

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1879 . Juli-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1879

1/21



Heinrich Buff

geb. Mai 23, 1807, gest. December 21, 1878.

CPmg

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZWÖLFTER JAHRGANG.

BERLIN
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. CARLSTRASSE 11.
1879.

BERICHTE



DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZWÖLFTER JAHRGANG.

JULI-DECEMBER.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1879.

Sitzung vom 14. Juli 1879.

Vorsitzender: Hr. Ferd. Tiemann, Schriftführer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Römer aus Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

G. F. Bihn, Director der Greenwich Chemical Works in Philadelphia 140 South Delaware avenue;

Joh. Walter, Genf, Univ.-Laborat.;

F. Rübel, } Elberfeld, p. Adr.: Frdr. Bayer und Co.;

E. Frank, }

Bruno Freitag, } stud. chem., Leipzig, Chem. Univ.-

Oscar Neubert, }

Richard Richter, }

Aug. Schaffenberg, }

Laborat.;

Jakob v. Salis, cand. chem., Mühlhausen i. E.;

Dr. Paul Radenhausen, Assist. am Univ.-Laborat. Bern;

David A. Mac Houl, stud. chem., p. Adr.: H. Lange, Lottumstr. 17, I;

Otto Kromberg, stud. chem., Barmen, Albertstr. 19;

Robert Zimmermann, Fluntern-Zürich, Zürichbergstr. 28;

C. A. Rüggeberg, Neheim a. Ruhr;

Aug. Fuchs, Fabrikbesitzer, Crefeld.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Miss Helena Stallo [care of J. B. Stallo), Cincinnati (durch J. W. Clarke und H. Wichelhaus)

und die Herren:

- Carl Meyer, Dr. phil., Kiel, Kronshagener Weg 3 (durch A. Emmerling und C. Liebermann);
- Dr. Rolof Jürgensen, Heidelberg, Univ.-Laborat. (durch A. Bernthen und P. Treadwell);
- Wilh. Roser, stud. chem., Marburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);
- Rudolf Leukhart, Leipzig, Univ.-Laborat. (durch H. Ost und A. Weddige);
- Dr. Rud. Emmerich, Assist. a. d. medic. Poliklinik, }
 Heinr. Riemerschmidt, } stud. chem., } Laborat. d. kgl. Akademie der
 H. Zarniko, } } Wissenschaften
 Ludw. Roser, } Assistent, } (durch E. Fischer
 Clemens Zimmermann, } } u. C. Wurster);
- Alexander Ulich, Assist. a. technol. Institut in St. Petersburg (durch F. Beilstein und A. Kurbatow);
- L. Gleichmann, } stud. chem., Braunschweig, chem.-
 C. Brink, } techn. Laborat. (durch M. Müller
 L. Schulze, } und F. Salomon);
- F. J. M. Page, B. Sc. Assist. a. physiol. Laborat. University College, London (durch K. Hodgkinson und A. Greenaway);
- Carl Feuerlein, Chem. Institut, } Halle a. S. (durch
 Emil Löwenhardt, Weidenplan 4, } R. Sachtleben und
 E. Schmidt);
- Emil Diekhoff, Groner Str., } Göttingen (durch H. Hübner
 Max Bielefeldt, Pauliner Str., } und P. Jannasch);
- Gustav Ebert, Srassburg i. E. (durch R. Fittig und G. Schultz);
- Joseph Fletcher, Dublin, 51—54 Watling Street (durch E. Baumann und F. Tiemann);
- Max Landsberg, stud. chem., } Königsberg i. Pr.
 Univ.-Laborat. } (durch W. Lossen
 Felix Weger, stud. chem., Stein- } und R. Blochmann);
 damm 61
- Dr. Emil Wohlwill, Hamburg, Rotherbaum (durch A. Francke und F. Tiemann);
- Adolf Jenny, Chemiker und Colorist in Ennenda [Glarus, Schweiz] (durch R. Gnehm und C. Tuchs Schmidt);
- William Ashwell Shenstone, the Grammar School, Exeter } (durch
 John Granville Grenfell, Clifton College, } A. Tilden
 Bristol } und E. Armstrong);

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- Prochazka, Geo. A. and H. Endemann. Notes upon Chicle. Sep. Abdr. (V.)
 Jorgensen, S. M. Om en ny række Chromammoniakforbindelser. Kjobenhavn
 1879. (V.)
 Tatarinoff, Paul. Ueber die Bedeutung des Glutins als Nahrung stoff. Zürich
 1879.
 de Mollins, Jean. Deux appareils pour le lavage intermittent des précipités.
 Note sur un nouveau mode de génération de l'ammoniaque. Sep. Abdr. (V.)
 — — Un nouvel appareil à filtration rapide. Modification apportée à l'appareil
 de Mohr, pour le dosage de l'ammoniaque. Sep. Abdr. (V.)
 American Chemical Journal edited by Ira Remsen. Vol. I. Nos. 2 et 3.
 June 1879.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Der Vorsitzende:
 Ferd. Tiemann.

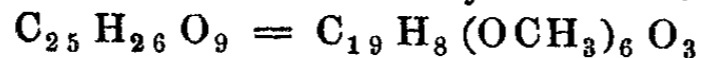
Mittheilungen.

341. A. W. Hofmann: Ueber die Methylpyrogallussäure und über die Bildung des Pittakalls.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCCIV; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft mehrere Arbeiten über die dreisäurigen Phenole des Buchenholztheers vorgelegt¹⁾, durch welche nachgewiesen wurde, dass die beiden von Reichenbach im Laufe seiner bewundernswerthen Untersuchungen entdeckten Körper, das Cedriret und das Pittakall, aus dem secundären Methyläther der Pyrogallussäure entstehen. Was die Bildung des Cedrirets anlangt, so habe ich dem früher Mitgetheilten nichts Neues hinzuzufügen, wohl aber bin ich bei einer weiteren Verfolgung der Arbeit hinsichtlich der Bildung des Pittakalls auf Thatsachen gestossen, welche ich mich beeile der Gesellschaft mitzutheilen.

Die Analyse der in dem Pittakall enthaltenen Säure sowohl als die Umwandlung derselben unter dem Einflusse des Ammoniaks in eine dem Rosanilin entsprechende Base hatten mich dazu geführt, diesen Körper als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure



aufzufassen — eine Auffassung, der sich auch die von Hrn. Liebermann²⁾ über diesen von ihm Eupitton genannten Körper veröffentlichten Beobachtungen anschmiegen — und ihre Bildung aus dem Dimethylpyrogallussäureäther durch die Gleichung



auszudrücken, wobei angenommen wurde, dass die Kohlensäure von

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 329 u. 1455.

²⁾ Liebermann, diese Berichte IX, 334.

dem zur Oxydation angewendeten Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 , geliefert werde.

Der Dimethyläther, welcher für die Versuche angewendet wurde, stammte, wie ich in meiner Abhandlung besonders angegeben habe, aus dem Buchenholztheeröl, und zwar war es in der Regel der noch flüssige, nur durch fractionirte Destillation gereinigte, wie ebenfalls betont wurde; in einzelnen Fällen wurde jedoch auch krystallisirte Substanz, von der mir damals noch sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, verwerthet.

Zweifel, dass die oben gegebene Gleichung wirklich die Bildung der Säure des Pittakalls ausdrücke, wurden zuerst durch die Beobachtung geweckt, dass der krystallisirte Dimethyläther weit geringere Mengen der Säure lieferte als das noch flüssige Product. In der That verminderte sich auch aus ersterem die Ausbeute mit jeder weiteren Reinigung durch Krystallisation, und es wurde endlich ein Dimethyläther gewonnen, welcher keine Pittakallsäure mehr lieferte. Die Vermuthung lag nahe, dass ein isomerer, flüssiger Dimethyläther die Quelle der Pittakall- oder Eupittonsäure sein möge, und für diese Vermuthung sprachen bis zu einem gewissen Grade die bei der künstlichen Darstellung des Aethyläthers gemachten Beobachtungen, welche in der That auf die Existenz zweier isomerer Diäthyläther, eines starren und eines flüssigen, hinviesen.

Um diese Frage aufzuklären, wurde die Bereitung des Dimethyläthers, den ich aus der Pyrogallussäure bisher nur in eben ausreichender Menge dargestellt hatte, um seine Umwandlung in Cedrret nachzuweisen, in grösserem Maassstabe in Angriff genommen. Ich will die bei dieser Gelegenheit gewonnenen Erfahrungen später ausführlich mittheilen; hier sei nur bemerkt, dass es in der That zwei Dimethyläther, einen starren und einen flüssigen, giebt, allein weder der eine noch der andere dieser künstlich dargestellten Aether lieferte bei der Oxydation auch nur die kleinste Menge Säure.

Es musste also in dem aus dem Buchenholz gewonnenen, noch nicht vollständig gereinigten Aether noch ein zweiter Körper vorhanden sein, dessen Mitwirkung bei der Eupittonsäurebildung nicht entbehrt werden konnte. Einen weiteren Fingerzeig gab die Beobachtung, dass sich die Alkalisalze des aus dem Buchenholztheeröl gewonnenen Aethers an der Luft, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, blau färbten, und dass es auf diese Weise gelang, ohne Mitwirkung eines kohlenstoffhaltigen Oxydationsmittels, wie des Sesquichlorkohlenstoffs, Eupittonsäure zu erzeugen.

Dieser zweite in dem Buchenholztheeröl vorhandene Körper musste offenbar dem Dimethyläther der Pyrogallussäure in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung sehr nahe stehen, und es wird nicht auffallen, dass sich mir alsbald die Erinnerung an

die ersten Beobachtungen aufdrängte, welche mich vor nahezu sieben-zehn Jahren zur Erkenntniss der Bildung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin geführt haben. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass in dem Buchenholztheeröl neben dem Pyrogallussäuredimethyläther und dem Dimethyläther der Propylpyrogallussäure auch der Dimethyläther einer der zwischen beiden Säuren gelegenen homologen Säuren, einer Homopyrogallussäure oder Methylpyrogallussäure, auftrate, und dass die Eupittonsäure aus den beiden Homologen in ähnlicher Weise gebildet werde, wie das Rosanilin aus den benachbarten Amininen.

Die experimentale Bethätigung dieser Ansicht konnte nur durch eine erneute Untersuchung der mit den Alkalien verbindbaren hochsiedenden Antheile des Buchenholztheers in möglichst grossem Maassstabe geliefert werden.

Da eine nur einigermaassen vollständige Trennung der in diesem Gemische vorkommenden Körper, in welchem ich ausser dem Dimethyläther der Pyrogallussäure auch bereits den entsprechenden Aether einer Propylpyrogallussäure nachgewiesen habe, auf dem Wege der fractionirten Destillation nicht ausführbar ist, so suchte ich dieses Ziel durch Umwandlung der Oele in starre Verbindungen und fractionirte Krystallisation derselben zu erreichen. Zu dem Ende wurde mir von Hrn. Adolf Grätzel in Hannover, welcher in unermüdlicher Ausdauer die technische Verwerthung der Destillationsproducte des Buchenholzes nach allen Richtungen hin verfolgt, mit dankenswerthester Bereitwilligkeit eine erhebliche Menge hoch siedender, mit Alkalien verbindbarer Producte zur Verfügung gestellt, aus welchen nach Abscheidung kleiner in denselben noch vorhandener Mengen neutraler Oele und nach mehrfachen Destillationen eine zwischen 255—270° siedende Fraction abgeschieden wurde. Das so gewonnene Oel wurde von Benzoylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter und schneller beim Erhitzen, angegriffen und in ein Gemenge von gut krystallisirenden Benzoylverbindungen verwandelt.

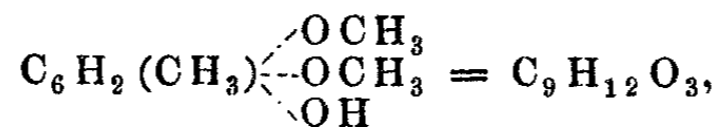
Dieses Krystallgemenge enthielt die Benzoylverbindungen des Pyrogallussäuredimethyläthers (Schmp. 118°) und des entsprechenden Aethers der Propylpyrogallussäure (Schmp. 91°), aber es waren gleichzeitig noch verschiedene andere Substanzen vorhanden, so dass sich einer Spaltung desselben in seine Bestandtheile durch wiederholte Krystallisation fast unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellten. Diese homologen Verbindungen zeigen in der That eine so ausserordentlich ähnliche Löslichkeit, sowohl in Aethylalkohol als auch in Methylalkohol, dass, wenn man die siedend gesättigte Lösung der Mischung erkalten lässt, die ausgeschiedenen Krystalle nahezu dieselbe Zusammensetzung haben wie die ursprünglich aufgelösten. Nur indem man die in der noch ziemlich warmen Flüssigkeit abgesetzten Krystalle entfernte und so einen ersten und alsdann beim Erkalten einen zweiten Anschuss

erhielt, gelang es, langsam und durch häufig wiederholte derartige partielle Krystallisationen Körper von einigermaßen constantem Schmelzpunkte zu gewinnen. Bei diesen Operationen zeigte es sich nun bald, dass ausser den benzoylirten Dimethyläthern der Pyrogallussäure und Propylpyrogallussäure noch andere Körper in dem Gemenge enthalten waren, deren Schmelzpunkte höher liegen als diejenigen der beiden genannten Verbindungen. In der That konnte allmählich eine Benzoylverbindung von dem nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkte 118—119° gewonnen werden, welche, dieser physikalischen Eigenschaft nach zu urtheilen, als ein chemisches Individuum aufgefasst werden durfte.

Methylpyrogallussäure-Dimethyläther.

Zerlegt man diese Benzoylverbindung mit alkoholischem Alkali, so wird nach dem Verdampfen des Alkohols eine wässrige Lösung erhalten, aus welcher sich durch Säuren Benzoësäure und ein ölarziger Körper von starkem Buchenholztheergeruch ausscheiden. Entfernt man durch Schütteln mit Natriumcarbonat die Benzoësäure, so bleibt ein Oel zurück, welches sich aber keineswegs, wie man erwartet hatte, als eine einheitliche Substanz erwies. Nach der Entfernung des Wassers siedete dieses Oel zwischen 260 und 270°. Nach dreimaligem Fractioniren hatte sich eine mittlere Fraction angesammelt, welche allmählich krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, die kleine Menge anhaftender Flüssigkeit durch die Pumpe und schliesslich durch Pressen zwischen Fliesspapier vollständig entfernt. Von Neuem der Destillation unterworfen, zeigte dieser Körper den constanten Siedepunkt 265° und den constanten Schmelzpunkt 36°. Die Substanz hat auf den ersten Blick viel Aehnlichkeit mit dem Dimethyläther der Pyrogallussäure, von welchem sie sich aber alsbald durch ihre geringere Neigung, in gut ausgebildeten Krystallen anzuschliessen, und durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln unterscheidet. Von diesen wird sie zwar lebhaft angegriffen, aber ohne dabei in das Cedriret überzugehen, welches mit solcher Leichtigkeit aus dem Dimethyläther der Pyrogallussäure entsteht. Statt Cedriret liefert sie in kleinen Mengen einen cedriretartigen Körper, welcher sich mit concentrirter Schwefelsäure gleichfalls kornblumenblau färbt, aber viel löslicher ist als das Cedriret *par excellence*, und in erheblicher Menge als Endproduct der Reaction das gelbe Chinon, welches sich auch aus der Propylpyrogallussäure erzeugt.

Die Analyse der frisch dargestellten Substanz lieferte Zahlen, welche unzweideutig auf die eines Homologons des Pyrogallussäuredimethyläthers und mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den gesuchten Dimethyläther einer Methylpyrogallussäure,

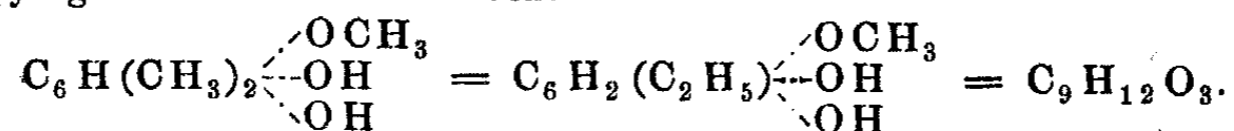


hinweisen, dessen berechnete Werthe ich den gefundenen Zahlen gegenüberstelle:

	Theorie		Versuch		
C ₉	108	64.28	64.44	64.02	64.45
H ₁₂	12	7.14	7.10	7.37	7.28
O ₃	48	28.58	—	—	—
	168	100.00.			

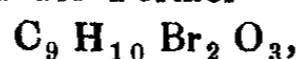
Diese Formel fand eine willkommene Bestätigung in der Bestimmung des Gasvolumengewichts. Dieses wurde in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Anilins zu 84.55 gefunden; das theoretische Gasvolumgewicht ist $\frac{168}{2} = 84$.

