Sulfocyanate.

Ricinusölsäure. Ueberführung in Stearinsäure *Ad. Claus* u. *Hussenkamp* 1916.

Rosanilin s. u. Anilin.

Rosolsäure. Zur Kenntniss derselben *C. Liebermann* u. *F. Schwarzer* 800. Zur Rosolsäurefrage *K. Zulkowsky* 1073.

Rubidium. Silicowolframsaures *R. Godeffroy* 1363.

Ruffigallussäure. Ueber die Constitution derselben *O. Widman* 856. Zur Kenntniss derselben *W. Klobukowski* 1256.
Ruthenium. *H. Sainte-Claire Deville* u. *H. Debray* 1935.

S.

- Säuren. Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen organischen Säureanhydriden und Säuren *R. Fittig* 116. Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd *W. Michter* 400, *derselbe* u. *A. Gradmann* 1912, Zur Kenntniss der Amidine einbasischer organischer Säuren *A. Bernthsen* 429. Concentriren von Säuren (Pat.) *E. P. Potter* 1699.
- Salicylsäure. Bildung derselben *K. Reimer* u. *F. Tiemann* 1285. Salicylsäure für Milch und Käse *Manotti* n. *Musso* 1438. Ueber zwei Aethyl-derivate der Salicylsäure *Ch. Göttig* 1473. Verhalten von Salicylsäure im Organismus *E. Baumann* u. *E. Herter* 1748.
- Salpetersäure. Fabrikation derselben (Pat.) *E. C. Prentiss* 202. Einfluss der Ackererde auf die Salpetersäurebildung *Boussingault* 445. Zersetzung des Ammoniumnitrats durch Wärme *Berthelot* 730. Ueber die Reduction der Nitate durch Bacterien *E. Griessmayer* 835. *Ed. Schaefer* 1068. Salpetersäurebestimmung *F. Jeun* 1034. Reduction der Salpetersäure *Armstrong* u. *Accworth* 1184. Transport rauchender Salpetersäure *H. Trommsdorff* 1795.
- Salpetrige Säure. Nachweis der Nitrite und des Phloroglucins *P. Wesselsky* 215. Bildung von Salpetrigäthern neben den Nitrokörpern bei Einwirkung von Alkyljoduren auf Silbernitrit *V. Meyer* u. *Fr. Forster* 529. Einwirkung von Silbernitrit auf Benzyljodid *J. J. van Rensse* 1454. Erklärung hierzu *V. Meyer* 1736. Einwirkung von Silber- und Kaliumnitrit auf Chlorbenzyl *H. Brunner* 1744. Ueber Plato- und Diplatonitrite *L. F. Nilson* 1722.
- Salzlösungen. Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in dieselben hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus denselben entweichenden Dampfes *F. C. G. Mäller* 1629.
- Salzsäure. Hydrat $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ *Is. Pierre* u. *E. Puchot* 192. Condensiren von HCl-Gas (Pat.) *R. S. Newell* 206. Apparat zur Entwicklung von Salzsäure *H. Künnerer* 1548. Ueber die Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf die Sulfate bei verschiedenen Temperaturen *C. Hensgen* 1671. 1674.
- Santonin. Photosantonin und santonsäure *F. Sestini* 1689.
- Santonsäure. Aether derselben *F. Sestini* 582. Santonsäure und Hydrosantonsäure *S. Cannizzaro* 1690. Einige optische Constanten der Santonsäure und ihrer Verbindungen *G. Sträver* 1691.
- Sauerstoff. Ueber die Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlicht *J. Böhm* 810. Verbrennung organischer Körper im Sauerstoff *D. Loiseau* 963.
- Scheidetrichter. Ueber einen einfachen *C. Bulk* 1898.
- Schiessbaumwolle *F. A. Abel* 1939.
- Schleimsäure. Ueber neue Derivate derselben *R. Fittig* u. *R. Heinzelmann* 1198.
- Schreibstifte. Material dafür (Pat.) *J. Fluchfeld* 1696.
- Schutzanstrich für Schiffsböden (Pat.) *J. Burrell* 207. Für Metalle (Pat.) *W. R. Lake* 1696. Für Holz (Pat.) *F. Jones* 1697.
- Schwärze für Schuhwiese (Pat.) *J. C. Coombs* 1695.
- Schwefel. Ueber das Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thier-

- körper; Abhängigkeit der Wirkung von der Constitution *E. Salkowski* 140. Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Erzen (Pat.) *J. P. Wilkes* u. *A. Aunier* 646. Schwefelbestimmungen im Leuchtgas *A. Werigo* 731. Erstarrungspunkt des geschmolzenen Schwefels *D. Gernes* 850. Nachweis des Schwefels in organ. Verbindungen *H. Vohl* 875. Dicarbonsäuren des Schwefels *H. Welde* 1044. Die beiden Schwefelmodifikationen *D. Gernes* 1432.
- Schwefelkohlenstoff.** Bemerkung zu *Friedburg's* Mittheilung über CS_2 VIII, 1616. *P. Marquart* 127. Bemerkung hierzu *L. H. Friedburg* 128. Krystalle, erhalten durch Erhitzen von CS_2 und H_2O oder Abkühlen von CS_2 und H_2S *P. Schützenberger* 354. Schwefelkohlenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel *Ph. Zoller* 707. 1080. *H. Schiff* 828. Bestimmung des CS_2 , *E. A. Grate* 921.
- Schwefelsäure.** Wiedergewinnung (Pat.) *T. Jackson* 200. Wirkung alter und frischgekochter Schwefelsäure auf Olivenöl *Maument* 442. Schwefelsäurefabrikation (Pat.) *A. F. de Hemptinne* 644. (Pat.) *T. Scott* 648. (Pat.) *A. V. Newton* 651. Ueber Schwefelsäurequellen auf dem Torjaor Büdäberge *A. Fleischer* 995. Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Benzylschwefelsäurechlorid *P. Behrend* 1884. Ueber α -Kresylschwefelsäure *E. Baumann* 1889. 1715. Phenylschwefelsäure derselbe 1715. Apparat zur Erklärung der fabrikmässigen Schwefelsäurefabrikation *H. Kämmerer* 1545. *K. Heumann* 1737. Molekularvolumina von Sulfaten *O. Pettersson* 1559. 1676. Ueber die Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf Sulfate bei verschiedenen Temperaturen *C. Heusgen* 1671. 1674. Concentriren von Schwefelsäure (Pat.) *S. Chivers* 1696. Amidoschwefelsäure o. u. Sulfonsäure. Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten *F. Jean* 1937.
- Schwefelwasserstoff.** Entwicklung desselben durch Pflanzen beim Bestreuen mit Schwefel *E. Pollacci* 84. Zersetzung der unlöslichen Carbonate von Ba, Sr, Ca, Li, Mg und Zn durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser *L. Naudin* u. *F. de Montholon* 1131. Verhalten von Brom und von Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff *A. Naumann* 1574.
- Sebacinsäure.** Sebacinat der Alkoholreihe *E. Neison* 74. Kobaltsebacinat ders. 280.
- Seide.** Schälens ders. (Pat.) *Tessie du Motay* 650.
- Seifenfabrikation** (Pat.) *A. V. Newton* 200. (Pat.) *G. J. Jacobson* 205. (Pat.) *P. Lombardon* 649. Seife (Pat.) *W. Green* 1694. (Pat.) *W. A. Lytle* 1699.
- Selen.** Selengehalt des Silbers *A. Debray* 851. Ueber das Atomgewicht des Selen *O. Pettersson* und *G. Ekman* 1210. Ein Beitrag zur Kenntniss der Selenverbindungen *L. von Pieverling* 1469.
- Selenige Säure.** Verbindungen derselben mit Wasserstoffsäuren *A. Ditt* 1130, 1432.
- Selenensäure.** Molekularvolumina von Selenaten *O. Pettersson* 1559, 1676.
- Senföle.** Oxyphenylsenföle *I. Dämmer* 465. Ueb. d. Einwirkung von Brom auf Phenylsenföle *B. Proskauer* und *E. Sell* 1262. Xylylsenföle *A. W. Hofmann* 1296. Einwirkung von alkoholischem Kali auf Senföle *R. Schiff* 1316.
- Sicherheitslampen** (Pat.) *E. Edwards* 1698.
- Siedepunkt.** Einige Regelmässigkeiten in Siedepunkten *A. Saytzeff* 1602.
- Silber.** Silberähnliche Legirung (Pat.) *A. Parkes* 205. Gewinnung d. Silbers

- auf nassem Wege *A. Guyard* 352. Gewinnung von Silber aus Kupferpyriten (Pat.) *T. Clark* 652. Neue Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers *H. W. Vogel* 667. Selengehalt d. Silbers *H. Debray* 851.
- Silicium.** Die Silicowolframate des Caesiums und Rubidium *R. Godeffroy* 1363. Silicoduoodecylwolframsäure als Reagenz auf Alkaloide *ders.* 1792.
- Sinistrin** *G. Kühnemann* 1385.
- Soda.** Causticiren v. Soda u. Potasche (Pat.) *I. Inray* 207. Sodafabrikation (Pat.) *L. H. Johnson* 642. (Pat.) *I. Mactear* 646. (Pat.) *L. Mond* 651. (Pat.) *H. Müller* 652. Ueber die zur Sodabildung erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der beim *Leblanc'schen* Verfahren entwickelten Gase *F. Fischer* 1558.
- Solanin** aus *Solanum esdomense* *G. Misaghi* 83.
- Solljanka.** Untersuchung des Mineralwassers *ders.* *F. Wraden* u. *A. Fuchs* 1028.
- Sonnenspectrum.** Objective Darstellung dess. *F. Kessler* 577.
- Sorbinsäure.** Einwirkung von HBr auf Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure *R. Fittig* und *C. Stahl* 120.
- Sordidin** *E. Paternò* 846.
- Speifisches Gewicht der Gase** *F. C. G. Müller* 1626.
- Spectralanalyse.** Ueber d. spectralanalytische Reaction auf Blut *H. W. Vogel* 637. Ueber das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus *H. Struve* 628. Zur Spectroskopie der Blutfarbstoffe *C. Gänge* 833. *H. W. Vogel* 1472. Ueber eine empfindliche spectralanalytische Reaction auf Thonerde und Magnesia *ders.* 1641. *F. v. Lepel* 1846. Spectralanalytische Reaction auf Weinverfälschungen *H. W. Vogel* 1906. Sprengmittel (Pat.) *F. J. Mackie* 205. *C. A. Faure* u. *G. Trench* 649. (Pat.) *J. W. Gray* 650. (Pat.) *C. Spir* 1695. Spüljaucherlösung zu Gennevilliers bei Paris *A. Müller* 1014.
- Stärke.** Hydratation *ders.* *L. Bondonneau* 61, 69. Einwirkung von Speichel auf verschiedene Sorten von Stärkemehl *Leuberg* u. *Georgiewsky* 76. Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern *J. Boeckm* 123. Saccharification von Stärkemehl (Pat.) *C. O'Sullivan* und *W. Garton* 650. Wirkung von Malzextract auf Stärke *C. O'Sullivan* 949. Reaction von Jod auf Stärke *E. Puchot* 1432.
- Stahl** u. u. Eisen.
- Statuten** (neue) d. deutschen chemischen Gesellschaft 1327.
- Stearinsäure** aus Ricinusölsäure (Stearidensäure) *Ad. Claus* u. *Hassenkamp* 1916.
- Stearolsäure** *S. Cloës* 446. Elacostearinsäure *ders.* 1934.
- Steinkohlentheeröl.** Ueb. die Trimethylbenzole desselben und ihre Trennung *O. Jacobsen* 256.
- Stickstoff.** Das Spectrum desselben *G. Salot* 354. Vertreibung der Luft bei der N-Bestimmung *A. Dupré* 442. Bestimmung von Stickstoff *T. Fairley* 949. Absorption d. Stickstoffe durch organ. Körper bei gewöhnlicher Temperatur *Berthelot* 962, 1031, 1609. Stickstoffbestimmung in organischen Nitroverbindungen *P. Champion* und *H. Pellet* 1610. Methoden zur Stickstoffbestimmung *G. Musso* 1691. *K. Zulkowsky* 1692. *H. Schiff* 1692.
- Stöchiometrie.** Theoretische Voraussetzungen aus stöchiometrischen Formeln *N. Netschaeff* 1029.
- Strontium.** Verflüchtbarkeit dess. *J. W. Mallet* 1135.
- Styrax.** Ueber die Gemengtheile des ätherigen Styrax u. einige Abkömmlinge desselben *M. v. Miller* 274. Beiträge z. Kenntniss d. Styrax *J. H. van't Hoff* 1339.