Die angeführte Formel konnte übrigens auch noch einer anderen Substanz entsprechen. Wenn die Löslichkeit des Aethers in verdünnten Alkalien und die Bildung schöner, weisser, krystallinischer Salze mit den Alkalien auf die Gegenwart von Hydroxylgruppen in der Verbindung hinwies, so musste es doch zweifelhaft bleiben, ob hier wirklich der Dimethyläther einer Methylpyrogallussäure vorlag, denn man konnte es möglicherweise auch, obwohl minder wahrscheinlich, mit dem Monomethyläther einer Dimethyl- oder gar einer Aethylpyrogallussäure zu thun haben:



Die erste der genannten Formeln erschien alsbald durch das Studium der Einwirkung des Broms auf den Aether ausgeschlossen. Wird derselbe in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom im Ueberschusse behandelt, so entwickeln sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure, und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein krystallinischer Körper zurück, den man nur ein- bis zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um ihn rein zu erhalten. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in schönen Nadeln anschliessenden Substanz liegt bei 126°.

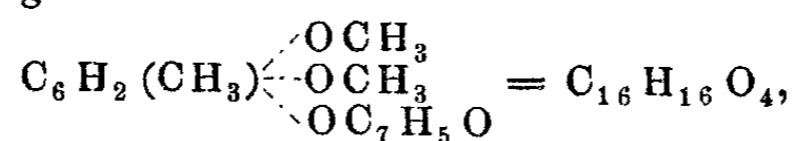
Die Analyse führte zu der Formel



welche 49.07 pCt. Brom verlangt; gefunden wurden 48.94 pCt.

Allein der Körper konnte auch nicht nach der zweiten der oben gegebenen Formeln zusammengesetzt sein. Mit Benzoylchlorid behandelt, geht er in eine gut charakterisirte, keine Hydroxylgruppen mehr enthaltende Benzoylverbindung über, welche, einige Male aus Alkohol

umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 118° zeigt. Sie stellt offenbar die bereits oben erwähnte Substanz, aus welcher der Aether gewonnen worden war, im reinen Zustande dar und besitzt die Zusammensetzung



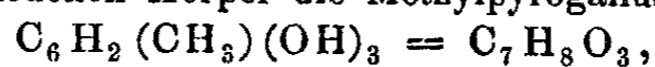
wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

	Theorie		Versuch	
	C_{16}	192	70.59	70.75
H_{16}	16	5.88	6.06	6.44
O_4	64	23.53	—	—
	272	100.00.		

Methylpyrogallussäure.

Um indessen die Natur des Aethers endgültig festzustellen, schien es geboten, die in demselben enthaltene Säure abzuscheiden. Dies musste auf demselben Wege gelingen, auf welchem die Pyrogallussäure aus dem im Buchenholztheeröle vorkommenden Dimethyläther abgeschieden worden war. In der That entwickelten sich denn auch, als der bei 36° schmelzende Aether mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre einige Stunden bei einer Temperatur von $150-160^{\circ}$ digerirt worden war, beim Oeffnen der Röhre Ströme von Chlormethyl, und der rückständigen sauren Flüssigkeit wurde durch Behandlung mit Aether eine krystallinische, in Wasser lösliche Substanz entzogen, welche in ihrem Verhalten mit der Pyrogallussäure die grösste Aehnlichkeit zeigt. Man reinigt sie am besten durch Krystallisation aus Benzol, in welchem sie ebenso schwer löslich ist wie die Pyrogallussäure. Diese Substanz schmilzt bei 129° und sublimirt bei höherer Temperatur in kleinen Nadeln, genau wie die Pyrogallussäure. In Berührung mit Alkali bräunt sie sich rasch. Mit Eisenvitriol liefert die wässrige Lösung dieselbe bläuliche Reaction wie die Pyrogallussäure.

Die Analyse erwies alsbald unzweifelhaft, dass in dem aus dem Aether ausgeschiedenen Körper die Methylpyrogallussäure,

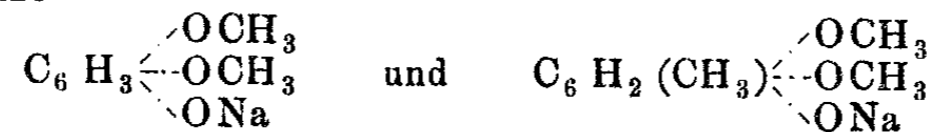


vorlag; es wurden nämlich folgende Zahlen erhalten, welche ich mit den berechneten Werthen nebeneinander stelle:

	Theorie		Versuch		
	C_7	84	60.00	60.60	60.34
H_8	8	5.71	5.81	6.26	6.26
O_3	48	34.29	—	—	—
	140	100.00.			

Oxydation der Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure.

Ich war begreiflich nicht wenig begierig zu erfahren, ob sich die Hypothese, unter deren Einfluss der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther in dem Buchenholztheeröl gesucht und gefunden worden war, bethätigen werde. Der Versuch hat in dieser Beziehung keinen Zweifel gelassen. Bringt man den Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure mit kleinen Mengen pulverförmigen Natriumhydroxyds zusammen, so gelingt es bei gelindem Erwärmen, die beiden Salze



als krystallinische, nahezu farblose Massen zu erhalten.

Erwärmt man nun diese beiden Salzmassen, eine jede für sich, unter Zusatz einer weiteren kleinen Menge von Natriumhydroxyd eine halbe Stunde lang auf eine Temperatur von 200 bis 220° — der Versuch wird am besten in Probirröhren angestellt, die man im Oelbade erhitzt — so werden dieselben nur ganz wenig gebräunt, und wenn man sie nach dem Erkalten in Wasser löst, so erscheinen die Lösungen nahezu farblos, oder wenn die Temperatur etwas länger angedauert hat oder höher gestiegen ist, von schwacher, unbestimmter Farbe. Versetzt man die Lösungen mit concentrirter Salzsäure, so verschwindet die Farbe nahezu vollständig, während ein geringer, flockiger Niederschlag erscheint. Bereitet man sich aber nunmehr eine Mischung der beiden Salzmassen, und erhitzt dieselbe in ganz ähnlicher Weise mit einem kleinen Ueberschusse von Natriumhydroxyd, so nimmt die Mischung schon nach kurzer Zeit eine entschieden blaue Farbe, des Oefteren mit kupferrothem Reflexe, an. Lässt man sie erkalten und giesst Wasser auf, so löst sich die Masse mit tief indigoblauer Farbe, welche auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure in ein prachtvolles Carmoisin übergeht. Man kann nicht zweifeln, dass sich durch das Zusammentreten der beiden Aether der Farbstoff bildet, welchen ein jeder von beiden Aethern für sich zu erzeugen nicht im Stande ist.

Der Versuch lässt sich auch, und noch zweckmässiger, so anstellen, dass man einen jeden der Aether für sich in Alkohol löst und alsdann die abgewogene Menge Natriumhydroxyd zusetzt, um die Salze zu bilden. Die beiden Salze, welche sich trocken ohne wesentliche Veränderung aufbewahren lassen, brauchen alsdann nur noch — am besten in dem Verhältnisse von 2 Mol. Pyrogallussäureäther zu 1 Mol. des homologen Aethers — gemischt und unter Zusatz von etwa einem Viertheile der in der Mischung bereits enthaltenen Menge Natriumhydroxyd im Oelbade erhitzt zu werden, um den Farbstoff hervorzu bringen.

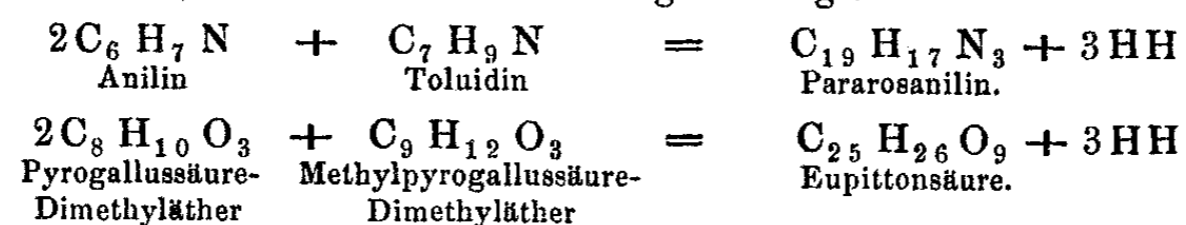
Will man das Pittakall aus den beiden Aethern in etwas grösserer Menge darstellen, so erhitzt man am zweckmässigsten die eben beschriebene Mischung in einem offenen Silbertiegel, welcher in einem Oelbade steht. Sie nimmt bald eine grünliche Farbe an, welche allmählich in Blau übergeht. Man kann die Blaubildung wesentlich beschleunigen, wenn man der erhitzten Masse von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzt. Schliesslich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit roth, indem sich gleichzeitig eine braunrothe, harzige Masse ohne Spur von Krystallisation ausscheidet. Dieselbe löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol auf; durch Verdampfen des Alkohols wird sie schwerer löslich, indem sie sich allmählich in ein schwach krystallinisches, hellrothes Pulver verwandelt. Löst man dieses in siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Aether, so scheiden sich aus der anfangs klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit schöne Krystalle der reinen Säure aus.

Man kann auch die mit Salzsäure versetzte Lösung des blauen Productes mit Aether behandeln, welcher nicht unerhebliche Mengen von der Zersetzung entgangenem Dimethyläther auflöst, und nach dem Abheben des Aethers die wässrige Flüssigkeit, in welcher braune Flocken suspendirt sind, mit siedendem Benzol ausschütteln. Die gelbe Benzollösung liefert nach dem Verdampfen einen gelben Rückstand von Eupittonsäure, welche nach der Behandlung mit Alkohol in der Regel schon hinreichend rein ist.

Die Ausbeute an Pittakallsäure, welche die beschriebenen Verfahrungsweisen liefern, ist im günstigsten Falle eine geringe. In einzelnen Operationen wurden bis zu 10 pCt. der angewendeten Mischung der beiden Aether gewonnen. Neben nicht unerheblichen Mengen unangegriffener Aether, welche man wiedererhält, werden stets braune und braunviolette Nebenproducte in beträchtlicher Quantität gebildet. Man wird in dem ganzen Verlauf des Oxydationsprocesses an die zahlreichen secundären Reactionsproducte der Rosanilinfabrikation erinnert. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man sich mehrfach bemüht hat, die Oxydation in anderer Weise zu leiten; Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid, Arsensäure sind nach einander versucht worden, ohne dass ein nennenswerther Erfolg erzielt worden wäre; mischt man dem Natriumhydroxyd etwas Bariumhyperoxyd bei, so erscheint die blaue Farbe etwas schneller, aber die Ausbeute wird nicht vermehrt; der schon früher erwähnte Sesquichlorkohlenstoff hat in dieser Beziehung immer noch die besten Resultate ergeben. Die Klippe, an welcher alle Versuche, kräftigere Reactionsmittel in Anwendung zu bringen, scheitern, ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Pyrogallussäure-Dimethyläther in Cedriret übergeht.

Dass der aus den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure gewonnene Körper wirklich die mit den Namen Eupittonsäure oder Pittakallsäure bezeichnete Verbindung ist, konnte angesichts der höchst charakteristischen Eigenschaften, welche diese Säure besitzt, nicht bezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde die aus den beiden Dimethyläthern gewonnene Säure mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre einer Temperatur von 160° — 170° ausgesetzt; es bildete sich in nahezu theoretischer Menge das schon früher beobachtete, in schönen, fast farblosen Krystallen sich auscheidende, rosanilinartige Triamin, welches sich in Essigsäure mit kornblumenblauer Farbe auflöst.

Durch die beschriebenen Versuche glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass Reichenbach's Pittakall in der That seine Entstehung einer Reaction verdankt, welche dem Bildungsprocesse des Rosanilins und zumal des Pararosanilins vollkommen analog ist. An der Bildung der Eupittonsäure wie der des Rosanilins betheiligen sich zwei benachbarte Homologe, und zwar werden in beiden Fällen drei Molecule der Componenten unter Ausscheidung von drei Moleculen Wasserstoff zu der neuen Verbindung vereinigt:



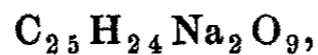
Man begreift nunmehr auch, wie in den früheren Versuchen aus einem noch nicht völlig gereinigten Pyrogallussäuremethyläther der Farbstoff erhalten werden konnte. Die Gegenwart von 5 pCt. Methylpyrogallussäureäther in dem Aether der Pyrogallussäure lässt sich durch die Elementaranalyse nicht mehr erkennen.

Noch war es von Interesse festzustellen, ob der Sauerstoff, welcher die Oxydation des Wasserstoffs bedingt, von dem Natriumhydroxyd oder von der Luft geliefert werde. Für die erstere Annahme ist in der That die Temperatur, bei welcher sich der Process vollzieht, kaum hoch genug. Aber es lässt sich auch durch directe Versuche nachweisen, dass es der freie Sauerstoff ist, welcher die Blaubildung vermittelt. Bringt man eine concentrirte Lösung der beiden Dimethyläther in Natronlauge in einer Röhre über Quecksilber mit einem abgemessenen Volum Sauerstoff in Berührung, so sieht man das Gas in dem Maasse verschwinden, in welchem die Blaubildung fortschreitet. Andererseits beobachtet man, dass eine Mischung der beiden Dimethyläther mit Natriumhydroxyd in einer geschlossenen Glasröhre, aus der man durch Eingiessen von Aether und Verdampfen desselben die Luft thunlichst ausgetrieben hat, bei stundenlangem Erhitzen im Oelbade nur äusserst minimale Mengen von Pittakall liefert. Das

Wasser, in welchem man nach dem Oeffnen der Röhre das Product auflöst, färbt sich allerdings auch blau, aber in ausserordentlich viel geringerem Grade, als das Wasser, mit welchem man die gleichzeitig in offener Röhre derselben Temperatur ausgesetzte Mischung behandelt. Ein Theil der blauen Salze bildenden Substanz wird offenbar aus der bei Abschluss der Luft erhitzten Mischung erst während der Auslaugung nach erfolgtem Luftzutritt erzeugt.

Obwohl die im Vorstehenden beschriebene Arbeit zunächst den Zweck verfolgte, die Bildungsweise der Eupittonsäure festzustellen, so sind doch im Verlaufe derselben einige weitere Beobachtungen über diesen Körper gemacht worden, welche hier Platz finden mögen.

Salze der Eupittonsäure waren bisher nicht analysirt worden. In meiner früheren Abhandlung¹⁾ über diese Säure ist bereits eines schön krystallisirenden Natriumsalzes gedacht worden, welches ich aber nur einmal erhalten hatte. Das Salz lässt sich aber, wie ich jetzt gefunden habe, leicht gewinnen, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natriumhydrat versetzt. Alsbald geht die tief orangegelbe Lösung der Säure in prachtvolles Blau über, indem gleichzeitig ein flockiger, blauer Niederschlag entsteht. Unter dem Mikroskop zeigte dieser Niederschlag, frisch gefällt, keine Andeutung von Krystallisation; lässt man ihn aber 24 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung, so hat er sich in ein Hanfwerk kleiner, prismatischer Krystalle verwandelt, welche das Licht grün reflectiren. Man glaubt die Krystalle von Jodgrün vor sich zu haben. In Wasser löst sich das Natrium Salz auf, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel



welche 8.94 pCt. Natrium verlangt. Bei der Bestimmung des Metalles in der Form von Natriumsulfat wurden 8.45 und 8.59 pCt. Natrium gefunden. Hiernach würden in dem Molecule der Säure 2 Hydroxylgruppen anzunehmen sein. Eine ähnliche Annahme machen auch die HH. Caro und Gräbe für die Rosolsäure, obwohl diese Säure keine leichtfassbaren Salze zu bilden scheint.

Das Kaliumsalz gleicht dem Natrium Salz; es wird auf ähnliche Weise dargestellt, zeigt aber geringere Neigung zum Krystallisiren.

Dasselbe gilt von dem Ammoniumsalz. Es ist Anfangs ein ganz amorpher Niederschlag, welcher aber allmählich krystallinisch wird. Nach Verlauf einiger Zeit ist eine Gallerte entstanden, welche in dünne, verfilzte Nadeln übergeht. Das Ammoniumsalz ist eine sehr ephemere Verbindung. Erhitzt man die tiefblaue Lösung des Salzes in Wasser zum Sieden, so färbt sie sich unter Ammoniakverlust nach einigen Augenblicken smaragdgrün. Noch länger erhitzt, wird die Flüssigkeit

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 1459.

grünlich braun und setzt beim Erkalten schöne Krystalle der Säure ab. Man erhält die Säure auf diese Weise ganz besonders schön krystallisirt.

Ich habe auch das Bariumsalz dargestellt; wird es durch Vermischen von einer Alkohollösung der Säure mit Barytlösung gewonnen, so erfolgt der Uebergang des gelatinösen Niederschlags in den krystallinischen Zustand nur äusserst langsam. Man kann aber das Salz augenblicklich in schönen Nadeln erhalten, wenn man in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung die krystallisirte Säure einträgt.