- Styrol. Die Identität von Styrol und Cinnamol, Styrocamphen *J. H. van't Hoff* 5. Identität des Styrolens mit dem Cinnamen *Berthelot* 443.
- Sulfine *A. Cahours* 67.
- Sulfverbindungen siehe auch die Verbindung selbst.
- Sulfocarbonsäure zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren *H. Welde* 1044. Verhalten von Gyps und Guano zu Kaliumsulfocarbonatlösung *A. Mermet* 1434.
- Sulfocyanate des Benzoyls und Acetyls *P. Miquel* 68. 353. 504. Sili- ciumtetra- und Phosphor-trisulfocyanat derselbe 852. Phosphor- und Arsen- sulfocyanat derselbe 961. Rothe Färbung organischer Stoffe durch Sulfocyanüre derselbe 1309. Rhodanverbindungen im Harn *J. Munk* 1799.
- Sulfonsäure. Ueber Amido- und Imidosulfonsäure *E. Berglund* 252. 853. 1896.
- Sulfosäuren im Harn *E. Baumann* 54. Einwirkung von PCl_3 auf Amide der Sulfosäuren *O. Wallach* u. *Th. Huth* 424.
- Sulfarylchlorid. Einwirkung des- selben auf Alkohole *P. Behrend* 1334.
- Superphosphate siehe unter Phosphorsäure.
- Syenit von Biella. Analyse desselben *A. Cossa* 1126.
- T.**
- Tabak. Chem. Bestand dess. *Ulbricht* 1799.
- Tanninbestimmungen *J. Barbieri* 78.
- Tantal. Ueb. TaOF_3 *A. Joly* 191. Ueb. Stickstoff- u. Kohlenstoffverbin- dungen von Ta ders. 958.
- Tartronaminsäure *N. Mentschulkin* 1030.
- Tellur. Verbindungen der tellurigen Säure mit Wasserstoffsäuren *A. Ditte* 1444. 1447. Reindarstellung d. Tellurs *Hinly* 1795.
- Terophtalsäure s. u. Phtalsäure.
- Terpene. Ueb. d. Terpen d. Peter- sillenöls *E. v. Gerichten* 258. Unter- suchungen über die Gruppe des Ter- pentinöls und Camphers (Asterpen) *V. Meyer* u. *Fr. P. Spitzer* 877. Zur Kenntniss des Verhaltens d. Terpene im Organismus *R. v. d. Velden* und *E. Baumann* 1746.
- Thallium. TlClO_3 *J. Muir* 952. Ueb. die isometrischen Verhältnisse des Thalliums *T. E. Thorpe* 952.
- Thee. Thciu im Thee *W. Markow- nikoff* 1312.
- Theerfarbenindustrie. Fortschritte derselben *E. Nötting* 1794.
- Theobromin. Einwirkung von Jod- äthyl auf Theobrominsilber (Aethyl- theobromin) *L. Philipps* 1308.
- Thierkohle. Reinigung (Pat.) *C. J. Croasfeld* u. *J. Burrow* 204.
- Thioverbindungen s. die einfachen Verbindungen.
- Thonerde s. u. Aluminium.
- Thymochinon. Zur Constitution des Oxythymochinons *C. Liebermann* 1778.
- Titan. Titanoxychlorid u. Titanoxyl *Ch. Friedel* und *J. Guerin* 446. 730. Ueb. die bei der Lösung des Titan- metalls in Säuren entstehende Oxy- dationsstufe und einige neue Verbin- dungen des Titans *E. Glatzel* 1829.
- Titelübersichten der in den neue- sten Zeitschriften veröffentl. chem. Aufsätze 85. 208. 282. 362. 450. 585. 734. 963. 1136. 1317. 1450. 1699. 1811. 1941.
- Tolubalsam. Bestandtheile desselben *E. Busse* 830.
- Toluidin. Einwirkung von Anilin- chlorhydrat auf Orthotoluidin *E. Willm* u. *Ch. Girard* 504. Einwirkung von PCl_3 auf Acetotoluidid *O. Wallach* u. *Fassbender* 1214.
- Toluol. Amyltoluol *A. Pabst* 503. Or- thoparanitrophenylparamidtoluol *C. Willycrodt* 980. Ueb. einige Halogen- derivate der isomeren Nitrotoluole

- C. Wachendorf* 1345. Eine neue Darstellungsweise d. Paratoluolsulfonsäure
R. Schiller und *R. Otto* 1534. Zur Darstellung des Paratoluolsulfhydrats *dieselben* 1537. Erklärung der Entstehung von Paratoluoldisulfid bei der Reduction d. Chloranhydrids d. Sulfonsäure des Toluols mit Zink und Schwefelsäure. Einwirkung d. Sulfinsäure des Toluols auf das Sulfhydrat dess. (Neue Bildungsweise des Paratoluoldisulfids.) *dieselben* 1538. Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Paratoluolsulfonsäure *R. Schiller* u. *R. Otto* 1636. Zur Kenntniss der Reactionen d. Paratoluoldisulfids *dieselben* 1637. Verhalten des Paratoluolsulfhydrats gegen Schwefelsäureanhydrid *dieselben* 1638. Neue Bildungsweisen des Paratoluoldisulfoxyds *C. Pauly* u. *R. Otto* 1639. Ueber gechlorte Toluole *B. Aronheim* 1798. Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol *O. Doebner* u. *W. Stackmann* 1918.
- Toluyl. Paratoluylsäure und -amid *P. Spica* 82. Metatoluylsäure aus Isoxytol *A. Brückner* 405. Monobromparatoluylsäure aus Paratoluylsäure u. *Br. derselbe* 407. Acetamidotoluylsäure *A. W. Hofmann* 1302. Ueber Parathiobenzoesäuretoluyläther *R. Schiller* u. *R. Otto* 1634.
- Tolyl. Ueb. einige Derivate des Paratolylphenylketons *W. Thörner* 1738. Synthese des Toluylbutylens *B. Aronheim* 1789.
- Traubenzucker s. u. Glycose und Zucker.
- Trehala u. Trehalose *C. Scheibler* 1796.
- Triverbindungen s. auch die einfachen Verbindungen.
- Tricarballylsäure aus Monochlorcretonsäureäther und K Cy *Ad. Claus* u. *Beuttel* 223.
- Troilit *J. L. Smith* 61. 1133.
- U.**
- Ueberbromsäure *M. M. P. Muir* 1135.
- Ueberchromsäure *T. Fairley* 943.
- Uebermangansäure. Oxydation aromatischer Acetamins mittelst Kaliumpermanganat *A. W. Hofmann* 1299.
- Uebersug für Dampfrohren (Pat.) *A. M. Clark* 642.
- Ultramarin. Die Absorptionsspectren verschied. Ultramarinsorten *J. Wunder* 295. Bemerkung hierzu *R. Hoffmann* 494. Ueb. Ultramarinkristalle *R. Hoffmann* und *C. Grünweig* 864. Ueber Ultramarin *J. Philipp* 1109. 1597. Bemerkung *A. Lehmann* 1376.
- Umlagerungen. Untersuchungen üb. *dieselben* *V. Meyer* und *Fr. Forster* 529. 535.
- Ungesättigte Verbindungen. Zur Kenntniss ders. *R. Fittig* 119. 1189.
- Uroxansäure. Spaltung derselben *L. Medicus* 1162. *E. Mulder* 1906.
- Urninsäure, Decarbonsäure, Pyruvinsäure *E. Paternò* 345.
- Uvinsäure. Bildung derselben *C. Böttinger* 836.
- Uvitinsäure. Ueb. die Bildung von Acetessigäther u. Oxyvitinsäure *A. Oppenheim* u. *H. Precht* 318. Ueber einige Uvitinsäurederivate *C. Böttinger* 804. Bildung der Uvitinsäure *dieselbe* 840. Bemerkungen über Herrn *Böttinger's* Oxyvitinsäuren *A. Oppenheim* 945. Einwirkung d. Salpetersäure u. der Halogene auf Oxyvitinsäure *O. Emmerling* und *A. Oppenheim* 1094. Ueb. Oxyvitinsäurebildung *dieselbe* 1096.
- V.**
- Valeral. Isopropylxyessigsäure aus Monochlorvaleral *A. Popoff* u. *Parlowski* 1606.
- Valeriansäure. Derivate des Acetvaleriansäureäthers *E. Demarcay* 1447. Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure *L. Erlenmeyer* 1840.
- Vacuum *Dewar* 1135.