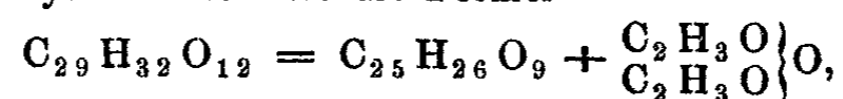
Auf ganz ähnliche Weise lässt sich das Strontium- und Calciumsalz krystallisirt erhalten. Auch das Kupfer-, Nickel- und Cobaltsalz liefern hübsche, schwerlösliche, dunkelblaue Krystallnadeln; sie entstehen, wenn man ein Salz der genannten Metalle mit Ammoniak versetzt und Eupittonsäurekrystalle einträgt. Das Bleisalz bildet helle, röthliche Nadeln, zu deren Darstellung man sich am besten der mit Ammoniak versetzten Lösung von Bleiacetat bedient. Das Zinksalz in ähnlicher Weise erhalten, bildet einen nur schwach krystallinischen Niederschlag. Ein Silbersalz hat sich auf Zusatz von Säurekrystallen zu ammoniakalischem Silbernitrat nicht erhalten lassen.

Jedem, der sich mit diesen Salzen beschäftigt, muss der bemerkenswerthe Umschlag von Orange in Blau auffallen, welchen die Lösungen der Säure bei Berührung mit Alkalien zeigen. Trocknet man einen Anschuss von Eupittonsäurekrystallen auf einem ausgebreiteten Filter an der Luft, so bläut sich das gelbe Papier durch den Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft, und nach Verlauf einiger Stunden liegen die trockenen, orangegelben Krystalle auf einem Papier von tief violetter Farbe. Der Gedanke lag nahe, diese auffallende Farbenveränderung für den Nachweis alkalischer Substanzen zu verwenden. Fliesspapier, mit einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure getränkt, nimmt beim Trocknen eine unbestimmte Chamoisfarbe an. Wird ein solches Papier mit einem fixen Alkali oder mit Ammoniak in Berührung gebracht, so färbt es sich in ganz überraschender Weise tief violett. 1 Th. Ammoniak in 40000 bis 50000 Th. Wasser, welches weder auf Curcuma noch rothes Lackmuspapier reagirt, wird von diesem Papier noch deutlich angezeigt; ebenso die minimale Menge von Magnesia, welche sich im Wasser löst. Auch die alkalische Reaction des Speichels lässt sich mit Hülfe desselben noch deutlich nachweisen. Das Eupittonsäurepapier hat aber einen capitalen Fehler; es erleidet nämlich sowohl durch Alkalien als durch Säuren nahezu dieselbe Farbenveränderung. Schon früher ist auf die Löslichkeit der Eupittonsäure in Säuren, welche dabei eine carmoisinrothe Färbung annehmen, hingewiesen worden. Indess erscheint die violette Farbe nur durch die Einwirkung von concentrirten Säuren, verdünnte Säuren lassen das Papier unverändert.

Noch mögen hier einige Versuche angeführt werden, welche in der Absicht angestellt wurden, weitere Aehnlichkeiten der Eupit-

tonsäure mit der Rosolsäure aufzufinden. Eine fassbare Hydroverbindung habe ich bisher nicht erhalten können, ebenso wenig die für die Rosolsäure sehr charakteristische Verbindung mit dem primären Natriumsalz der schwefligen Säure. Dagegen gelingt es leicht, eine schöne Acetverbindung zu erzeugen. Erhitzt man eine Lösung der Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau, wohl aber geseht dieselbe zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche man durch Waschen zunächst mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser reinigt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, oft wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, welche nicht ohne Zersetzung schmelzen. Neben den Krystallen entsteht aber immer eine gelbe, amorphe Substanz, welche, obwohl weit löslicher in Alkohol als die Krystalle, die Reindarstellung der letzteren gleichwohl erheblich erschwert. Erhitzt man die Lösung der Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkt der letzteren, so bildet sich fast ausschliesslich der amorphe Körper. Mit wässerigem Ammoniak, ebenso mit den Lösungen der fixen Alkalien in Wasser lassen sich die gelben Krystalle in der Kälte ohne Zersetzung in Berührung bringen. In alkoholischer Lösung erscheint langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen die blaue Farbe des Pittakalls. Auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung bereits in der Kälte.

Die Analysen deuten auf die Formel



obwohl stets etwas zuviel Kohlenstoff gefunden wurde, vielleicht weil den Krystallen noch eine kleine Menge der amorphen Substanz anhing.

Es scheint hier eine ähnliche Anlagerung des Acetanhydrids stattgefunden zu haben, wie bei der Rosolsäure. Auffallend bleibt es aber doch, dass die in diesem Falle noch vorhandenen Hydroxylgruppen den Alkalien gegenüber, in denen die Acetverbindung ganz und gar unlöslich ist, nicht zur Geltung kommen.

Im Laufe der dargelegten Versuche ist auch das durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Säure des Pittakalls entstehende Triamin mehrfach wieder dargestellt worden. Ueberraschend ist die Leichtigkeit, mit welcher dieser Uebergang stattfindet, und die Ausbeute an Base, welche man erhält. Bei einem quantitativen Versuche lieferte 1 g reiner Säure 0.9 g des Triamins, der Theorie nach hätten 1.03 g erhalten werden sollen. Die Lösungen der Base in Säuren sind rein blau, ohne irgend einen Stich in's Violette. Hr. Dr. Martius hat die Güte gehabt, einige Färbeversuche mit dem Triamin anzustellen. Wolle nimmt den Farbstoff direct nur ungern auf, die geschwefelte Wolle dagegen mit grosser Leichtigkeit. Zu dem Ende wird

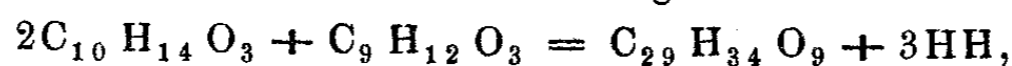
der Farbstoff in Salzsäure gelöst und während des Färbens der Flotte etwas Natriumacetat zugesetzt, um die Mineralsäure abzustumpfen. Baumwolle muss, um den Farbstoff aufzunehmen, mit Tannin gebeizt werden. Seide färbt man in weinsaurer Lösung. Die Farbentinten sind sehr rein und, so weit sich nach der kurzen Zeit, welche seit Herstellung der Proben verstrichen ist, beurtheilen lässt, von erheblicher Beständigkeit. Sobald es gelungen sein wird, die Schwierigkeit der Darstellung der Eupittonsäure zu überwinden, könnte man angesichts der leichten Ueberführbarkeit der Säure in das Triamin möglicher Weise an die industrielle Verwerthung des neuen Farbstoffs denken. Wie dem aber auch sein möge, jedenfalls verdient dieser schöne Farbstoff, welcher sich wahrscheinlich auch durch Oxydation der Dimethoxyderivate des Anilins und Toluidins wird darstellen lassen, noch eine nähere Untersuchung.

Oxydation einer Mischung von Pyrogallussäure-Diäthyläther mit Methylpyrogallussäure-Dimethyläther.

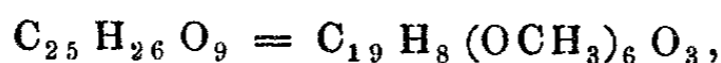
Der Gedanke lag nahe, die im Vorstehenden beschriebenen Versuche im Sinne der in obigem Titel gegebenen Andeutungen zu variiren. Ich hatte noch eine hinreichende Menge des schönen, bei 79° schmelzenden Diäthyläthers aus meiner früheren Untersuchung ¹⁾ zur Verfügung, welche zu dem Versuche verwendet werden konnte. Derselbe wurde in vollkommen analoger Weise angestellt, und das Ergebniss entsprach denn auch in jeder Beziehung der gehegten Erwartung. Die Blaubildung erfolgte womöglich noch schneller und reichlicher. Zur Reindarstellung der Verbindung musste indessen ein etwas verändertes Verfahren eingeschlagen werden. Löst man die durch Erhitzen blau gewordene Masse in Wasser auf und säuert mit Salzsäure an, so nimmt, gerade wie bei der aus den beiden Methylaethern dargestellten, die Flüssigkeit eine violette in Carmoisin spielende Farbe an, indem sich gleichzeitig braune Flocken ausscheiden. Schüttelt man diese Flüssigkeit alsdann mit Aether aus, so gehen nicht nur die unangegriffenen Aether, sondern auch die gebildete Verbindung fast vollständig in Lösung über. Wird nunmehr die tief gefärbte ätherische Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak vermischt, so entfärbt sie sich, indem ein blaugrüner Niederschlag, offenbar die Ammoniakverbindung der neuen Säure, gefällt wird. Man sammelt denselben auf einem Filter und wäscht ihn ein paarmal mit alkoholischem Ammoniak. Mit Wasser gekocht, entlässt diese Verbindung jede Spur von Ammoniak, während der neue Körper in kleinen, schönen, ziegelrothen Prismen zurückbleibt. Diese Substanz ist nicht analysirt worden, allein es lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass sie

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 800.

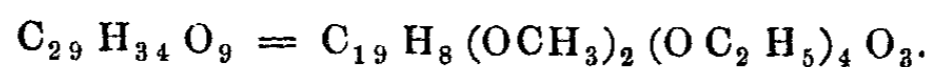
in einer ganz ähnlichen Reaction gebildet worden ist wie die Säure des Pittakalls, nämlich nach der Gleichung:



und dass, wenn sich die letztere als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure,



darstellt, die neue Verbindung als eine zweifach methoxylirte, vierfach äthoxylirte Rosolsäure aufzufassen ist.



Die Eigenschaften der neuen Verbindung stimmen mit denjenigen der früher studirten Körper so nahe überein, dass auf das über diese Gesagte verwiesen werden kann. Eigenthümlich für dieselbe sind indessen die Löslichkeit in Aether, die noch leichtere Zersetzbarkeit der Ammoniakverbindung und endlich die Abneigung, welche der Körper zeigt, aus Alkohol in Krystallen anzuschliessen.

Noch will ich schliesslich erwähnen, dass, wie das nicht anders erwartet werden konnte, die aus der Mischung von Dimethyläther und Diäthyläther entstehende Säure in Gegenwart von Ammoniak mit Leichtigkeit in die entsprechende Farbbase übergeht. Die Säure wurde zu dem Ende in alkoholischem Ammoniak gelöst und die Lösung einige Stunden lang im geschlossenen Rohre einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine lichtbraune übergegangen, allein es hatten sich keine Krystalle abgesetzt, wie sie in dem entsprechenden Versuche mit der Eupittonsäure selbst auftreten. Das gebildete Triamin ist in dem Alkohol gelöst, aus dem es sich auf Zusatz von Wasser oder beim Abdampfen in Gestalt von weisslich grauen, äusserst schwach krystallinischen Flocken ausscheidet. Die Flocken bläuen sich rasch an der Luft, in Essigsäure lösen sie sich mit derselben prachtvollen, rein blauen Farbe, welche die aus der methoxylirten Rosolsäure entstehende Verbindung auszeichnet. Beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt eine durchsichtige Masse zurück, welche im durchfallenden Lichte tief blau, im reflectirten Lichte kupferroth erscheint. Löst man die Base in concentrirter Mineralsäure auf, so hat die Lösung eine tiefbraune Farbe, derjenigen der dreisäurigen Rosanilinsalze entsprechend. Wird aber die Lösung mit Wasser verdünnt, so erscheint alsbald die blaue Farbe der wahrscheinlich einsäurigen Salze. Versetzt man die heisse verdünnte Salzsäurelösung mit Ammoniak, so scheidet sich die Base beim Erkalten aus, aber auch auf diesem Wege, welcher das der Eupittonsäure entsprechende Triamin in so schönen Nadeln liefert, erhält man die neue Verbindung nur in undeutlichen Krystallflocken. Die Substanz ist nicht analysirt worden, allein man wird nicht fehlgehen, wenn man sie, der

Bildungsweise entsprechend, als ein zweifach methoxylirtes, vierfach äthoxylirtes Pararosanilin,

$C_{29}H_{39}N_3O_7 = C_{19}H_{11}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4, N_3, H_2O,$
auffasst.

Wenn man die einfachen in der vorstehenden Abhandlung niedergelegten Ergebnisse überblickt, so ist man vielleicht kaum geneigt, zu glauben, dass ihre Feststellung viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen hat. Dies ist indessen gleichwohl der Fall gewesen, und es ist mir deshalb eine besondere Freude, den HH. Dr. Georg Körner und Franz Mylius für ihre opferbereite Hülfe, ohne welche ich diese Untersuchung gar nicht hätte ausführen können, meinen besten Dank auszusprechen.

342. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des Sulfhydanthantoin durch Barythydrat.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Sulfhydanthantoin mit Natronlauge wird eine Lösung erhalten, die beim Filtriren das Papier deutlich roth färbt, was, wie Hr. Prof. Maly fand, durch den Eisengehalt des Papiers bedingt ist.

Um nun den die eigenthümliche Eisenreaction veranlassenden Körper zu isoliren, galt es zuerst die Menge des zur Zersetzung nothwendigen Alkalis festzustellen, da ein Ueberschuss desselben einen andern Verlauf der Reaction bedingen oder auf die bereits gebildeten Körper wieder zersetzend einwirken könnte.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Titrirungen ausgeführt.

0.387 g reinen Sulfhydanthantoin wurden mit 20 ccm Natronlauge à ccm. = 18.631 mg Na_2O und etwas Wasser durch eine halbe Stunde im Kölbchen gekocht, und das nicht verbrauchte Natron zurücktitrirt, wobei sich ergab, dass 164 mg Na_2O zur Zersetzung nothwendig waren; dies stimmt zu dem Verhältnisse von 1 Molekül Sulfhydanthantoin auf 1 Molekül Na_2O welchem 165 mg entsprechen würden. Ein zweiter Versuch ergab ein übereinstimmendes Resultat:

0.511 g Substanz verbrauchten 271.5 mg Na_2O , berechnet 273 mg.

Da einige weitere Vorversuche zur Annahme berechtigten, dass bei Anwendung von Barythydrat statt ätzender Alkalien sich die entstehenden Körper leichter isoliren lassen würden, so wurde der Hauptversuch mit Barythydrat ausgeführt.

50 g reinen, umkrystallisirten Sulfhydanthantoin wurden mit der dem obigen Verhältnisse entsprechenden Menge Barythydrat (150 g) und etwa 1 Liter Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt. Die anfangs

klare Lösung schied nach Kurzem eine beträchtliche Menge eines weissen Niederschlages aus, der sich als ein organisches Barytsalz erwies und unter dem Mikroskop betrachtet aus kurzen, dicken und sternförmig verwachsenen Nadelchen bestand.

Nach etwa dreistündigem Kochen, wobei das verdampfende Wasser stets erneuert ward, wurde abfiltrirt und Niederschlag und Filtrat gesondert untersucht.

A) Barytniederschlag. Seine Menge betrug 90 g; er erwies sich als stickstofffrei, aber schwefelhaltig. In Salzsäure gelöst, mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzt, gab er eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe nach einiger Zeit beinahe verschwand. Wurde nun die Lösung in der Epruvette geschüttelt, so absorbirte sie Sauerstoff aus der Luft, wie man an dem Ansaugen des Fingers erkennen konnte, und die Färbung kehrte mit voller Intensität zurück.

Da das Filtrat diese Reaction nicht zeigte, war also der die Reaction veranlassende Körper nur im Niederschlage enthalten.

Das Salz wurde analysirt:

- 1) 0.449 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0.444 g Bariumsulfat = 58.16 pCt. Barium.
- 2) 0.967 g gaben 0.9535 g Bariumsulfat = 57.99 pCt. Barium.

Der Barytgehalt einerseits und andererseits die Thatsache, dass das Salz schwefelhaltig war, legte die Vermuthung nahe, dass es zu den geschwefelten Abkömmlingen der Glycol- oder Essigsäure gehöre, also wahrscheinlich das basische Barytsalz der von Carius¹⁾ entdeckten, später von Heintz²⁾, Wislicenus³⁾, Claesson⁴⁾ und Anderen näher studirten Thioglycolsäure sei, obwohl andererseits kaum anzunehmen war, dass die so empfindliche und charakteristische Eisenreaction diesen Forschern entgangen sein sollte. Der Formel des basischen thioglycolsauren Bariums entspricht:

Berechnet		Gefunden
C H ₂ S für CO O	Ba	I. II.
Ba	60.35 pCt.	58.16 57.99 pCt.

Ich stellte nun zum Vergleiche nach der Angabe von Claesson (Ann. Chem. Pharm. 187, 113) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat etwas Thioglycolsäure dar und fand die Vermuthung vollkommen bestätigt, denn eine verdünnte Lösung derselben nahm auf Zusatz von etwas Eisenchlorid und Ammoniak sogleich die charakteristische, rothe Farbe an, die beim Schütteln noch intensiver hervortrat.

1) Ann. Chem. Pharm. 124, 43.
 2) Ebendasselbst 136, 223.
 3) Ebendasselbst 146, 145.
 4) Ebendasselbst 187, 113.

Es handelte sich nun weiter darum, das Barytsalz aus dem Sulphydantoin in ein besser charakterisirtes und reineres Salz zu verwandeln.

Claesson giebt in seiner früher citirten Abhandlung an, dass das basische Bariumthioglycolat durch Kohlensäure in neutrales Salz und Bariumcarbonat zerlegt würde.

Ich suspendirte daher das feingeriebene Salz in Wasser und leitete unter Erwärmen der Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure durch; als nach längerer Einwirkung eine abfiltrirte und ausgewaschene Probe des Niederschlags die bekannte Eisenreaction nicht mehr gab, also sämtliches basisches Salz in das sehr leicht lösliche, neutrale Barytsalz übergeführt war, wurde abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Der zurückbleibende, dicke Syrup trocknete unter der Luftpumpe zu einer von undeutlich krystallinischen, warzenartigen Aggregaten durchsetzten Masse ein, die später vollkommen undurchsichtig wurde.

Das neutrale thioglycolsäure Barium ist leicht löslich und aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar; es erwies sich als krystallwasserfrei und verlor bei 100° nichts an Gewicht.

- 1) 0.506 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.368 g Bariumsulfat.
- 2) 0.266 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Bajonnetrohr 0.148 g Kohlensäure und 0.0395 g Wasser.
- 3) 0.3085 g gaben 0.22575 g Bariumsulfat.

Der Formel $(\text{HS} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COO})_2 \text{Ba}$ entspricht:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Ba	137	42.95	42.77	—	43.04
C ₄	48	15.05	—	15.17	—
H ₆	6	1.88	—	1.65	—

Da ferner von Claesson die Quecksilberthioglycolsäure als besonders charakteristisch beschrieben wurde, so verwandelte ich einen Theil des Barytsalzes in dieselbe.

Anfangs wollte jedoch die Darstellung nicht gelingen, indem stets ein dicker, amorpher Niederschlag ausfiel, der bei dem Versuche ihn umzukrystallisiren sich zusammen ballte und schliesslich eine halbgeschmolzene, fadenziehende Masse darstellte, die beim Erkalten wieder vollständig erhärtete.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen erhielt ich auf folgende Weise ein sehr schönes Produkt.

Man löst die neutrale Bariumverbindung in heissem Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und setzt nun vorsichtig Quecksilberchloridlösung zu. Dabei entsteht immer zuerst eine leichte Fällung, die sich aber nach Kurzem löst; sobald man bemerkt, dass die Trübung nicht mehr rasch verschwindet, hält man mit dem Zusatze von Sublimat inne. Alsbald beginnen sich kleine, lebhaft glänzende Blättchen auszuscheiden, die sich rasch vermehren und bei langsamer Abkühlung ziemlich gross erhalten werden können. Nach dem Trocknen bilden

sie eine silberweisse, atlasglänzende, papierähnliche Masse von sehr hübschem Ansehen, die sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisiren lässt.

Hat man zu viel Sublimat zugesetzt, so erhält man stets einen amorphen Niederschlag, der jedoch in der Weise wieder verwendet werden kann, dass man ihn durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte Lösung nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs neuerdings vorsichtig in der Wärme mit Sublimat ausfällt.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Quecksilber durch Fällen der heissen, nicht zu concentrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff oder durch Glühen mit Kalk bestimmt.

1. Darstellung.

I) 0.797 g gaben 0.477 g Schwefelquecksilber.

II) 0.920 - - beim Erhitzen mit Aetzkalk 0.4765 g Quecksilber.

2. Darstellung.

III) 0.402 - - 0.244 g Schwefelquecksilber.

IV) 0.5565 g - beim Glühen mit Salpeter und Soda nach dem Ausfällen 0.6722 g Bariumsulfat.

3. Darstellung.

V) 0.3385 - - 0.205 g Schwefelquecksilber.

Der Formel $\text{Hg}(\text{S} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH})_2$ entspricht:

	Berechnet		Gefunden			
Hg	200	52.36	51.60	51.79	52.32	— 52.20
S	64	16.75	—	—	—	16.61 —

B) Filtrat. Die von dem ursprünglichen basischen Barytniederschlage getrennte Flüssigkeit, welche die Reaction auf Thioglycolsäure nicht gab, wurde durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat eingedampft, der orange Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich der grösste Theil unter Rücklassung von gelber, amorpher Substanz auflöste, die Alkohollösung wieder eingedampft, ausgezogen und dies mehrere Male wiederholt. Da Thierkohle nicht entfärbte, wurden einige Tropfen Bleiessig zugesetzt, wodurch das Filtrat farblos wurde. Der beim schliesslichen Eindampfen der Lösung bleibende Rückstand, zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, lieferte lange, spiessige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, deren Lösung, mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure versetzt, sofort den für das Dicyandiamid charakteristischen Niederschlag, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehend, abschied.

Eine mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab ein für das Dicyandiamid stimmendes Resultat.

0.163 g gaben (nach Will-Varrentrapp) 0.1085 g Stickstoff.

	Berechnet für $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$	Gefunden
N	66.66	66.59.

Fasst man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergeben sich als Spaltungsprodukte des Sulphydantoin durch Barythydrat Thio-

Die Bildung von Thioglycolsäure aus Sulfhydantoin durch die Einwirkung einer alkalischen Lösung erklärt auch in der einfachsten Weise, warum alle Versuche, das Sulfhydantoin zu entschwefeln, um so zu einem Glycolylcyanamid zu kommen, stets zu negativen Resultaten führten.

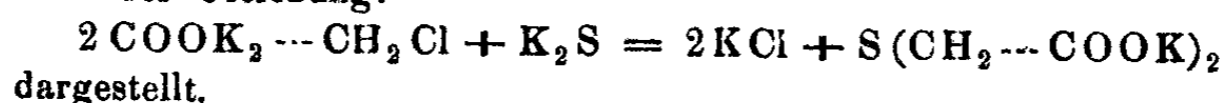
343. Rudolph Andreasch: Ueber eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Eisenreaction.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorstehenden Abhandlung wurde erwähnt, dass die aus Sulfhydantoin durch Baryhydrat entstehende, sowie die aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat erhaltene Thioglycolsäure auf Zusatz von Eisenchloridlösung und Ammoniak eine dunkelrothe Färbung geben.

Da aber bei der letzteren Darstellungsweise neben Thioglycolsäure gleichzeitig beträchtliche Mengen der durch Schulze¹⁾ entdeckten Thiodiglycolsäure entstehen, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass den von mir analysirten Salzen noch eine kleine Menge von thiodiglycolsäurem Salze beigemischt gewesen wäre, und dass gerade diese Säure es sei, der eigentlich die Eisenreaction zukomme. Um darüber Gewissheit zu erlangen ward Thiodiglycolsäure nach der Gleichung:



dargestellt.

2 Mol. chloressigsäuren Kalis, in Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfid versetzt, und das Gemisch eingedampft, wobei keine Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Das zurückbleibende Gemenge von Chlorkalium und thiodiglycolsäurem Kali wurde nach der Angabe von Wislicenus²⁾ wiederholt mit kochendem, 95procentigem Alkohol extrahirt; der abfiltrirte Alkohol setzte ein Salz in feinen Nadeln ab. Da es noch beigemengtes Chlorkalium enthielt und von diesem durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht leicht zu trennen war, so verwandelte ich dasselbe in das Silbersalz dadurch, dass ich aus der stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung zunächst das Chlor durch überschüssiges Silbernitrat fällte, das Filtrat mit Ammoniak übersättigte und die schwach erhitzte Lösung nun vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirte. Dabei schied sich das Silbersalz in feinen, mikroskopischen Nadeln ab; es ist in

¹⁾ Gmelin's Handbuch. Supplement, S. 329.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 156.

Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich und wird aus der heissen, ammoniakalischen Lösung durch Salpetersäure unverändert gefällt.

- 1) 0.324 g bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Zersetzen mit Salzsäure 0.19116 Silber.
- 2) 0.247 g umkrystallisirten Salzes gaben 0.1466 Silber.

Der Formel $S(CH_2\text{---}COO Ag)_2$ entspricht:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
59.34	59.00	59.34.

Ein Theil des Silbersalzes wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene freie Säure, die in dünnen Blättchen krystallisirte, auf ihr Verhalten zu Eisenchlorid geprüft.

Dabei zeigte sich nun, dass die Thiodiglycolsäure die bekannte Reaction nicht giebt und diese also nur der Thioglycolsäure zukommt.

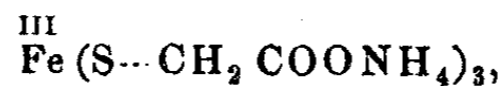
Zugleich ist hervorzuheben, dass bei der eben beschriebenen Darstellung von Thiodiglycolsäure neben dieser überhaupt keine Thioglycolsäure entsteht, so dass obiges Verfahren sich vollkommen zur Darstellung von reiner Thiodiglycolsäure eignet. Man verfährt dabei in passender Weise so, dass man die nach der Einwirkung erhaltene Lösung soweit concentrirt, dass der grösste Theil des Chlorkaliums auskrystallisirt, und dann die wieder verdünnte Mutterlauge mit Bleiacetat ausfällt. Nach der Zerlegung dieses Salzes erhält man die Thiodiglycolsäure vollkommen rein.

Ich will nun noch einige Bemerkungen über die Reaction selbst beifügen.

Versetzt man die Lösung eines thioglycolsauren Salzes, die man etwas angesäuert hat, oder auch die Lösung der freien Säure selbst mit einem Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung (von ungefähr $\frac{1}{10}$ pCt. Eisen), so bemerkt man meistens eine sehr schnell vorübergehende, indigblaue Färbung der Flüssigkeit; macht man nun mit einigen Tropfen Ammoniak die Lösung alkalisch, so tritt sofort die dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird.

Setzt man dagegen zuviel Eisenchlorid zu, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak Eisenoxydhydrat aus, ohne dass eine Farbenveränderung bemerkbar wird. Nach einigem Stehen verschwindet die Färbung beinahe ganz, kehrt aber beim Schütteln mit Luft wieder zurück; dieses Spiel lässt sich öfters wiederholen, nach einiger Zeit jedoch scheidet sich Eisenoxydhydrat in Flocken ab, und die Lösung scheint zersetzt zu sein.

Möglicherweise bildet sich beim Zusatz von Eisenchlorid zur ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit das Ammoniumsalz einer Ferrid-thioglycolsäure:



dem eben die rothe Farbe eigen ist, und das unter Oxydation eines Antheils der Säure in das farblose Eisenoxydsalz übergeht, das sich seinerseits wieder unter Aufnahme des Luftsauerstoffes in das Eisenoxydsalz verwandelt, so dass dem Eisen eigentlich die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zukommt. Diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als Claesson¹⁾ bei der Darstellung der Kupferverbindung der Thioglycolsäure die Beobachtung machte, dass sich das zuerst entstehende Kupferoxydsalz unter gleichzeitiger Oxydation eines Theils der Säure in die Oxydulverbindung verwandelt.

Besonders umgekehrt in Beziehung auf den Nachweis kleiner Eisenmengen ist die Reaction sehr empfindlich.

Eine Lösung des neutralen Barytsalzes mit einem Tropfen Ammoniak (ein grösserer Ueberschuss verhindert die Reaction) versetzt, wird auf Zusatz eines Cubikcentimeters Eisenchloridlösung, in welchem nur 0.005 mg Eisen enthalten sind, noch deutlich roth gefärbt, während dieselbe Eisenmenge von Rhodanammon nicht mehr angezeigt wird und auch mit Blutlaugensalz nur eine schwache, grünliche Färbung hervorruft.

344. Richard Meyer: Verhalten des Hämatoxylin bei der trockenen Destillation.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in seiner ersten Arbeit über das Gallein wies Baeyer auf die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers mit den Farbstoffen des Blau- und Rothholzes hin, und hielt es kaum für zweifelhaft, dass dasselbe zur Familie der letzteren gehöre. In der That beweisen die Spaltungen des Hämatoxylin und Brasilins, dass beide zu der Klasse der Phenolfarbstoffe gehören, aber im übrigen ist ihre Constitution noch jetzt eine offene Frage.

Das Brasilin giebt, wie E. Kopp gezeigt hat, bei der trockenen Destillation Resorcin. Nachdem nun in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Liebermann und Burg für dasselbe die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ wahrscheinlich geworden ist, liegt der Gedanke nahe, das Brasilin für ein Succinin oder Isosuccinin des Resorcins zu halten. Der Umstand, dass Baeyer bereits ein Resorcinsuccinein dargestellt hat, welches nach seinen Eigenschaften offenbar kein Brasilein ist, dürfte nicht gegen die erstere Auffassung sprechen, da hier ja Isomerien stattfinden können.

Wie das Brasilin durch die Beobachtung E. Kopp's als ein Resorcinderivat characterisirt ist, so erscheint das Hämatoxylin, welches

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 120.

nach Reim in der Kalischmelze Pyrogallussäure liefert, als ein Derivat dieses Phenols. Man möchte geneigt sein, es für ein Succinin oder Isosuccinin des letzteren zu halten. Ein solches aber müsste die Formel $C_{16}H_{14}O_7$ haben, während seine Zusammensetzung wohl unzweifelhaft der Formel $C_{16}H_{14}O_6$ entspricht. Die letztere aber liesse sich vereinigen mit der Annahme eines gemischten Resorcin- und Pyrogallussäure-Succinins. Ein solches würde vermuthlich, nach Analogie des Brasilins, bei der trockenen Destillation ein Gemisch der beiden Phenole liefern.

Ich habe, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, das Hämatoxylin der trockenen Destillation unterworfen und fand meine Vermuthung in der That bestätigt. Aus dem Destillate konnte ein krystallinisches Phenolgemisch abgeschieden werden, in dem sich durch die Phtaleinreactionen mit der grössten Leichtigkeit Pyrogallussäure (als Gallein) und Resorcin (als Fluorescein) neben einander nachweisen liessen. Der Versuch wurde mit ganz übereinstimmendem Erfolge mit zwei verschiedenen, krystallisirten Produkten angestellt, von denen ich das eine der Freundlichkeit des Hrn. Mylius (Firma J. R. Geigy in Basel) verdanke. Auch ein zweimal umkrystallisirtes Hämatoxylin verhielt sich genau gleich, während Brasilin bei der Destillation reines Resorcin ohne eine Spur von Pyrogallussäure lieferte.

Dieser Versuch beweist nun freilich nichts anderes, als dass das Hämatoxylin in der That ein Derivat der beiden genannten Phenole ist. Ich würde ihn allein nicht mittheilen, wenn ich nicht im Augenblicke genöthigt wäre, meine Arbeiten vorübergehend zu unterbrechen. Gegen die im vorstehenden ausgesprochene Vermuthung über die Constitution der beiden natürlichen Chromogene sprechen einstweilen ihre Acetyl-derivate. Reim erhielt ein Hexaacetylhamatoxylin und Liebermann und Burg ein vierfach acetylrtes Brasilin. Doch ist die Zusammensetzung beider nur durch die Elementaranalyse ermittelt worden, welche in solchen Fällen kaum eine sichere Entscheidung zu geben vermag. Diese wird sich voraussichtlich durch eine directe Acetylbestimmung nach der Schiff'schen Methode herbeiführen lassen. Ich habe in dieser und anderer Richtung Versuche über die Constitution des Brasilins und Hämatoxylin's vorbereitet.

Chur, 6. Juli 1879.

345. Å. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Nitronaphtoësäuren.
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da meines Wissens sich Niemand mit den Nitroderivaten der Naphtoësäuren beschäftigt hat, theile ich nachstehend die Hauptergebnisse einiger Nitrirungsversuche mit.

Die Nitrierung wurde einfach so bewerkstelligt, dass zu einer heiss concentrirten Eisessiglösung der betreffenden Naphtoësäure überschüssige, rauchende Salpetersäure zugesetzt wurde. Um die Reaction zu unterstützen, wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und darauf die Lösung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit war der Kolbeninhalt zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die ursprüngliche, essigsaure Mutterlauge, die viel Salpetersäure enthielt, wurde mit viel Wasser versetzt, wobei ein fast gallertartiger Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde wie die Krystalle gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Soweit ich habe finden können, bilden sich bei diesem Vorgange hauptsächlich Mononitroderivate, und der Process verläuft bei der α - und β -Säure ganz in derselben Weise. Es stellte sich bald heraus, dass die zuerst auskrystallisirte und die in der ursprünglichen Mutterlauge gelöst gebliebene Säure der Hauptmasse nach verschieden waren. Zur Trennung der von derselben Naphtoësäure derivirenden Nitrosäuren ist ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol benutzt worden. Dem aus der salpetersauren Mutterlauge ausgeschiedenen Niederschlage haftet oft eine Schmiere an, die durch Waschen mit Aether zu entfernen ist.

Die vollständige Trennung der Säuren hat grosse Schwierigkeiten, und trotz mehrmaligem Umkrystallisiren ist es mir nicht möglich gewesen, die Schmelzpunkte scharf zu bestimmen. Von jeder Naphtoësäure werden zwei Nitrosäuren erhalten, die aus Mangel an einer mehr passenden Benennung einfach mit 1 und 2 bezeichnet werden mögen.

Mononitro- α -naphtoësäure 1, $C_{10}H_6NO_2COOH$, war sowohl in der zuerst ausgeschiedenen Krystallmasse wie in der Mutterlauge enthalten und wurde daraus, wie oben beschrieben, d. h. durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol gewonnen. Sie krystallisirte in harten, farblosen Prismen, die beim Reiben ein knirschendes Pulver gaben. Schmelzpunkt bei $195-196^\circ$ (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	60.6	60.8
H	3.5	3.2.