- Valenz.** Zur Kenntniss des Valenzbegriffes *J. Janovsky* 696. Valenz d. seltenen Erdmetalle *L. F. Nilson* 1056, 1142.
- Vanadium.** Ueb. Verbindungen dess. *Guyard* 640, *B. W. Gerland* 869. Anwendung der Vanadiumsälze zur Erzeugung v. Anilinschwarz *G. Witz* 1445.
- Vanillin.** Ueb. eine Bildungsweise d. Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol *F. Tiemann* und *N. Nagai* 52, *E. Erlenmeyer* 978. Ueb. die der Coniferyl- u. Vanillinreihe angehörigen Verbindungen *F. Tiemann* 409. Zur Constitution derselben *derselbe* u. *B. Mendelsohn* 1278. Bildung der Vanillinsäure *F. Tiemann* und *K. U. Matemoto* 987. Ueb. die Bestandtheile der natürlichen Vanille *F. Tiemann* u. *W. Haarmann* 1287.
- Vanne.** Gehalt des Wassers derselben an organ. Stoffen *Monier* 59.
- Veratrinensäure u. Veratrol** *W. Körner* 582. Zug Kenntniss des Veratrin *E. Schmidt* u. *R. Köppen* 1115.
- Verbrennung.** Verbrennungspunkt. Ueb. denselben *A. Mitscherlich* 1171. Demonstration der Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze *V. Meyer* 1666.
- Verwandtschaftskraft.** Zur Theorie derselben *H. Komurath* 1392.
- Veridinsäure** *Cech* 278.
- Vicin.** Bestandtheil der Samen von *Vicia sativa* *H. Rithausen* 801.
- Volumen.** Spec. Vol. v. Flüssigkeiten *T. E. Thorpe* 509. Ueb. eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen *H. Schröder* 1888.
- Vorlesungsversuche.** Directe Verbindung von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff, Reaction der Dämpfe N_2O_2 , N_2O_4 *G. Bruylants* 7. Verbrennung des Diamanten *R. Bindow* 19. Ueb. die Anwendung des Platins in der Elementaranalyse *F. Kopper* 508, 1877.
- Objective Darstellung d. Sonnenspectrums** *F. Kessler* 577. Ueb. das absolute Gewicht der Atome *J. Annaheim* 1151. Dampfdichtebestimmungen: *V. Meyer* 1216, *A. W. Hofmann* 1204, *J. W. Brühl* 1868, *C. Engler* 1419. Luftpumpen: Wasserstrahlpumpe *H. Fischer* 747. Verbesserung d. *Bunsen*-schen Filtrirpumpen *B. Tollens* 1539. Ueb. eine einfache Saug- u. Druckluftpumpe *C. Bulk* 1871. Demonstration der Zersetzung des Glases, der Gegenwart von brennbarem Alkohol in Bier u. Wein, d. Nachziehens v. Wasser durch verdunstende Flächen *B. Tollens* 1540. Apparat zur Erklärung d. fabrikmässigen Schwefelsäurefabrikation *H. Kämmerer* 1545, *A. Heumann* 1737. Apparate zur Entwicklung von Chlor, Ammoniak und Salzsäure *H. Kämmerer* 1548. Apparat zur Bildung von Acetylen aus Methan *P. Alexejeff* 1606. Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase *F. C. G. Müller* 1626. Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers *derselbe* 1627. Demonstration der Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze *V. Meyer* 1666. Verhalten d. Palladiums in der Alkoholflamme, Beladen dess. mit Wasserstoff *F. Wöhler* 1713, *R. Boettger* 1795. Nachweis v. Elektrizität bei Zerlegung salpetersaurer Salze. Farbenwandlung einiger Doppeljodide. Gewinnung d. Chromoxyds in sehr lockerer Form. Entzündung von Leuchtgas unter Vermittelung der Schiessbaumwolle *R. Boettger* 1795. Ueb. die Anwendung d. Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen *H. Landolt* 1849: Zerlegung von Wasser durch den Strom. Absorption v. Wasserstoff durch Palladium. Endometrische Versuche. Gasabsorptionsversuche *derselbe* 1854. Verflüssigung von Gasen in Faradayschen Röhren *ders.* 1855. Gefärbte Dämpfe. Alle mit Auftreten v. Far-

bungen verbundenen Flüssigkeitsreac-tionen. Krystallisationen *ders.* 1856. Elektrolytische Zersetzungen. Pro-jection durchsichtiger Glasphotogra-phen *derselbe* 1857. Ueber einen geeigneten Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume *W. Thörner* 1868. Ueb. einen ein-fachen Scheidetrichter. *C. Bulk* 1898.

W.

Wägung, Neue Methode *G. Westphal* 1795.

Wärme, Wärmecapacität einatomiger Gase *A. Naumann* 17. Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme der Niederschläge u. schwerlöslicher Kör-per *Berthelot* 66. *J. Thomsen* 268. Thermische Versuche üb. Bormangan, Schwefeleisen, Phosphoreisen, Schwe-felmangan und Phosphormangan *L. Troost* und *P. Hautfeuille* 190. Zur Geschichte des Einflusses der Tem-peratur auf die chemische Wärmetö-nung *J. Thomsen* 307. Untersuchun-gen über chemische Wärmetö-nung *Berthelot*: Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure, Auflösung des Aldehyds in Wasser, Verbindung des Amylens mit HJ, HBr, HCl, Verbindung des Aethylens mit Br 347. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol 349, Toluol, Aethylen, Amylen 350. Auflösung der benzolsulfosauren Salze 350. Reaction der H_2SO_4 auf die Alkohole 355. Bildung einiger Alkohole u. Aether 356. 359. Hexani-tromannit 360. Bildung der Haloä-äther u. des Oxamids u. Formamids 440. Bildung des Kaliumhyposulfits 441. Bildung des Propylaldehyds. Uebergang des hydroschwefligsauren Natriums in schwefligsaures 1446. Con-stitution des Hydroxylamins 1448. La-tente Wärme bei der Bildung v. Ozon aus Sauerstoff *Dewar* 1135. Vermeint-liche Beziehung zwischen dem mecha-nischen Wärmeäquivalent u. den Mo-

lekulargewichten *J. Thomsen* 1355. Mechanische Wärmetheorie *Flavitsky* 1607. Spec. Wärme des Quecksilbers *Winkelmann* 1799.

Wasser, Wechselnde Zusammensetzung von Flusswasser *J. Andrews* 74. Was-serfilter (Pat.) *G. Bischof* 207. Unter-suchung des Seine-Wassers *Boussin-gault* 505. Analyse von Trinkwasser *Frankland* u. *Armstrong* 505. Reini-gung von Fabrikabfluswässern (Pat.) *F. A. Puget* 648. (Pat.) *G. Mackay* 649. 1698. Wasserelektrolyse *Gladston* u. *Triebel* 950. Löslichkeit von Amyl- und Butylalkohol und Essigäther in Wasser und umgekehrt *W. Alexejeff* 1442. Wasseranalyse *A. Houzeau* 1446. Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers *F. C. G. Müller* 1627. Ueb. die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Tem-peratur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Damp-fes *derselbe* 1629. Analyse der „aqua marcia“ *F. Sestini* u. *G. Del Torre*. Reinigen von Trinkwasser (Pat.) *O. Morgan* u. *G. R. Moelchaerek* 1698. Kohlensäuregehalt des Meerwassers *O. Jacobsen* 1798. Löslichkeit von Phenol in Wasser und umgekehrt *W. Alexejeff* 1810. Zusammensetzung des Was-sers des Meeres von Rio de Janeiro *E. Guignet* u. *A. Telles* 1934. Salzgehalt gewisser Wässer der Pro-vinz Oran *P. Fichard* 1940.

Wasserdichte Composition (Pat.) *G. Griot* u. *L. Polito* 645. Wasserdicht-machen von Leder (Pat.) *M. Bird* 651.

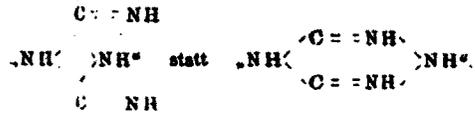
Wassersstoff, Wasserstoffentwicklung bei der Vegetation der Schimmelpilze *G. Missaghi* 83. Wasserstoffentwick-lung durch Zink u. Kupfervitriol *L. Meyer* 512. Ueber den in Kupfer ein-geschlossenen Wasserstoff *Thudichum* u. *Hake* 950. Absorption des Wasser-stoff durch organ. Körper bei gewöhn-licher Temperatur *Berthelot* 962. 1031. 1609. Reaction zwischen H und CO

- Berthelot* 1032. Wasserstoffentwicklung und -absorption bei Pflanzenernährung *E. Pollacci* 1438. Notiz üb. Zinkwasserstoff. Reducirende Wirkung des Wasserstoffs specf. auf Silbernitratlösung *A. R. Leeds* 1456. Wasserstoffabsorption durch Palladium *F. Wöhler* 1713. *R. Boettger* 1795. Ueber eine Electrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen *E. Etzinger* 1818
- Wasserstoffsperoxyd, Vorkommen in den Pflanzen *G. Bellucci* 83. Wasserstrahlpumpe siehe u. Luftpumpe.
- Wehrauchbarz *Stenhouse* u. *Grove* 75.
- Wein. Weinanalysen *B. Cerletti* 196. Auffindung der bei Verfälschungen d. Rothweins angewendeten Farbstoffe *A. Gautier* 443. 852. Auffindung v. Fuchsin im Wein *E. Jacquemin* 1182, *C. Huseon* 1432, *F. Bouiltron* 1809, *Fordos* 1935. Ueb. Weinverfälschungen *H. W. Vogel* 1906. Bestimmung des festen Rückstandes im Wein *Magnier de la Source* 1935. Nachweis der Rosolsäure neben Fuchsin im Wein *P. Guyot* u. *R. Didaux* 1939.
- Weinsäure. Ueber norm. Pyroweinsäure *Reboul* 640. 959. 1129. Die trockene Destillation der Weinsäure *C. Böttinger* 670. Ueber Pyroweinsäuren *W. Markownikoff* 787. 1439. 1603. Bildung der Brenzweinsäure *C. Pöttinger* 886. 1821. Oxypyroweinsäure *E. Demareay* 962, *W. Markownikoff* 1439. Das Chloralid d. Weinsäure *O. Wallach* u. *Hansen* 1215. Notiz zu der von *Reboul* veröffentlichten Arbeit über die normale Pyroweinsäure *W. Dittmar* 1339.
- Wismuth. Verbindungen desselben *M. P. Muir* 75. 951. 1686. Volumetrische Bestimmung desselben *ders.* 280. Wismuthhaltiger Kies *W. Ramsay* 76. Doppelverbindung v. Wismuth- u. Kaliumhyposulfit *A. Carnot* 1436.
- Wolfram. Einwirkung organ. Säuren auf die wolframs. Alkalien *J. Lefort* 958. Silicowolframsäure *R. Godoffroy* 1363. 1792. Phosphorwolframsäure *C. Scheibler* 1792.
- Wolle. Bleichen derselben (Pat.) *T. N. Palmer* 650. Entschweissen u. Entfetten ders. (Pat.) *O. Braun* 652.
- X.**
- Xanthium spinosum als Mittel gegen Hundswuth *R. Godoffroy* 1796.
- Xanthogensäure. Kaliumxanthogenat als Mittel zur quantitativen Bestimmung v. Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen u. Aetzkalken in Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulfverbindungen *E. A. Grete* 921. Xanthogensäureäthyläthylonäther *H. Welsch* 1047.
- Xanthopurpurin s. u. Purpurin.
- Xenol. Ueb. Metaxenol *Armstrong* u. *Gaskell* 949.
- Xeronsäure *R. Fittig* 1189, *derselbe* und *L. Paul* 116.
- Xylen. Xylendiamin (Diamidoxylol) *A. W. Hofmann* 1298. Ueb. Paraxylicdicarbonsäure (p-Xylensäure) *L. Klippert* 1763.
- Xylidin. Zur Kenntniss der Xylidine *A. W. Hofmann* 1292.
- Xylol. Oxydation des Isoxylois (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure zu Metatolylsäure *A. Brückner* 405. Brom- u. Dibromxylois *E. Wroblewsky* 495. Isoxylois aus m-C₆H₃J u. CH₃J *Rymowicz* 496. Ueb. Isoxylois u. Derivate *Ch. Gundelach* 689. 1433. Ueber Benzylisoxylois *A. Blatzbecker* 1761.
- Y.**
- Yttrium. Ueb. d. Atomgewichte der Yttriummetalle *C. Rammelsberg* 1580.
- Z.**
- Zeorin *E. Paternò* 346.
- Zimmtsäure *R. Fittig* u. *F. Binder* 1195.
- Zinn. Zinnäthyl s. u. Aethyl.