Das Calciumsalz bildete Nadeln oder Prismen, die sich in 47 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lösten. Das wasserfreie, bei 140° getrocknete Salz, gab 8.4 pCt. Ca, berechnet aus $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca$ 8.4 pCt.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Silbernitronaphtoat mit überschüssigem Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf $110-120^\circ$ erhalten. Das Reactionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete dicke, harte Krystalle, die sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Schmelzpunkt gegen 63° .

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	4.7	4.5.

Mononitro- α -naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure 2, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren der zuerst ausgeschiedenen Krystallmasse erhalten. Sie bildete feine, weiche, b \ddot{u} schelf \ddot{o} rmig vereinigte Nadeln, die sich leicht, besonders in der W \ddot{a} rme in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol l \ddot{o} sten, Eine heiss concentrirte, alkoholische L \ddot{o} sung erstarrt fast beim Erkalten. Auch in warmem Wasser war sie ein wenig l \ddot{o} slich. Die Krystalle hatten einen Stich in's Gelbliche. Schmelzpunkt 233 $^{\circ}$.

	Gefunden	Berechnet
N	6.8	6.4.

Das Calciumsalz krystallisirt in harten Prismen, l \ddot{o} slich in 160 Thln. Wasser. Das bei 140 $^{\circ}$ getrocknete Salz gab 8.9 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyl \ddot{a} ther krystallisirte beim Erkalten der heissen, alkoholischen L \ddot{o} sung in langen, haarfeinen, zusammengefilzten Nadeln fast farblos. Schmelzpunkt 92 $^{\circ}$.

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	5.0	4.5.

Mononitro- β -naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure 1. Um diese S \ddot{a} ure einiger-massen rein zu erhalten, wurde der in Alkohol verh \ddot{a} ltnissm \ddot{a} ssig leicht l \ddot{o} sliche Theil des Nitroproduktes mit kaltem Aether digerirt, und der Aetherauszug mehrmals aus Alkohol oder Weingeist umkrystallisirt. Die S \ddot{a} ure l \ddot{o} st sich leicht in warmem Alkohol, beim Erkalten fielen Flocken, die aus kleinen Nadeln bestanden, heraus. Aether, Benzol und Eisessig nehmen sie auch leicht auf. Die S \ddot{a} ure war etwas gelblich gef \ddot{a} rbt. Schmelzpunkt gegen 220 $^{\circ}$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.3	60.8
H	3.6	3.2.

Das Calciumsalz bildete kleine Nadeln, l \ddot{o} slich in 388 Thln. Wasser, viel l \ddot{o} slicher in warmem. Bei 140 $^{\circ}$ getrocknet, gab es 8.2 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyl \ddot{a} ther krystallisirte aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln, der Schmelzpunkt lag gegen 82 $^{\circ}$, jedoch fing er schon fr \ddot{u} her an zu erweichen.

	Gefunden	Berechnet
C	63.1	63.6
H	4.8	4.5.

Mononitro- β -naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure 2. Ein Gemisch aus dieser und der vorhergehenden S \ddot{a} ure, das nicht durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen war, wurde mit Aether digerirt, der R \ddot{u} ckstand in das Calciumsalz \ddot{u} bergef \ddot{u} hrt und dieses umkrystallisirt. Aus dem Calcium-

salze wurde durch Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge einer Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 280° lag. Die Säure war auch in warmem Alkohol und Eisessig schwer löslich und bildete kleine, concentrisch gruppirte Nadeln.

Das Calciumsalz krystallisirte in kleinen Blättern, löslich in 930 Thln. Wasser, schwer löslich auch in warmem Wasser. Bei 140° getrocknet gab es 8.3 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyläther krystallisirte in langen, hübschen, seidenglänzenden Nadeln, die oft sternförmig gruppirt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 107° .

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	4.7	4.5.

Die Kalium- und Natriumsalze der angeführten Säuren sind alle leicht löslich. Durch Silbernitrat erhält man mit allen einen gelben Niederschlag.

Die weiteren Derivate dieser Säuren sind noch nicht dargestellt. Die Amidosäuren und die daraus vielleicht darzustellenden Oxynaphthoësäuren bieten wahrscheinlich etwas Interesse dar. Es ist nur zu bedauern, dass die Ausbeute nach durchgeführter Reinigung sehr gering ist.

Was die Constitution der vier Säuren anbelangt, so giebt es bis jetzt keine Anhaltspunkte für ihre Bestimmung.

Upsala, Juli 1879. Universitätslaboratorium.

346. Watson Smith: Ueber eine Synthese des Phenylnaphtalins.

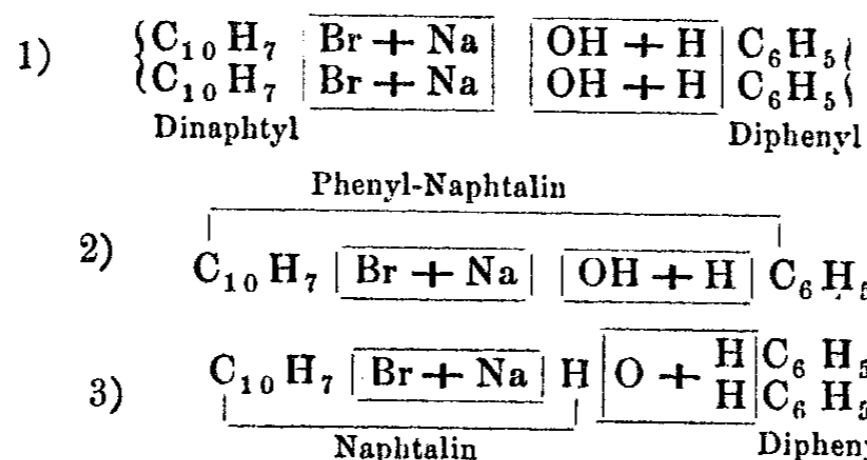
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während der letzten Weihnachtsferien beschäftigte ich mich im hiesigen Laboratorium mit einigen, die Synthese des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs betreffenden Versuchen. Ich leitete ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Benzol 1) durch ein leeres und 2) durch ein mit Natronkalk gefülltes, rothglühendes Rohr. Im ersten Falle bekam ich wenig von einem harzigen Produkt und eine verhältnissmässig geringe Entwicklung von Bromwasserstoffgas. Das Resultat wurde damals von mir als ein nicht günstiges betrachtet, und das Produkt nicht näher untersucht. Offenbar ist zu dieser Reaction eine sehr starke Rothgluth erforderlich, und wenn diese Bedingung erfüllt gewesen wäre, so hätte ich vielleicht ein günstigeres Resultat erlangt.

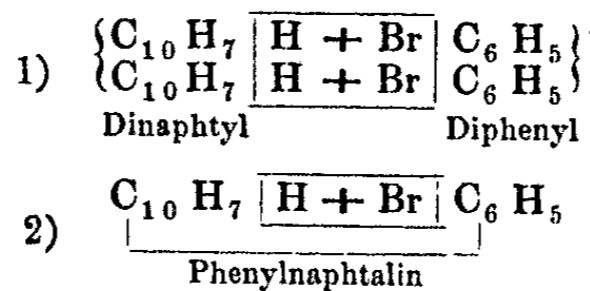
Im zweiten Falle bildeten sich etwas Diphenyl und in ziemlich reichlicher Menge Naphtalin.

Nun sind bei diesem letzten Versuche drei Hauptmöglichkeiten vorhanden, wie nach den folgenden Schematen ersichtlich wird.



Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese drei Reactionen mehr oder weniger zusammen verlaufen, und daher ein gemischtes Produkt erhalten wird. Wahrscheinlich werden auch bei Abwesenheit von Natronkalk auf analoge Weise mehrere Reactionen nebeneinander stattfinden, und ein gemischtes Produkt unter Bromwasserstoffgasentwicklung resultiren.

In letzter Zeit habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt. Ich leitete ein Gemisch von Monobrombenzol und Naphtalin durch ein mit Bimstein gefülltes Verbrennungsrohr. Diesmal entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas, und die Reaction verlief, obgleich bei starker Rothgluth vorgenommen, ohne beträchtliche Abscheidung von Kohle. Die Reactionsprodukte wurden durch fractionirte Destillation getrennt. Auf diese Weise erhielt ich unverändertes Brombenzol und Naphtalin, gemischt mit Diphenyl, Isodinaphtyl und einem neuen Kohlenwasserstoff, der niedriger als die Dinaphtyle siedet. Derselbe ist in Weingeist beim Erwärmen leicht löslich, scheidet sich beim Abkühlen aus der Lösung in mikroskopischen Blättchen aus und sublimirt in kleinen, durchsichtigen Blättchen, die eine schöne, blaue Fluorescenz zeigen. Sie schmelzen bei 101 — 102°, und ihre Dämpfe besitzen einen angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch. Auch riecht die Substanz selbst schwach nach Pomeranzen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper der gesuchte Kohlenwasserstoff, das Phenyl-naphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)$. Wenn dies der Fall ist, was ich feststellen will, sobald ich etwas mehr von der betreffenden Substanz dargestellt habe, so scheint die Reaction wieder eine gemischte zu sein, wie die folgenden Schemata erläutern:



Ich beabsichtige auch das oben erwähnte Gemisch von Brombenzol und Naphtalin über erhitzten Natronkalk zu leiten, um zu versuchen, ob sich vielleicht auf diese Weise der Körper in grösserer Menge bildet.

Zürich, Universitätslaboratorium.

347. F. W. Clarke: Spezifische Gewichtsbestimmungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Bestimmungen spezifischer Gewichte wurden von meinen Schülern und mir im Laboratorium der Universität von Cincinnati während des Schuljahres 1878/79 ausgeführt. Die Salze wurden in Benzol gewogen, und Wasser von einer Temperatur von 4° als Einheit genommen.

Magnesiumjodat, $\text{MgJ}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Von Hrn. E. P. Bishop dargestellt und bestimmt. 3.266, 3.300 bei 13.5°. Hr. Bishop stellte den Wassergehalt dieser Verbindung und auch den des Zinkjodats fest. Er fand dass die angenommenen Formeln dieser Salze richtig waren.

Ueberchlorsaures Ammoniak, NH_4ClO_4 . 1.873, 24.5°. 1.883, 1.903, 25°. 1.883, 25.5°. Albert Stephan.

Unterschwefelsaures Barium, $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 3.052, 3.055, 3.058, 24.5°. Albert Stephan.

Bariumbromid, $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gut krystallisirt. 3.674, 24.3°. 3.674, 24°.4. 3.689, 24°.2. Ambler Harper.

Bariumcadmiumbromid, $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 3.665, 24°, zwei übereinstimmende Resultate. Ambler Harper.

Bariumjodid, $\text{BaJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 3.672, 20.2°. 3.674, 20.4°. H. W. Leonard.

Cadmiumkaliumjodid, $2\text{KJ} \cdot \text{CdJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 3.346, 3.356, 3.365, 3.371, 21°. H. W. Leonard.

Unterphosphorigsaures Kobalt, $\text{CoP}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1.809, 1.808, 1.811, 18.5°. G. C. Nye.

Unterphosphorigsaures Nickel, $\text{NiP}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1.844, 1.856, 1.9°. 1.824, 19.8°. G. C. Nye.

Unterphosphorigsaures Zink, $\text{ZnP}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 2.016, 19.2°. 2.014, 19.5°. 2.020, 20°. G. C. Nye.

Schwefelsaures Ammoniak, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 1.765, 20.5°. Harold B. Wilson.

Dreibasisch chromsaures Quecksilber, $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$. 7.1711, 18.6°. Helena Stallo.

Oxalsaures Manganoxyd, MnC_2O_4 . 2.453, 20.7°. 2.422, 2.457, 21.7°. L. R. Jreeman.

- Oxalsaures Kobaltoxyd, CoC_2O_4 . 2.325, 19°. 2.296, 20.5°.
 L. R. Jreeman.
 Oxalsaures Nickeloxyd, NiC_2O_4 . 2.235, 18.5°. 2.218, 19°. 2.228, 19.5°.
 Oxalsaures Cadmiumoxyd, CdC_2O_4 . 3.310, 17°. 3.320, 18°.
 Oxalsaures Zinkoxyd, ZnC_2O_4 . 2.582, 17,5°. 2.547, 18.3°. 2.562, 24.5°. H. B. Wilson.
 Oxalsaures Zinnoxid, SnC_2O_4 . 3.558, 18°. 3.576, 22.5°. 3.584, 23.5°. H. B. Wilson.
 Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 1.653, 18.5°. H. B. Wilson.
 Jodoschwefelsaures Rosekobalt, $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 2.139, 2.149, 20.5°. H. B. Wilson.
 Ameisensaures Cadmium, $\text{CdC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 2.421, 2.428, 2.438, 20°. Howard Breen.
 Ameisensaures Zink, $\text{ZnC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 2.157, 2.158, 21.3°. Howard Breen.
 Ameisensaures Cadmiumbarium, $(\text{BaCd})\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. 2.724, 19°. 2.742, 20.3°. Howard Breen.
 Zweifach citronensaures Ammoniak, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$. 1.483, 20°. 1.479, 22°. 1.468. 1.486. 22.5°. J. R. Blakemore.
 Dreifach citronensaures Natrium, $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7)$, $11\text{H}_2\text{O}$. 1.857, 23.5°. 1.859, 24°. Blakemore.
 Die folgenden Verbindungen wurden von mir selbst beiläufig neben anderen Arbeiten, welche noch nicht für die Veröffentlichung bereit sind, bestimmt.
 Strychnin, 1.359, 18°.
 Strichninchlorplatinat, 1.779, 13.5°.
 Berberinhydrochlorat, 1.397, 19,4°.
 Berberinchlorplatinat, 1.758, 19°.
 Aethylaminchlorplatinat, gut krystallisirt, 2.255, 19°. 2.250, 19.3°.

348. R. Nietzki und Otto N. Witt: Ueber Amidoderivate des Diphenylamins.

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

Die von dem Einen von uns (R. N.) beobachtete Thatsache, dass reines Anilinschwarz sich unter dem Einflusse von Reductionsmitteln in Paraphenylendiamin und Diamidodiphenylamin zersetzt ¹⁾, machte eine Vergleichung dieses letzteren mit den direct erhältlichen Diamidderivaten des Diphenylamins erwünscht, während das von dem Anderen (O. N. W.) durch Reduction von Tropaeolin OO, sowie

¹⁾ Diese Berichte XI, 1098.

Phenylamidoazobenzol ¹⁾ erhaltene Monamidodiphenylamin mit dem aus Mononitrodiphenylamin erhältlichen Produkt verglichen werden musste. Wir haben uns zur Bearbeitung dieses Gegenstandes vereinigt und theilen im Nachfolgenden unsere Resultate mit.

Die nöthigen Nitroderivate des Diphenylamins haben wir nach dem bereits früher ²⁾ mitgetheilten Verfahren bereitet; wir haben indess beobachtet, dass der für die Darstellung und Trennung der beiden isomeren Dinitrokörper angegebene Weg bei der Bereitung grösserer Mengen zweckmässig in folgender Weise vereinfacht wird.

Das in der angegebenen Weise bereitete Gemisch von Alkohol, Eisessig, Amylnitrit und Salpetersäure wird stark gekühlt, ehe man mit dem Eintragen des Diphenylamins beginnt; letzteres wird portionsweise zugesetzt und die Zwischenzeit zwischen zwei Portionen wird so gewählt, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Ist sämtliches Diphenylamin eingetragen, so überlässt man die Masse während 24 Stunden sich selbst. Die Ausbeute ist unter diesen Umständen die theoretische.

Zur Verseifung dient das bereits früher in einem ähnlichen Falle ³⁾ benutzte Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und rauchender Salzsäure, welches schon in der Kälte unter heftiger Reaction die Zersetzung bewirkt. Das Endprodukt, ein Gemisch der beiden Dinitrokörper, ist von glänzend zinnoberrother Farbe. Merkwürdigerweise ist diese bequeme Methode nicht anwendbar für die Bereitung von Mononitrodiphenylamin. Das Nitrosamin dieses Körpers wird von rauchender Salzsäure in theerige Schmierer verwandelt. Es liegt hier wohl ein ähnlicher Fall vor, wie er bei der Behandlung von Nitrosophenol mit Salzsäure von Jäger ⁴⁾ beobachtet wurde.

Die Trennung der beiden Isomeren ist schwierig. Sie gelang durch wiederholte Anwendung des folgenden Verfahrens.

Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird in soviel heissem Anilin gelöst, dass eine Probe beim raschen Erkalten keine Krystallisation zeigt. Es wird nun ein gleiches Volum Alkohol zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt fast nur rothes (Ortho-) Dinitrodiphenylamin, während aus der Mutterlauge durch Abdestilliren des Alkohols und Anilins und Krystallisation aus hochsiedendem Benzin (Toluol und Xylol) das gelbe (Para-) Produkt gewonnen werden kann. Letzteres krystallisirt aus allen Lösungsmitteln, je nach Temperatur und Concentration, in zwei verschiedenen Krystallformen, welche in einander überführbar sind, in den schon beschriebenen glänzenden Prismen und in voluminösen, wolligen, die Flüssigkeit ganz erfüllenden Abscheidungen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 756.

²⁾ O. N. W. I. c.

³⁾ Diese Berichte XII, 260.

⁴⁾ Ebendasselbst VIII, 895.