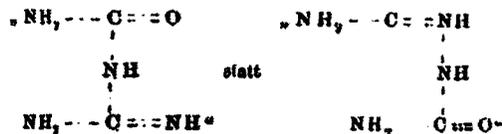
- Zink. Nachträgliche Bemerkungen üb. die in *Leclanché* Elementen gebildeten Krystalle *E. Priwoznik* 612. Zinkwasserstoff *A. R. Leeds* 1456. Ueb. d. Verhalten weingeistiger Lösl. an organischer Halogenverbindungen gegen Zink *Sabanajeff* 1810.
- Zucker. Das Entblättern der Zuckerrübe *B. Corenwinder* 66. Ueb. die N-haltigen Bestandtheile der Rüben *E. Schulz* u. *Urich* 80. Einfluss gewisser Salze auf die Krystallisation des Zuckers *P. Lagrange* 189. Zuckerraffinerie (Pat.) *J. Duncan* 208. 204. Reinigung v. Thierkohle (Pat.) *C. J. Croxfield* u. *J. Barrow* 204. Verwandlung des Rohrzuckers beim Erwärmen *A. Lund* 277. Verschwinden des Zuckers in den Samenrüben *B. Corenwinder* 348. Das Drehungsvermögen des unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers in den Syrupen u. Melassen *A. Müntz* 350, *A. Girard* u. *Laborde* 351. Ueb. d. spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers *B. Tollens* 487, 1531. Polarisation von Rohrzucker *ders.* 492. Nachtrag zu diesen Mittheilungen *derselbe* 615. Reinigung v. Zuckersäften (Pat.) *W. Whitbread* 642, (Pat.) *J. H. Johnson* 643. 1696, (Pat.) *C. H. Gill* u. *G. Martinou* 647, (Pat.) *C. H. Gill* u. *F. N. G. Gill* 637. Wiederbelebung benutzt-Thierkohle (Pat.) *W. Whitbread* 647. Einfluss des Asparagins auf d. optische Zuckerprobe *P. Champion* u. *H. Pellet* 724. Vegetation d. Zuckerrübe *E. Frey* u. *P. P. Dehérain* 730. Verminderung d. Drehungsvermögens des Zuckers durch Salze *A. Müntz* 962. Einige Abänderungen in der Zuckoranalyse *A. Riche* u. *Ch. Baudy* 1035. Reagenz auf Traubenzucker *Soldaini* 1126. Zur Darstellung der Levullinsäure u. üb. Caragheenzucker *F. Bente* 1157. Cellulosegährung des Rohrzuckers *E. Durin* 1430. 1446. Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker *A. Girard* 1431. Rotationsvermögen des Rohrzuckers *L. Calderon* 1446. Zwei Zuckerarten Lactoglucose u. Galactose *H. Fudakowski* 42. 278. 1602. Zucker aus Leinsamenschleim, aus Dulcit *ders.* 1602. Trehala u. Trehalose *C. Scheibler* 1795. Zuckergehalt d. Agave *Balland* 1934. Zucker in den Blumenblättern *J. Boussingault* 1938. Zuckerprobe *E. Perrot* 1939. Alkohol aus Zuckerrübenblättern *L. Pierre* 1940.

Berichtigungen zu Jahrgang IX.

No. 1,	Seite 84,	Zeile 8 v. o. lies:	„Aplysien“ statt „Aplydien“.
1,	- 84,	- 22 v. o. lies:	„Ozonisator“ statt „Ozonigitor“.
- 2,	- 127,	- 18 v. u. lies:	„E. Muck“ statt „E. Muck“.
- 2,	- 139,	- 3 v. u. lies:	„Endprodukte“ statt „Endpunkt“.
- 2,	- 140,	- 2 v. o. lies:	„erkennbar“ statt „denkbar“.
- 2,	- 200,	- 14 v. u. lies:	„Nangle“ statt „Nansle“.
- 2,	- 202,	- 6 v. u. lies:	„Prentice“ statt „Prentiel“.
- 2,	- 203,	- 6 v. u. lies:	„Mineralien“ statt „Mineralien“.
- 2,	- 204,	- 21 v. o. lies:	„Crumpsall“ statt „Crumsfall“.
- 2,	- 204,	- 13 v. u. lies:	„Modification“ statt „Modificationen“.
- 2,	- 207,	- 21 v. u. lies:	„Kalk“ statt „Wasser“.
- 3,	- 231,	- 5 v. u. lies:	„rhomboëdrischen“ statt „rhomischen“.
- 3,	- 233,	- 8 v. u. lies:	„das salzsaure Salz darstellt und dieses mit essigsaurem Kali zersetzt“ statt „das salzsaure Salz mit essigsaurem Kali zersetzt“.
- 3,	- 234,	- 18 v. o. lies:	„C ₂ N ₄ H ₂ ONaOH, H ₂ O“ statt „C ₂ N ₄ H ₂ ONaOH, H ₂ O“.
- 3,	- 234,	- 16 und 20 v. o. lies:	„Guanids“ statt „Guanidins“.
- 3,	- 237,	- 14 v. o. lies:	„Br 61.80“ statt „Br 61.08“.
- 3,	- 237,	- 28 v. o. lies:	„+ 3HBr“ statt „+ HBr“.
- 3,	- 248,	- 3 v. o. lies:	



No. 9, Seite 248, Zeile 8 v. o. lies:



- 3, - 248, - 4 v. u. lies: „Perusulfokure“ statt „Perusulfokure“.
- 3, - 281, - 2 v. u. lies: „einem Dextrin“ statt „Levulose“.
- 4, - 300, - 22 v. o. lies: „ungeformte und die durch geformte“ statt „ungeformte“.
- 4, - 322, - 12 v. o. lies: „zersetzt“ statt „gemengt“.
- 4, - 324, - 5 v. o. lies: „vor“ statt „von“.
- 4, - 326, - 22 v. o. lies: „aufgenommen“ statt „aufnehmen“.
- 5, - 392, - 14 v. o. lies: „Cl 42.69“ statt „Cl 42.66“.
- 5, - 425, - 28 v. o. lies: „C₁₀H₁₀SO₂NCl“ statt „C₁₀H₁₀SO₂NCl“.
- 5, - 429, - 11 v. u. lies: „Hyposulfit“ statt „Hyposulfit“.
- 5, - 430, - 2 v. o. lies: „H₂O“ statt „HO“.
- 5, - 432, - 1 v. o. lies: „erhalten werden“ statt „werden“.
- 5, - 484, - 9 v. o. lies: „entsteht leicht“ statt „entsteht nicht“.
- 5, - 489, - 10 v. u. lies: „grünbraunes“ statt „grünblaues“.
- 6, - 459, - 1 v. o. lies: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{--- N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ statt $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{--- N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$.
- 6, - 496, - 28 v. o. lies: „Uvitinsäure“ statt „Oxyvitinsäure“.
- 6, - 498, - 8 v. u. lies: „Grete“ statt „Graebe“.
- 6, - 506, - 1 v. o. lies: „ward“ statt „wird“.
- 6, - 506, - 10 v. o. lies: „Kent.“ statt „Kento“.
- 6, - 506, - 20 v. o. lies: „erwähnte“ statt „erwähnt“.
- 7, - 546, - 14 v. u. lies: „kaum löslich“ statt „braun löslich“.
- 7, - 577, - 18 v. u. lies: „weilsem“ statt „nassem“.
- 7, - 577, - 9 v. u. lies: „Prismas“ statt „Spectrums“.
- 8, - 587, - 13 (Protocoll) lies: „Bonn“ statt „Wien“.
- 8, - 624, - 6 v. u. und Seite 625, Zeile 8 v. o. lies: „Preyer“ statt „Prager“.
- 8, - 649, - 14 v. u. lies: „Zingler“ statt „Ziegler“.
- 8, - 651, - Die Notiz „1) Siehe oben u. s. w.“ gehört auf Seite 652.
- In No. 9, Seite 658 hat sich in der Zeichnung des Entfettungs-Apparats ein Fehler eingeschlichen. Der trichterförmige Aufsatz soll in den Hals des Fläschchens und nicht über denselben gesetzt werden.
- No. 9, Seite 659, Zeile 8 v. o. lies: „Mollenkopf“ statt „F. Wollenkopf“.
- 10, - 749, - 7 v. o. lies: „17.5 Mark, mit Vacuummeter für 30 Mark“ statt „10 Mark, mit Vacuummeter für 20 Mark“.
- 10, - 764, - 12 v. u. lies: „88.8°“ statt „88.8°“.
- 11, - 902, - 22 v. o. lies: „dass als Lösungsmittel ein chemisch reiner flüssiger Körper angewandt wird“ statt „dass als Lösungsmittel ein Gemisch reiner flüssiger Körper angewandt wird“.
- 11, - 903, - 2 v. u. lies: „einer“ statt „eines“.
- 11, - 905, - 11 v. u. lies: „Drehungswinkel“ statt „Drehungspunkt“.
- 11, - 905, - 7 v. u. lies: „und ebenso viele an den zwei um 180° entfernten“ statt „und ebenso unten an den um 180° entfernten“.
- 11, - 905, - 8 v. u. lies: „Drehungswinkels“ statt „Drehungspunktes“.
- 11, - 910, - 17 v. u. lies:
$$[\alpha] = \frac{115.019 - 1.70607 q + \sqrt{2140.8 - 108.867 q + 3.5672 q^2}}{\sqrt{2140.8 - 108.867 q + 3.5672 q^2}}$$
 statt
$$[\alpha] = \frac{115.019 - 1.70607 q + \sqrt{2140.8 - 108.867 q + 3.5672 q^2}}{\sqrt{2140.8 - 108.867 q + 3.5672 q^2}}$$
.

No. 11, Seite 911, Tabelle, Col. [α] _D berechnet. Zahlenreihe 2 lies: „9.849“ statt „8.868“.		
- 11,	- 918,	- Differenz, Zahlenreihe 2 lies: „2.32“ statt „7.82“.
- 11,	- 918,	[α] _D der reinen Substanz, Zahlenreihe 9 v. o. lies: „161.28“ statt „161.24“.
- 11,	- 915,	- Campher p, Zahlenreihe 1 lies: „65.2519“ statt „65.2516“.
- 11,	- 915,	- Spec. Gew. d, Zahlenreihe 12 v. o. lies: „0.89911“ statt „0.89910“.
- 11,	- 915,	- Diff. v. d. Beobacht., Zahlenreihe 1 lies: „0.08“ statt „0.09“.
- 11,	- 916,	- Mittel, Zahlenreihe 1, Formel lies: „- 0.18728 q“ statt „0.18729 q“.
- 11,	- 916,	- A, Zahlenreihe 9 v. o. lies: „55.69“ statt „55.59“.
- 11,	- 928, Zeile 21 v. o.	lies: „C ₁₀ H ₈ { C ₁₂ “ statt „C ₁₀ H ₈ { C ₁₂ “.
		NO ₂ “ statt „C ₁₀ H ₈ { 2NO ₂ “.
- 12,	- 995,	- 12 v. u. lies: „Háromszék“ statt „Háromrek“.
- 12,	- 995,	- 15 v. u. lies: „Torjaer“ statt „Porjaer“.
- 13,	- 1109,	- 16 v. o. lies: „gelangt, ist seitjohr“ statt „gelangt ist, seitjohr“.
- 13,	- 1109,	- 27 v. o. lies: „Silicium“ statt „Silicinum“.
- 13,	- 1109,	- 28 v. o. lies: „Breunlin“ statt „Brennin“.
- 13,	- 1109,	- 28 v. o. lies: „Boeckmann“ statt „Bokmann“.
- 13,	- 1109,	- 35 v. o. lies: „Stoelzel“ statt „Stolzel“.
- 13,	- 1110,	- 18 v. o. lies: „Jodlösung“ statt „Jodlösungen“.
- 13,	- 1110,	- 27 v. o. lies: „nun“ statt „nur“.
- 13,	- 1110,	- 1 v. u. lies: „Wagners Jahresbericht“ statt „Jahresberichte“.
- 13,	- 1111,	- 8 v. o. lies: „früherer“ statt „früheren“.
- 13,	- 1112,	- 15 v. o. lies: „und“ statt „un“.
- 13,	- 1112,	- 18 v. o. lies: „blauen Ultramarins gehören“ statt „blauen Ultramarins, gehören“.
- 13,	- 1112,	- 34 v. o. lies: „Fällungsmittel“ statt „Fällungsmittel“.
- 13,	- 1112,	- 2 v. u. lies: „Ultramarins“ statt „Ultramariums“.
- 13,	- 1113,	- 17 v. o. lies: „Grün“ statt „Grüne“.
- 13,	- 1113,	- 6 v. u. lies: „Schwefelnatrium“ statt „Schwefelsäure“.
- 13,	- 1114,	- 11 v. o. lies: „welche für das“ statt „welche das“.
- 13,	- 1114,	- 31 v. o. lies: „verdankt“ statt „entdeckt“.
- 13,	- 1115,	- 7 v. o. lies: „Aluminium“ statt „Aluminum“.
- 14,	- 1139,	- 17 v. u. lies: „Boat“ statt „Roch“.
- 14,	- 1137,	- 12 v. o. lies: „dennoch“ statt „demnach“.
- 14,	- 1311,	- 29 v. o. lies: „C ₂ H ₇ “ statt „C ₂ H ₆ “.
- 14,	- 1312,	- 13 u. 14 v. u. lies: Dimethyläthyllessigsäure (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)COOH“ statt „Dimethyllessigsäure (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)COOH“.
- 14,	- 1313,	- 18 v. o. lies: „Thees“ statt „Thefna“.
- 14,	- 1313,	- 18 v. o. nach „5.66 pCt.“ lies: „während die des Thefna zunimmt (2.08 pCt. bis 2.44 pCt.)“.
- 14,	- 1317,	- 5 v. o. lies: „Gerlich“ statt „Ebrlich“.
- 15,	- 1398,	- 7 v. o. lies: „Xenylamins C ₁₂ H ₁₁ N“ statt „Phenylamins C ₁₂ H ₁₁ N“.
15,	- 1398,	- 18 v. o. lies: „Xenylamin“ statt „Phenylamin“.
15,	- 1400,	- 2 v. u. lies: „in 8 Körper“ statt „8 Körper“.
15,	- 1404,	- 19 v. u. lies: „kohlenstoffreichen“ statt „kohlenstoffhaltigen“.
- 15,	- 1410,	- 1 v. u. lies: „Smp. 119.5—120“ statt „Smp. 90“.
- 15,	- 1348,	- 11 v. o. lies: „das“ statt „dass“.
- 15,	- 1348,	- 12 v. u. hinter „Alkohol“ ist einzufügen „und etwas Buttersäure“.
- 15,	- 1351,	- 6 v. o. lies: „1862“ statt „1865“.
- 15,	- 1352,	- 19 v. u. lies: „Mengen von“ statt „mengen“.