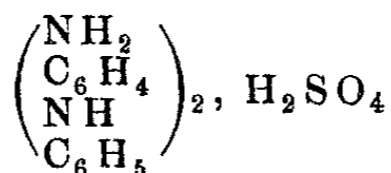
Versuche, die Nitrodiphenylamine mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, schlugen fehl, offenbar weil erstere in Salzsäure unlöslich sind. Leicht gelingt die Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub. Man suspendirt zu diesem Zweck den möglichst fein geriebenen Nitrokörper in der zehnfachen Menge Eisessig und fügt vorsichtig Zinkstaub hinzu, wobei man die ziemlich heftige Reaction jedesmal vorübergehen lässt. Schliesslich erwärmt man bis das anfangs gewöhnlich braune Produkt farblos geworden ist. Man zieht nun die Masse mit Wasser aus, übersättigt mit Alkali und schüttelt mit Aether. Aus den ätherischen Auszügen wird je nach der Natur des Körpers durch Abdestilliren die Base oder durch Ausschütteln mit einer Säure das entsprechende Salz dargestellt.

Monamidodiphenylamin.

Die durch Reduction des Mononitrodiphenylamins erhaltene Base bildet gut krystallisirbare Salze, unter denen sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Zur Darstellung des letzteren, welches als Ausgangsmaterial für die übrigen Verbindungen diene, wurde die ätherische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Das Salz schied sich in Gestalt feiner, silberglänzender Blättchen aus, welche durch Krystallisation aus heissem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle rein erhalten wurden. Wie die übrigen Salze der Base färbt es sich bei längerem Liegen an der Luft grünlich.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

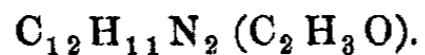


	Berechnet		Gefunden	
C	61.80	61.36	61.67	—
H	5.58	6.23	6.05	—
H ₂ SO ₄	21.03	—	—	21.11

Aus dem Sulfat lässt sich eine krystallinische Base vom Schmelzpunkt 61° C. erhalten. Man übersättigt am besten die heisse, wässrige Sulfatlösung mit Ammoniak. Beim Erkalten krystallisirt die Base in feinen, glänzenden Blättchen aus, welche an der Luft eine graue Färbung annehmen.

Durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen und Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 158°.

Die Analyse ergab die Zahlen für die erwartete Formel



	Berechnet	Gefunden	
C	74.33	73.54	74.65
H	6.19	6.54	6.66.

Wie bereits erwähnt, entsteht durch Reduction des Phenylamidoazobenzols und Tropaeolins OO ebenfalls ein Monamidodiphenylamin. Zu seiner Bereitung verfährt man genau so, wie wir es für die Nitrokörper angegeben haben; nur dass man bei Anwendung von Tropaeolin (man benutzt zu diesem Zweck die freie Säure) statt Eisessig verdünnte Essigsäure anwendet.

Die Salze der auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Base zeigen ein charakteristisches Verhalten unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln. Setzt man zu der Lösung eines dieser Salze Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, welche nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher grosse Aehnlichkeit mit Anilinschwarz zeigt. Er unterscheidet sich von diesem durch seine Eigenschaft, sich mit carminrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, während die Lösung des Anilinschwarz eine blauviolette Farbe zeigt.

Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über, ein Beweis, dass Amid- und Imidgruppe sich in der Parastellung befinden. Es bestätigt dies die Ansicht, dass gefärbte Azokörper die salzbildende Gruppe in Parastellung zur Azogruppe enthalten.

Diamidodiphenylamine.

Das Reductionsprodukt des gelben Dinitrodiphenylamins erwies sich als in allen Stücken identisch mit der Base, welche der Eine von uns durch Reduction des Anilinschwarz erhalten und als Paramidodiphenylamin erkannt hat. Die Identität beider Körper wurde durch sorgfältiges Vergleichen ihrer Eigenschaften festgestellt und wir können daher auf die früher gegebene Beschreibung¹⁾ verweisen. Der Schmelzpunkt wurde jetzt bei 158°, nicht wie früher bei 155° gefunden.

Das zweite, roth gefärbte Dinitrodiphenylamin gab bei der Reduction eine Base, welche bis jetzt nur in Form eines dickflüssigen Oeles erhalten werden konnte.

Die Salze derselben sind leichtlöslich und lassen sich schwierig umkrystallisiren. Es gelingt zwar, das Chlorhydrat durch Krystallisation aus concentrirter Salzsäure zu reinigen, es bildeten sich aber bei Berührung mit der Luft rothgefärbte Körper, welche sich schwierig entfernen liessen.

Wir haben daher die Base durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt, welches sich leicht durch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1093.

UmkrySTALLISIREN reinigen lies. Dasselbe krySTALLISIRT aus verdünntem Alkohol in hübschen, meist etwas röthlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 203° (uncorr.).

Seine Analyse bestätigt die Formel $C_{12}H_{12}N_3(C_2H_3O)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.65
H	6.19	6.66.

Durch Verseifen dieses Acetylderivates lässt sich das Chlorhydrat der Base in ganz reinem Zustande darstellen. Am Besten erhitzt man mit concentrirter Salzsäure auf 130—150°. Es zeigt sich hier ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem so gewonnenen Salz und dem durch Reduction des Nitrokörpers direct erhaltenen. Während letzteres sich schon an der Luft, noch viel leichter aber unter dem Einfluss oxydirender Agentien zu einem rothen Farbstoff oxydirt, zeigt das reine Produkt diese Erscheinung nicht. Platinchlorid färbt das rohe Chlorhydrat sofort roth, während sich bei Anwendung des reinen Körpers ein in schönen, gelben Nadeln krySTALLISIRENDES Platin-doppelsalz darstellen lässt. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich und lässt sich daher durch UmkrySTALLISIREN reinigen.

Die KrySTALLE enthalten Wasser, welches sie erst gegen 130° unter Verwitterung völlig verlieren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{13}N_3(HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.40	32.25.

Biebrich a. Rh. und London, Juli 1879.

349. Wilhelm Suida: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schmilzt man reines Carbazol in Portionen von 5—10 g mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure in einer Porzellanschale auf freiem Feuer rasch zusammen, so färbt sich die Schmelze nach dem Entweichen des KrySTALLWASSERS der Oxalsäure intensiv blau und die erkaltete Masse zeigt an mit einem Glasstab geriebenen Stellen lebhaften Kupferglanz.

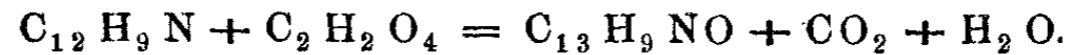
Zur Reinigung des so erhaltenen blauen Körpers zieht man die Schmelze mit heissem Wasser und Benzol aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, filtrirt und destillirt den Alkohol ab.

Das so gereinigte Produkt besitzt eine intensiv blaviolette Farbe, zeigt beim Reiben, wie schon erwähnt, Kupferglanz und besteht aus mikroskopischen KrySTALLAGGREGATEN.

Der Analyse zufolge kommt diesem Körper die einfachste Formel $C_{13}H_9NO$ zu.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO$		Gefunden	
C	80.00 pCt.	79.58	79.64	— pCt.
H	4.61 -	4.45	4.61	— -
N	7.18 -	—	—	7.51 -
O	8.21 -	—	—	— -
	<u>100.00 pCt.</u>			

Seine Entstehung kann am einfachsten nach folgender Gleichung gedacht werden:



Der Körper ist unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther dagegen ziemlich leicht mit intensiv blauvioletter Farbe löslich in Alkohol und Eisessig.

Der Körper zeigt saure und basische Eigenschaften. Er löst sich in alkalischen Flüssigkeiten unter Entfärbung, und scheidet sich aus diesen Lösungen auf Zusatz von Säuren wieder ab. Eine derartig behandelte Portion ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	80.27 pCt.
H	4.21 - .

Zur Gewinnung der Kaliumverbindung löst man den blauen Körper in Alkohol und setzt alkoholische Kalilauge hinzu. Die entfärbte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser einen gelblichen, amorphen Niederschlag fallen, der rasch filtrirt mit 50 procentigem Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Man muss bei diesen Operationen möglichst rasch verfahren, da sich die Metallverbindungen ungemein leicht zersetzen, wobei die Masse wieder blau wird.

Die Kaliumbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_2K$	Gefunden	
K	15.57 pCt.	14.90	15.19 pCt.

Die basischen Eigenschaften des blauen Körpers zeigen sich durch die bedeutend leichtere Löslichkeit in den Lösungsmitteln, den Uebergang der Farbe in ein reines Blau nach Zusatz von Säuren und hauptsächlich dadurch, dass die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung auf Zusatz von Platinchlorid Niederschläge giebt, die als Verbindungen der salzsauren Base mit Platinchlorid anzusehen sind. Die Analysen solcher Platinverbindungen von verschiedenen Darstellungen gaben leider keine übereinstimmenden Werthe.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst den blauen Körper mit rein blauer Farbe auf, doch wird aus dieser Lösung der ursprüngliche Körper auf Zusatz von Wasser nicht mehr ausgeschieden; die Lösung zeigt jedoch noch das eigenthümliche Verhalten gegen Alkalien und Säuren.

Salpetersäure färbt den Körper braun und löst ihn beim Erhitzen mit schön carminrother Farbe. Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung des blauen Körpers in Eisessig eingeleitet, erzeugt einen grünen Niederschlag. Schmelzendes Kali verändert den Körper nicht, indem der entfärbte Körper auf Zusatz von Säuren wieder blau wird. Beim Erhitzen für sich verkohlt der blaue Körper ohne zu schmelzen, und es tritt dabei der Geruch nach Carbazol auf.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhält man ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, grau gefärbtes Acetylderivat, das nach mehrmaligem Ausziehen mit kochendem Alkohol und Eisessig bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Ber. f. $C_{13}H_8(C_2H_3O)NO$	Gefunden
C	75.95 pCt.	76.67 pCt.
H	4.64 -	4.48 - .

Durch Eintragen des blauen Körpers in am Wasserbade erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) und Eingiessen der so erhaltenen carminrothen Lösung in Wasser erhält man ein Gemenge von zwei Nitrokörpern als flockigen, braunrothen Niederschlag. Alkohol und Eisessig nimmt daraus einen hellgelb gefärbten, amorphen Nitrokörper auf, dessen Stickstoffgehalt einer Formel $C_{13}H_7(NO_2)_4NO_2$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
N	17.81 pCt.	18.28 pCt.

Der Rückstand stellt nach Extraction des eben erwähnten Körpers ein amorphes, braungelbes Pulver dar, das sich in Wasser, Alkohol, Aether etc. nicht löst, dagegen sich vollständig, wenngleich schwer, in alkoholischer Kalilauge löst und aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren in braungelben Flocken ausgeschieden wird. Die Analysen führten zur Formel $C_{13}H_9N_3O_6$.

	Berechnet	Gefunden		
C	51.49 pCt.	51.97	51.41	— — pCt.
H	2.97 -	3.18	3.20	— -
N	13.86 -	—	—	16.67 15.80 - .

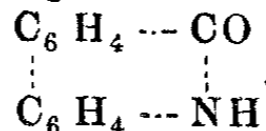
Demnach ist dieser Körper als ein Binitroderivat zu betrachten.

Lässt man Brom in eine Lösung des blauen Körpers in Eisessig eintropfen, so fällt ein blaues Bromderivat aus, das, sowie die früher erwähnten Derivate, sich durch seine Unlöslichkeit auszeichnet. Die hiervon gemachten Brombestimmungen lieferten wohl keine scharfen Zahlen, doch geben sie Aufschluss über die Anzahl der in das Molekül eingetretenen Bromatome. Den folgenden Analysen zufolge ist dieser Körper als ein Tribromderivat aufzufassen.

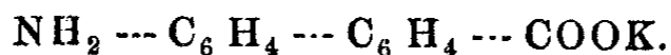
	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_6Br_3NO$	$C_{13}H_8Br_3NO_2$		
Br	55.55	53.33 pCt.	52.20	54.39 pCt.

Der durch Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol entstehende blaue Körper ist sonach seiner Bildungsweise zufolge, als auch nach

seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien, als ein inneres Anhydrid einer Orthoamidophenylbenzoësäure aufzufassen, und dürfte seine Zusammensetzung in folgender Formel Ausdruck finden:



Die bei der Einwirkung von Basen resultirenden Verbindungen, ferner die Brom- und Nitroderivate entstehen unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Lösung der Anhydridbindung; es würde also beispielsweise der früher beschriebenen Kaliumverbindung folgende Formel zukommen.



Für das bemerkenswerthe Verhalten bei Abscheidung des blauen Körpers aus seinen Metallverbindungen (wobei Anhydridbildung erfolgt), hat man ein Analogon in der Isatinsäure, welche bei der Abscheidung aus ihren Salzen sich sofort in Isatin verwandelt.

Wien, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

350. F. Flawitzky: Ueber Hydratation der Terpene.

Vorläufige Mittheilung.

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

Vor kurzer Zeit habe ich über die Darstellung des Terpinhydrats mittelst Schwefelsäure und Salzsäure berichtet¹⁾. Hieran anschliessend kann ich jetzt mittheilen, dass bei correspondirenden Bedingungen das Terpinhydrat sich auch bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphorsäure bildet. Versuche, dieselbe Reaction mittelst Essigsäure und Oxalsäure zu Stande zu bringen, blieben erfolglos.

Bei Bereitung des Terpinhydrats mit Hülfe von Schwefelsäure ist die Ausbeute desto besser, je mehr das Terpentinöl sich in alkoholischer Schwefelsäure löst. Die Mischung von 1 Th. französischem Terpentinöl ($\alpha_D = -30^\circ$) mit 1 Th. 90 procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) bleibt nach dem Umschütteln am ersten Tage unverändert; nach 10 Tagen aber löst sich mehr als die Hälfte des Terpentinöls auf. Diese Lösung scheidet, mit wenig Wasser vermischt, eine leichte Schicht aus, welche nach dem Ausgiessen in eine flache Schale sich nach wenigen Tagen in einen Krystallbrei verwandelt. Aus der leichten Schicht erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser, Destilliren mit Wasserdampf und Fractioniren eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, welche bei circa 215° siedet, optisch activ ist, und einen angenehmen Geruch und stark brennenden Ge-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1022.

schmack besitzt. Dieser Körper löst sich in allen Verhältnissen in alkoholischer Schwefelsäure (1 Th. 90 procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, spec. Gew. 1.64) auf.

Alkoholische Schwefelsäure reagirt auf Terpene mit $\alpha_D = -36^\circ$ und $\alpha_D = +24$ (aus russischen Terpentinöl) wie auf käufliches französisches Terpentinöl. Es scheint, dass die Auflösung desto grösser, je höher das Drehvermögen ist. Citronenöl mit $\alpha_D = +55^\circ$ löst sich hingegen nur wenig auf.

Alkoholische Salpetersäure löst Terpentinöl wie alkoholische Schwefelsäure.

351. O. Pawel: Ueber das Roussin'sche Salz.

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

Das von L. Roussin 1858 entdeckte und von ihm Eisendinitrosulfuret genannte Salz¹⁾ wurde später von Porczinsky²⁾, J. O. Rosenberg³⁾ und in jüngster Zeit von Demel⁴⁾ untersucht.

Hr. Professor G. Wiedemann machte mich auf diese interessante Verbindung aufmerksam.

Ich stellte das Salz aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelnatrium dar; anfangs nach den von Z. Roussin gemachten Angaben. Doch erhält man auf diese Weise nur wenig und unreines Salz.

Am besten erhitzt man eine Lösung von 80 g gewöhnlichen, etwa 50 procentigen Kaliumnitrits in beiläufig 300 ccm Wasser zum Sieden, setzt 30 g Schwefelnatrium in etwa 300 ccm Wasser gelöst zu und trägt nun unter wiederholtem Schwenken und Schütteln des Kolbens eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in ungefähr 300 ccm Wasser ein, worauf man auf dem Wasserbade eine halbe Stunde hindurch auf etwa $70-80^\circ$ erhitzt.

Das aus dem heissen, schwarzbraunen, auch an der Oberfläche vollkommen klaren Filtrate nach 48 Stunden herausfallende Salz ist von vornherein bedeutend reiner, der Rückstand beträchtlich geringer und die Ausbeute ungleich grösser.

Das Natriumsulfid oder Hydrosulfid kann durch die Hydrosulfide des Calciums oder Bariums ersetzt werden; das Salz bildet sich auch, wenn man Kaliumsulfid oder Kaliumhydrosulfid verwendet.

¹⁾ Ann. chim. phys. (3), LII, 285.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 302.

³⁾ Acta Universitatis Lundensis, Mathem. och Naturvetenskap IV, S. 1—28, 1865.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 461.

⁵⁾ Bull. soc. chim., 24. Februar 1860.

Stark verunreinigt erhält man die Verbindung aus Eisenvitriol, Kaliumnitrit und Kaliumsulfocarbonat, welches letztere bei der Reaction in Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff gespalten wird.

Das Salz entsteht auch, wenn man eine verdünnte Lösung von Kaliumsulfid oder besser Kaliumhydrosulfid in eine verdünnte Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol einträgt und allmählig erhitzt.