- No. 15, Seite 1852, Zeile 8 v. u. lies: „Alkohol“ statt „Zucker“.
- 16, - 1854, - 22 v. o. ist hinter „versetzt“ einzufügen: „und wo die Menge des vergohrenen Zuckers mit der Wassermenge stieg“.
- 16, - 1476, - 7 v. o. lies: „Reduction“ statt „Reaction“.
- 16, - 1477, - 8 v. o. lies: „ C_7, Sn_3 “ statt „ $C_7 Sn_3$ “.
- 16, - 1477, - 21 v. o. lies: „ $2 C_7, Fe_4 + FeCl_3$ “ statt „ $2 C_7, FeCl_3$ “.
- 16, - 1596, - 5 v. u. lies: „ $(C_6 H_5 SO_2)_2 Zn + 2 H_2 O$ “ statt „ $(C_6 H_5 SO_2)_2 Zn + 2 H_2 O$ “.
- 16, - 1590, - 17 v. o. lies: „Disuliden“ statt „Disulfinsäure“.
- 16, - 1590, - 8 v. u.; S. 1591, Z. 6 v. o.; S. 1592, Z. 1 v. o.; S. 1593, Z. 18 v. o.; S. 1594, Z. 20 v. o. lies: „H. Beckurts“ statt „H. Beckurts“.
- 16, - 1591, - 19 v. u. lies: „Dichloracetonitril“ statt „Trichloracetonitril“.
- 16, - 1591, - 16 v. u. ist hinter „Verhalten“ einzufügen: „der“.
- 16, - 1591, - 9 v. u. ist hinter „Essigsäuren“ einzufügen: „mit Ammoniak“.
- 16, - 1593, - 9 v. o. ist hinter „Wassergehalt“ einzufügen: „des Zinksalzes“.
- 16, - 1593, - 10 v. o. lies: „ β -Chlorpropionitril“ statt „ α -Chlorpropionitril“.
- 16, - 1593; - 23 v. o. lies: „ PCl_3 “ statt „ CCl_3 “.
- 16, - 1593, - 16 v. u. lies: „ $C_2 H_2 Cl_2 (C_2 H_5 O)$ “ statt „ $C_2 H_2 Cl_2 (C_2 H_5 O)$ “.
- 16, - 1594, - 1 v. o. ist hinter „Salzsäure“ einzufügen „und Schwefelsäure“.
- 17, - 1643, - 23 v. u. lies: „vernichten“ statt „erreichte“.
- 17, - 1644, - 9 v. o. lies: „A“ statt „A“.
- 17, - 1644, - 18 v. o. lies: „Thonerdesalze“ statt „Thonsalze“.
- 17, - 1644, - 26 v. o. lies: „Ansäuern“ statt „Ausäuern“.
- 17, - 1647, - 7 v. o. lies: „ $f'(a_1)$ “ statt: „ $f(a_1)$ “.
- 17, - 1647, - 9 v. o. lies: „ $f'(a_1)$ “ statt: „ $f(a_1)$ “.
- 17, - 1649, - 8 v. o. lies: „ $ky, \int_0^1 e^{-49 kt} dt$ “ statt: „ $ky, \int_0^1 e^{-49 kt} dt$ “.
- 17, - 1649, - 10 v. o. lies: „ $(1 - e^{-49 kt})$ “ statt: „ $(1 - e^{-49 kt})$ “.
- 17, - 1651, - 7 v. o. lies: „ $\frac{1}{2} lg$ (Einheit)“ statt: „ $\frac{1}{2} lg$ (Einheit)“.
- 17, - 1651, - 19 v. o. lies: „ y_1 “ statt: „ y_1 “.
- 17, - 1655, - 8 v. u. lies: „Gefunden. Berechnet.“ statt „Berechnet. Gefunden.“
- 17, - 1671, - 15 v. o. lies: „Avidität“ statt „Acidität“.
- 17, - 1676, - 16 v. o. in der Gleichung lies: „ SO “ statt „ SO_2 “.
- 17, - 1676, - 20 v. o. lies die Gleichung: „ $K_2 Cr_2 O_7 + 2 HCl = 2 KCrO_4 Cl + H_2 O$ “.
- No. 17, Seite 1688, Zeile 15 v. o. lies: „Salpetersäure“ statt „Schwefelsäure“.
- 17, - 1690, - 12 v. o. lies: „Salpetersäure“ statt „Salpeter“.
- 17, - 1690, - 10 v. u. lies: „4^b, 5 nach rechts“ statt „4^b, 5“.
- 17, - 1691, - 5 v. o. lies: „Benzaamid“ statt „Benzamin“.
- 17, - 1691, - 11 v. u. lies: „Uebersicht“ statt „Ueberschrift“.
- 18, - 1802, - 16 v. o. lies: „5 Pfd.“ statt „540 Kilo“.
- 18, - 1802, - 18 v. u. lies: „eingerammter“ statt „eingerammten“.
- 18, - 1810, - 19 v. o. lies: „ $2CH_4$ “ statt „ CH_4 “.
- 18, - 1810, - 8 u. 8 v. u. lies: „M. Saytzeff“ statt „H. Saytzeff“.
- 18, - 1810, - 2 v. u. lies: „Einwirkung“ statt „Entwicklung“.

Berichtigungen zu Jahrgang IX.

- No. 19, Seite 1859, Zeile 2 unter dem Strich lies: „ $a = \frac{1}{2}$ “ statt „ $a = \frac{1}{3}$ “.
- 19, - 1857, - 3 v. o. lies: „Azobenzol in alkoholhaltigem Aether“ statt
„Azobenzol in Aether“.
- 19, - 1937, - 11 v. u. lies: „diesem“ statt „diversen“.