In allen Fällen bildet sich die Verbindung erst beim vorsichtigen Erwärmen; vorübergehend tritt ein in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Doppelsulfid des Eisens und Alkalimetalls auf, wahrscheinlich das Sulfoferrat, welches, mit den gleichzeitig sich bildenden Nitrosiden des Eisens zusammentretend, das Roussin'sche Salz zu liefern scheint.

Es ist wesentlich, dass die richtigen Verhältnisse eingehalten werden, für die gehörige Verdünnung gesorgt und nicht überhitzt wird. Durch einen Ueberschuss von Schwefelnatrium wird die Ausbeute immer mehr verringert und schliesslich bildet sich nicht die Spur vom Roussin'schen Salze; man erhält eine dunkelgrüne Lösung desselben erwähnten Doppelsulfides, welches beim weiteren Erwärmen grösstentheils in eine in Wasser unlösliche Doppelverbindung übergeht, die auch, wenn Schwefelnatrium im Ueberschusse verwendet wurde, einen Theil des Rückstandes ausmacht.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellten, sorgfältig abgepressten, schwarzen Nadeln, werden aus warmem (nicht siedendem) Wasser umkrystallisirt, die Krystalle an der Luft getrocknet und in Aether gelöst. Nachdem der Aether des Filtrates verdunstet ist, wird das trockene Salz zu einem feinen Pulver zerrieben und mit schwefelfreiem, über Quecksilber rectificirtem Schwefelkohlenstoff gelinde digerirt.

Der Schwefelkohlenstoff wird durch kaltes Chloroform verdrängt, das trockene Salz neuerdings in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Potasche zur schwach alkalischen Reaction versetzt, worauf die aus der filtrirten Flüssigkeit herausgefallenen Krystalle aus warmem Wasser umkrystallisirt werden.

Auf diese Weise ist man im Stande, das Salz rein und sofern es gegen saure Dämpfe, gegen Chlor, Brom u. s. f. geschützt bleibt auch in befriedigendem Grade beständig zu erhalten.

Die über Phosphorsäureanhydrid getrockneten, demantglänzenden, harten, monoklinen Krystalle erleiden, Monate lang selbst im directen Sonnenlichte und in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt, nur an der Oberfläche eine merkliche Zersetzung.

Auch als feines Pulver dem Zutritte der Luft ausgesetzt, wird die Verbindung nur langsam zerlegt; das trockene Salz erscheint dann unter dem Mikroskope zwar immer noch homogen, lässt aber, mit Aether behandelt, einen unlöslichen Rückstand erkennen.

Das öftere Umkrystallisiren aus Alkohol oder gar aus Aether ist zu vermeiden, weil die Verbindung dabei jedes Mal eine geringe Zersetzung erleidet.

Man muss sich auch hüten, das Salz im warmen Luftstrome (Roussin) oder im Trockenbade bei 100° (Porczinsky, Rosenberg) zu trocknen, da das reine Salz schon bei 80° sich zu zersetzen beginnt, welche Temperatur desto niedriger liegt, je unreiner die Verbindung ist.

Die Analyse des aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelalkali dargestellten und auf die auf die angegebene Weise gereinigten Salzes ergab folgende Zahlen:

Fe	38.28
S	15.43
N	16.48
K	7.51
H ₂ O	3.85.

Behufs der Eisenbestimmung wurde das Salz durch Königswasser zersetzt, der Rückstand mehrere Male mit Salzsäure ausgekocht und aus der warmen Lösung das Eisen unter Berücksichtigung der bekannten Vorsichtsmaassregeln, welche die Bildung basischer Salze möglichst verhüten sollen, durch Ammoniak gefällt.

Der Schwefel wurde in der Weise bestimmt, dass das Salz, in ein Rohr eingeschmolzen, mit concentrirter Salpetersäure im Paraffinbade erhitzt wurde. Die Verbindung wird in ein dem Schwefel ähnlich gefärbtes, basisches Eisensulfat umgewandelt, welches allen Schwefel aber nicht alles Eisen des Roussin'schen Salzes enthält. Das in Wasser unlösliche, basische Sulfat wurde in heisser Salzsäure gelöst, die Lösung zum Zwecke der Verjagung freier Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und das Bariumsulfat, sowohl das frisch gefällte wie das geglühte wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Der Stickstoff- und der Wassergehalt ist durch Verbrennung mittelst Bleichromat ermittelt und das für das Salz charakteristische Kalium als Sulfat bestimmt worden.

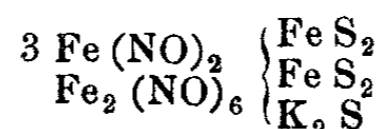
Die Vergleichung der von mir gefundenen Zahlen mit den von früheren Forschern erhaltenen, zeigt bedeutende Abweichungen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Roussin	Porczinsky	Rosenberg	Demel	Pawel
Fe	37.00	39.90	38.70	37.12	38.28
S	35.20	21.04	18.52	21.38	15.43
N	12.32	13.39	16.17	18.52	16.48
K	—	—	—	—	7.51
H ₂ O	3.96	8.22	7.56	13.32	3.85.

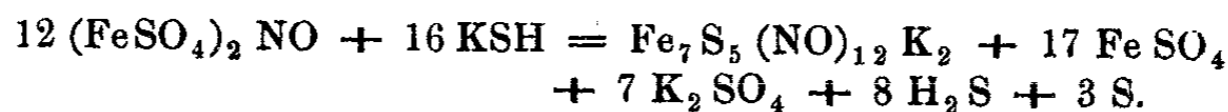
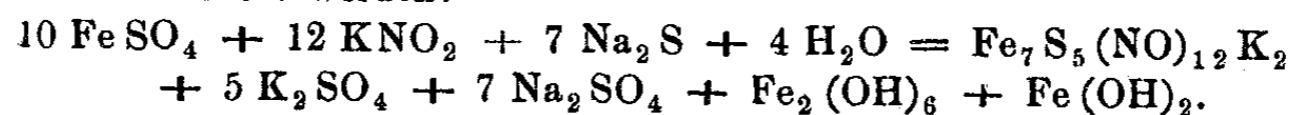
Nach Roussin wird die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $\text{Fe}_3 \text{S}_5 (\text{NO})_4 \text{H}_2$ ausgedrückt, nach Porczinsky durch $\text{Fe}_3 \text{S}_3 (\text{NO})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; Rosenberg fasst die Verbindung als $\text{Fe}_6 \text{S}_5 (\text{NO})_{10} + 4 \text{H}_2\text{O}$ auf, und Demel als $\text{Fe}_2 \text{S}_2 (\text{NO}_2)_2 (\text{NH}_2)_2$, während meine Analyse zu der Formel $\text{Fe}_7 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} \text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ führt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	38.20	38.28
S	15.59	15.43
N	16.37	16.48
K	7.62	7.51
H_2O	3.51	3.85.

Von den vielen möglichen, rationellen Formeln möchte ich die Formel



für die wahrscheinlichste halten. Die Bildung des Salzes kann, wenn man diese Zusammensetzung zu Grunde legt, durch die Gleichungen veranschaulicht werden:



Der Kaliumverbindung ist in der Regel etwas Calciumsalz beigemischt. Wiewohl dieses in Wasser leicht löslich ist, werden doch vom herausfallenden Kaliumsalze beträchtliche Mengen mitgerissen; durch einige Tropfen Potaschelösung kann, wie oben angegeben wurde, das Calcium entfernt werden.

Die bedeutenden Differenzen in den Angaben über die Zusammensetzung des Roussin'schen Salzes finden hauptsächlich ihre Erklärung darin, dass Roussin, Rosenberg und Hr. Demel, welche ein aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelammonium dargestelltes Salz zur Analyse verwendeten, ein unreines, zersetztes Gemenge von Kalium- und Ammoniumsalz in der Hand hatten, welches je nach der Intensität und der Dauer des Erhitzens bald von dem einen Gemengtheile mehr enthielt und bald von dem anderen, während Porczinsky, der die Verbindung aus einer Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol mittelst Natriumhydrosulfids darstellte, ein schwefelreiches und zersetztes Natriumsalz untersuchte. Das Porczinsky'sche Salz war frei von Ammoniumsalz und lieferte darum, mit Aetznatron erwärmt, kein Ammoniak.

Das Kalium- und Ammoniumsalz zeigen fast gleiche Eigenschaften, beide sind in Wasser schwer löslich, das Ammoniumsalz noch

beträchtlich schwerer wie die Kaliumverbindung, so dass sich letztere durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat vollständig in ersteres überführen lässt; das Natriumsalz dagegen löst sich in Wasser mit Leichtigkeit auf, es ist identisch mit der von Löw ¹⁾ aus Eisensulfat, Natriumnitrit und Natriumsulfocarbonat erhaltenen und von ihm als Eisennitrosulfocarbonat, $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}(\text{NO})_6$, beschriebenen Verbindung.

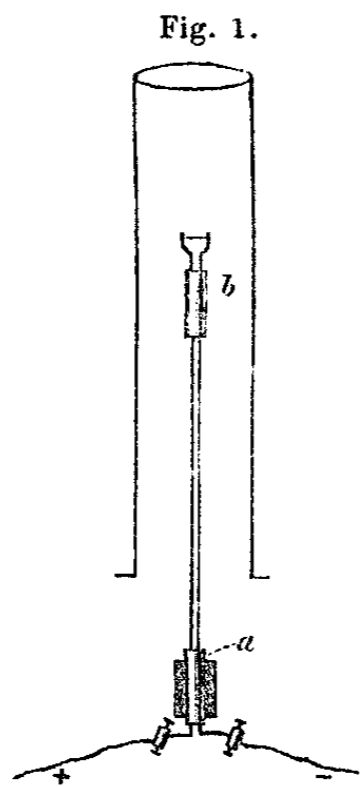
Ich werde über diese sowie über andere hierher gehörende Verbindungen demnächst berichten.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

352. Carl von Than: Sechs Vorlesungsversuche ¹⁾.

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

1) Das Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs. Diese wichtige Eigenschaft des Wasserstoffs, welche neben den chemischen Eigenschaften auf die metallische Natur dieses Elementes hinweist, kann in sehr einfacher Weise folgendermaassen bewiesen werden.



Zwei Kupferdrähte von 1.5—2 Millimeter Stärke sind durch zwei kurze Glasröhren *a* und *b* (Fig. 1) hindurchgesteckt und mittelst Gypsbreies in der Weise befestigt, dass sie sich nirgends berühren. Auf die untere Glasröhre steckt man einen gut passenden Kork, der dazu dient, um mittelst eines Statives das isolirte Kupferdrahtpaar senkrecht aufstellen zu können. Die oberen Enden der Kupferdrähte biegt man gabelförmig auseinander und verbindet die beiden durch einen sehr feinen Platindraht, welchen man einfach durch Aufwinden auf die beiden Schenkel befestigt. Die unteren Enden des Drahtpaares biegt man rechtwinklig nach aussen und verbindet dieselben mit Hilfe von Klemmschrauben mit den beiden Polen einer Batterie von 2—3 Elementen. Hierdurch erscheint der dünne Platindraht, wenn er sich in

der Luft befindet, lebhaft glühend. Stülpt man nun einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder über den glühenden Draht, so entzündet sich das Gas und die Flamme drängt sich aus demselben vor. Sobald man den Cylinder so tief hinunterdrückt, dass der Platindraht von

¹⁾ Chem. Centr. 1865, S. 948.

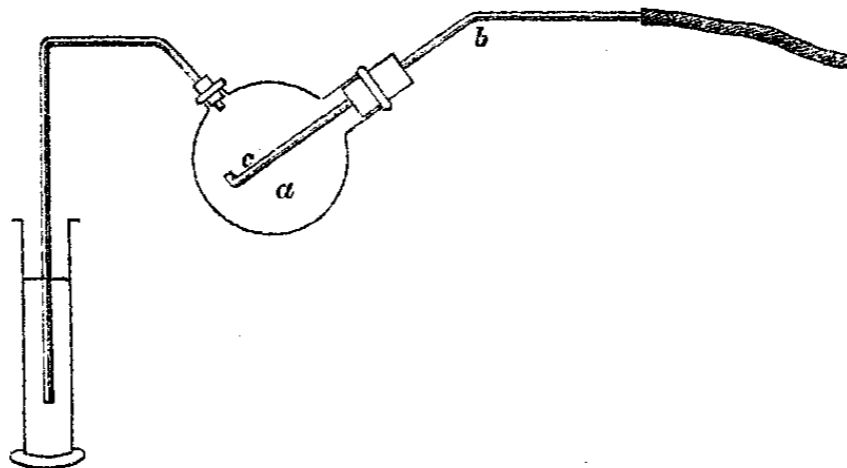
¹⁾ Vorgelegt der k. u. naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Budapest in der Fachsitzung im Mai 1878.

dem noch nicht brennenden Wasserstoff im Innern des Cylinders umgeben wird, hört das Glühen desselben sofort auf. Da der Wasserstoff ein viel besserer Wärmeleiter als die Luft ist, entzieht er dem Platindraht so viel Wärme, dass seine Temperatur unter die Glühhitze herabsinkt, wodurch das Leuchten desselben aufhört. Entfernt man den Cylinder, so wird der Platindraht in der Luft augenblicklich wieder glühend.

2) Mit der eben beschriebenen Vorrichtung kann man auch das gute oder schlechte Leitungsvermögen für Elektrizität bei verschiedenen Körpern zeigen. Zu diesem Behufe stellt man in einer senkrechten Ebene parallel kleine Stäbchen aus Zink, Eisen, Kupfer, Silber und Gaskohle einerseits und aus Glas, Schwefel, Phosphor und Holzkohle etc. andererseits auf. Man schaltet diese Stäbchen nach einander in den Kreis der Batterie ein, indem man die beiden Enden derselben mit den Polen berührt, so dass der Strom auch durch die obige Vorrichtung hindurchzugehen gezwungen ist. In den Fällen, wo man die guten Leiter berührt, wird der in der Luft sich befindende Platindraht glühend, in den anderen Fällen nicht, so dass diese Eigenschaften auch für ein grosses Auditorium leicht wahrnehmbar gemacht werden können.

3) Verbrennung des Sauerstoffs in Schwefeldampf. Die reciproke Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff oder Chlor, sowie umgekehrt, unterliegt keinen Schwierigkeiten sofern alle bei der Verbrennung beteiligte Körper gasförmig sind. Ebenso gehört es zu den einfachsten Vorlesungsversuchen, den Schwefel in Sauerstoff zu verbrennen. Die diesem Versuche entsprechende reciproke Verbrennung

Fig. 2.



des Sauerstoffs in Schwefeldampf kann in folgender Weise ausgeführt werden. In einem schief aufgestellten Kolben mit zwei ungleichen Tubulaturen (Fig. 2 *a*) werden 40—50 g vorher getrocknete Schwefelblumen mit Hilfe einer grossen Gaslampe so weit erhitzt, bis der Kolben sich mit rothbraunen Schwefeldämpfen ganz angefüllt hat. Während dieser Operation ist die Röhre *bc* sammt dem Korke aus

dem Kolben herausgenommen. Man leitet durch diese Röhre ausserhalb des Kolbens aus einem Gasometer getrockneten Sauerstoff hindurch, und regulirt die Ausströmung desselben so, dass ein glimmender Span bei der Oeffnung *c* in 2 höchstens 3 Millimeter Entfernung sich zu einer Flamme entzündet. In das etwas nach aufwärts gebogene Ende der Röhre *c* steckt man einen kleinen Splitter von Holzkohle, welcher von einer feinen Platindrahtspirale gehalten wird. Durch Hineinhalten in eine Flamme entzündet man jetzt die Kohle, führt die Röhre *bc* möglichst rasch in den Dampf des Schwefels ein und befestigt den Kork in den Hals des Kolbens, zu welchem Behufe die Röhre bei *b* mittelst eines längeren Kautschuckrohres mit dem Trockenapparat verbunden sein muss. Wenn das Einführen hinlänglich rasch gelungen ist, bleibt die Kohle durch den neben ihr ausströmenden Sauerstoff glühend, und zündet dann in dem Schwefeldampfe den nachströmenden Sauerstoff an. Der Sauerstoff brennt mit heller Flamme in dem Schwefeldampf, die Flamme nimmt aber sehr bald eine intensiv hellgelbe Farbe von dem verdampfenden Natrium des Glases an. Dass das Verbrennungsprodukt hier auch Schwefeldioxyd ist, kann dadurch gezeigt werden, dass man das gebildete Gas durch die zweite Röhre in einen Cylinder leitet, welcher eine dunkle Lösung von Jodstärke enthält. In einigen Augenblicken entfärbt sich die dunkle Flüssigkeit. Das auf diese Art erzeugte Gas hat nach einem von Hrn. G. König im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche die Dichte 32.9 (Wasserstoff = 1), die berechnete Dichte ist bekanntlich 32.

4) Die Unzerstörbarkeit der Materie bei chemischen Metamorphosen. Man nimmt eine Glasröhre von 2 Centimeter Durchmesser und etwa 15 Centimeter Länge, deren eines Ende nach Art der Eprovetten ohne Knoten rund zugeschmolzen, während das andere Ende in eine Röhre von etwa 3 Millimeter Durchmesser ausgezogen ist, und giebt durch die engere Röhre etwa 2 Centigramme frisch ausgeglühter Holzkohle hinein. Hierauf verdrängt man durch ein bis auf den Boden reichendes Capillarrohr die Luft durch getrockneten Sauerstoff und schmilzt die obere enge Röhre mit dem Löthrohr zu. Man macht jetzt eine zweite Röhre von ganz ähnlichen Dimensionen aus derselben Glassorte, deren Gewicht um ein Geringes (0.1—0.2 g) grösser ist als das der vorigen. Auf einer Wage bringt man nun durch Abschneiden kleiner Stückchen der ausgezogenen Spitze des leeren Gefässes beide genau ins Gleichgewicht und schmilzt dann auch das zweite Gefäss zu. Sollte zu viel vom Glase abgenommen worden sein, so kann man das Fehlende mit dem Löthrohre nachträglich leicht an die zugeschmolzene Spitze anschmelzen. Legt man die so vorbereiteten Röhren auf die beiden Schalen einer Wage, so kann man durch Oeffnen der Wage das Gleichgewicht derselben vor dem Audi-

torium leicht beweisen. Die Kohle enthaltende Röhre erwärmt man jetzt am Boden durch eine kleine Gasflamme soweit, dass die Kohle sich entzündet. Durch fortwährendes Schütteln der Röhre geht die Verbrennung, wenn die Kohle auch trocken war, mit starkem Glanze vor sich, ohne dass die Röhre springt, während die Kohle bald vollständig verschwindet. Nach dem völligen Erkalten zeigt man wieder auf der Wage, dass das Gleichgewicht nicht gestört worden ist, daher das Gewicht durch die Verbrennung unverändert geblieben, was die Unzerstörbarkeit der Materie beweist. Einen ähnlichen Versuch kann man in einer zweiten Röhre mit Schwefel und in einer dritten mit sehr wenig Schiessbaumwolle ausführen. Diese Versuche beweisen in exacter Weise, dass bei den Erscheinungen der Verbrennung und überhaupt bei chemischen Metamorphosen die in den Umwandlungen beteiligten Stoffe, bezüglich ihrer Masse constant bleiben, d. h. nicht zerstört werden.

5) Die Verbreitung der Gase durch Diffusion. Wenn Anfänger die Versuche über die Diffusion des Wasserstoffs in Luft durch poröse Wände sehen, können sie sich leicht falsche Vorstellungen über die Art bilden, nach welcher sich ein Gas in Folge der Diffusion von einem Orte zu einem andern fortpflanzt. Namentlich kann diese falsche Vorstellung dann zu Stande kommen, wenn sie auf die grosse theoretische Geschwindigkeit der Gasmoleküle aufmerksam gemacht werden, welche sich aus obigen Versuchen ableiten lassen. Die Verbreitung der Gase erfolgt trotz der grossen Diffusions-

Fig. 3.

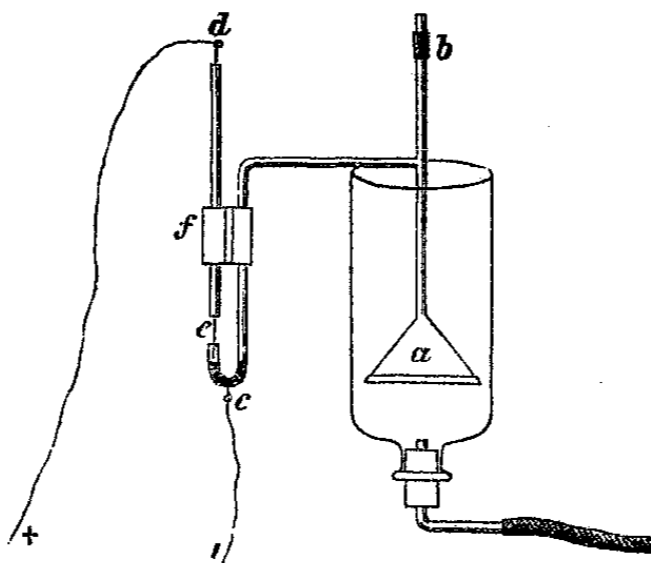


Geschwindigkeit ihrer Theilchen durch die fortwährende Richtungsänderung und Reflexionen derselben verhältnissmässig recht langsam, was in folgender Weise gezeigt werden kann. Auf dem Boden eines langen Glascylinders (Fig. 3) klebt man einen Streifen von weissem Filtrirpapier, den man zuvor mit Bleizuckerlösung getränkt und so weit ausgepresst hat, dass er eben noch feucht geblieben ist. Der Papierstreifen darf höchstens bis zu einem Drittel des Cylinders hinabreichen. Man stellt nun den Cylinder auf seinen eingeschliffenen Stöpsel, welcher ein wenig hohl und offen ist, nachdem man in die Höhlung des Stöpsels etwas Schwefelwasserstoffwasser gegossen hat. Aus dem oben angeführten Grunde wird der Papierstreifen erst im Verlaufe von etwa 10—15 Minuten am unteren Rande

deutlich gefärbt, was sich nach und nach auch weiter oben einstellt. In einem zweiten ganz ähnlichen Cylinder macht man zu gleicher Zeit denselben Versuch mit feuchtem Schönbein'schen Papier und Chlorwasser. Aus diesen Versuchen wird es verständlich, warum sich der Geruch von flüchtigen Flüssigkeiten oder Gasen in einem Zimmer mit ruhender Luft erst nach verhältnissmässig längerer Zeit auf grössere Entfernungen fortpflanzt.

6) Diffusion der Gase durch Colloidmembranen. Zur Demonstration der Gasdiffusion durch poröse Scheidewände wie Gyps, Graphit, Thon etc. giebt es schon zahlreiche, sehr instructive Vorlesungsversuche. Ich halte es für sehr wünschenswerth, dass die durch Graham zuerst studirte Gasdiffusion durch Colloidmembranen, welche eine nicht minder wichtige Art der Diffusion ist, auch durch einen passenden Vorlesungsversuch versinnlicht werden könne. Diese Art der Diffusion besteht eigentlich darin, dass die auf den beiden Seiten der colloidalen (oder Flüssigkeits-) Membran vorhandenen Gase durch die Substanz des Membran absorbirt werden, und in diesem Medium ihre Diffusionsbewegung so lange fortsetzen, bis sie an die entgegengesetzte Oberfläche anlangen. Hier erfolgt die Mischung der Gase so, wie dies bei der Diffusion eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases in eine anderes Gas enthaltende Atmosphäre der Fall ist. Diese verwickelten Vorgänge nehmen viel Zeit in Anspruch. Hauptsächlich diese Langsamkeit ist die Ursache davon, dass in derselben Zeit viel geringere Druckdifferenzen zu Stande kommen können, als bei den entsprechenden Versuchen mit porösen Scheidewänden. Trotz

Fig. 4.



dieser ungünstigen Umstände gelingt der Beweis der Diffusion durch Colloidmembrane für Vorlesungszwecke mit Hilfe folgender Vorrichtung. Man schneidet aus einem sehr kleinen Kautschukballon, wie dieselben zu den Kinderspielereien benutzt werden, ein Drittel des an der Oeffnung befindlichen Theiles ab und spannt den Rest des Ballons auf einen Glasrichter von 8—10 Centimeter Durchmesser. Damit die Membran luftdicht schliesse, spannt man über diesen noch einen aus einem dicken und grossen Kautschukschlauch abgeschnittenen Ring in der Weise auf, dass der grössere Theil der Breite des Ringes über den Conus des Trichters, der kleinere Theil dagegen in die Ebene des Trichterrandes zu liegen kommt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass an der gespannten Membran nirgends zufällige Beschädi-

gungen vorkommen, stellt man den Trichter mit Hilfe eines Statives in eine nach oben gekehrte Glasglocke ein, deren Hals man auf demselben Stative festklemmt. Der Trichter ist mittelst einer seitlichen Röhre mit einem U-förmigen Rohr verbunden. In den Bogen des letzteren giesst man so viel Quecksilber, das derselbe gerade abgeschlossen wird, und verbindet den bei *c* eingeschmolzenen Platindraht mit dem einen Leitungsdrath einer elektrischen Glocke, während der andere Leitungsdrath mit *d* verbunden wird. Dies ist ein Kupferdrath, welcher in eine längere Glasröhre eingesteckt ist, und am unteren Ende den eingeschmolzenen Platindraht *e* berührt. Das äussere Ende des Platindrahtes ist zu einer sehr feinen Spitze zugefeilt. Wenn die Glasröhre, welche in den durchbohrten Korkstopfen *f* mit geringer Reibung leicht verschiebbar ist, so weit hinuntergedrückt wird, dass die Platinspitze das Quecksilber berührt, so fängt die Glocke zu läuten an. Die Röhre zieht man nun vorsichtig soweit hinauf, dass das Läuten gerade aufhört, aber die Spitze in kaum sichtbarer Entfernung der Quecksilberkuppe möglichst nahe zu stehen kommt. Hierauf leitet man anfangs einen raschen später langsamen Strom von getrockneter Kohlensäure in die Glocke von unten ein. Nach 5—10 Minuten fängt die Glocke von selbst kräftig zu läuten an, zum Beweise dessen, dass durch die Kautschukmembran in derselben Zeit mehr Kohlensäure eindringt, als Luft ausgetreten ist, wodurch eine Druckzunahme, also eine geringe Hebung des Quecksilbers im äusseren Schenkel erfolgt und die Thätigkeit der Glocke zu Stande kommt. Wie aus diesem Versuche ersichtlich, geschieht die Diffusion durch die colloidale Kautschukmembran viel langsamer, aber in entgegengesetztem Sinne, wie durch poröse Scheidewände. Das Ende der Trichterröhre bei *b* ist durch eine Kautschukröhre und einen Glasstab mittelst Kupferdraht luftdicht abgeschlossen. Diese Oeffnung dient dazu, damit man im Falle einer Wiederholung des Versuches, die im Trichter enthaltene Kohlensäure durch ein Capillarrohr aussaugen könne.

353. C. Graebe: Ueber die Constitution des Alizarinblaus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

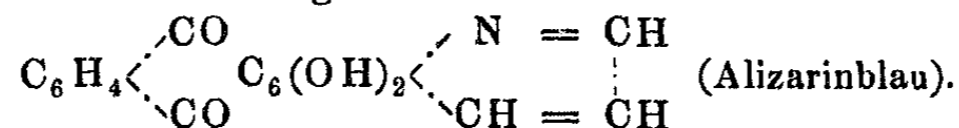
Als Ergänzung meiner im vorigen Jahre in diesen Berichten erschienen kurzen Abhandlung über Alizarinblau theile ich im Folgenden die Anschauung mit, welche ich mir über die Constitution dieses Farbstoffs gebildet habe.

Die Analysen der Salze und Aether des Alizarinblaus haben vollkommen die früher aufgestellte Formel $C_{17}H_9NO_4$ bestätigt.

Aus dem Gesamtverhalten des Blaus und seiner Derivate folgt unzweifelhaft, dass es wie das Alizarin zwei Hydroxyle und zwei

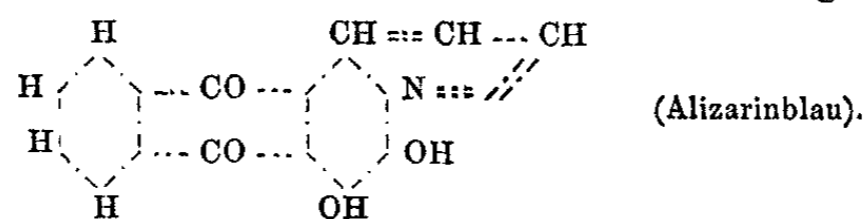
Ketonsauerstoffatome enthält. Die beiden Atome Sauerstoff, welche das Nitroalizarin bei seiner Umwandlung in den blauen Farbstoff verliert, sind demnach diejenigen der Nitrogruppe. Es bleibt nun die Frage zu lösen, in welcher Art verbinden sich mit dem Stickstoff oder anderen Elementen des Nitroalizarins die drei aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome.

Meiner Ansicht nach ist es nun sehr wahrscheinlich, wenn auch noch nicht streng bewiesen, dass die Darstellung des Alizarinblaus auf einer Chinolinbildung beruht. Dieser Anschauung nach kommt diesem Anthracenderivat folgende Formel zu:

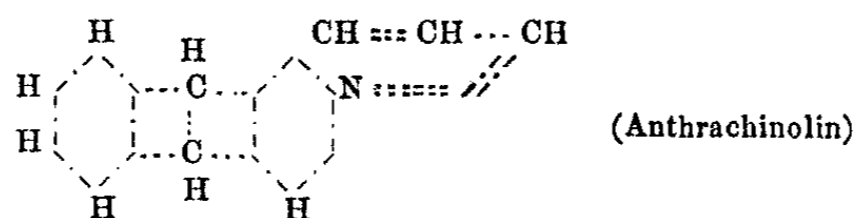


Dass nur in einem der beiden Benzolkerne des dem Blau zu Grunde liegenden Anthracens Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt sind, geht aus der Thatsache hervor, dass das Alizarinblau durch Oxydation leicht und reichlich Phtalsäure liefert.

Berücksichtigt man ferner, dass das Nitroalizarin von Rosenstiehl und Caro, welches zur Blaufabrikation benutzt wird und ebenfalls bei der Oxydation Phtalsäure liefert, nicht in Purpurin übergeht, während das isomere Perkin'sche Nitroalizarin sich in Purpurin verwandeln lässt, so kann man obige Formel noch vollständiger auflösen. Das erstere Nitroalizarin muss die Nitrogruppe in der Stellung 3 enthalten, wenn man die Stellung der Hydroxyle mit 1 und 2 bezeichnet, da Purpurin nach Baeyer die Structur 1, 2 und 4 hat. Demnach ergibt sich für das Alizarinblau die aufgelöste Formel



Die aus dem Alizarinblau durch Erhitzen mit Zinkstaub sich bildende Base hat alsdann die Constitution:



und man kann sie als Anthrachinolin bezeichnen. Sie steht zum Anthracen in derselben Beziehung wie Chinolin zum Benzol.

In Uebereinstimmung mit dieser Formel zeigt auch die Verbindung, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}^1$), den Charakter einer tertiären Base. Oxydations-

¹⁾ Obwohl ich in Betreff aller experimentellen Details auf eine spätere ausführliche Abhandlung verweise, hole ich doch hier die Schmelzpunktsangabe des
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.

mittel führen sie leicht in ein Chinon, $C_{17}H_9O_2N$, über, welches mit Zinkstaub und Natronlauge eine dem Anthrachinon analoge Reaction liefert. Letztere Thatsache beweist, dass die aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome nicht in Reaction mit den Chinonsauerstoffatomen des Nitroalizarins treten.

Die kürzliche, von Königs (diese Berichte XII, 453) aufgefundene Synthese des Chinolins scheint mir sehr zu Gunsten obiger Formel des Alizarinblaus zu sprechen. Die Bildung des Chinolins aus Anilin einerseits und Jodallyl andererseits liefert eine gewisse Analogie zu der Entstehung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin und Glycerin. Dort liefern die Amidogruppe und Allyl unter Verlust von Wasserstoff, hier die Nitrogruppe und Glycerin unter Abspalten von Sauerstoff und Wasser die für die Chinolinkörper charakteristische Gruppe.

Auf die experimentellen Beobachtungen in Betreff der genannten Verbindungen gehe ich an dieser Stelle nicht ein, da ich in Kürze die erhaltenen Resultate über Alizarinblau für Liebig's Annalen zusammenstellen werde.

Genf, Universitätslaboratorium.

354. R. Bourcart: Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäuren.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Eine genauere Untersuchung der Anthrachinonsulfonsäuren hat mich dazu geführt, auch das Verhalten derselben gegen Ammoniak zu studiren. Es hat sich dabei ergeben, dass schon bei 180° der Schwefelsäurerest austritt und eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindungen ¹⁾ entstehen.

Anthrachinonmonosulfonsaures Natron wurde während 48 Stunden mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak auf 180° erhitzt. In der Röhre hatte sich ein Gemenge von Krystallen gebildet, die mit heissem Wasser ausgewaschen wurden. Es blieben dunkelrothe Krystalle zurück, welche in Wasser und in Alkalien unlöslich sind. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, lösen sich aber nicht in Aether. Sie krystallisiren in mehr oder weniger intensiv gefärbten rothen Nadeln. Bei 301° schmelzen sie und liefern beim Sublimiren

Anthrachinolins nach. Dasselbe schmilzt bei 170° und siedet etwas höher wie Schwefel. Bei einer Bestimmung, die ich der Freundlichkeit von Herrn Crafts verdanke, destillirte die Base bei 446° (bei dem mittleren Barometerstand von Genf 728 mm).

¹⁾ Ich beabsichtige die von Hrn. Bourcart aufgefundene Reaction im hiesigen Laboratorium weiter verfolgen zu lassen, um festzustellen, welche Sulfonsäuren durch Ammoniak in stickstoffhaltige Körper übergeführt werden. Graebe.

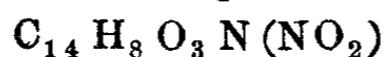
Krystalle, welche die grösste Aehnlichkeit mit sublimirtem Alizarin zeigen.

Die Analysen führen zu der Formel, $C_{14}H_9O_3N$, welche daher derjenigen eines Amidoxyanthrachinons entspricht. Nur ist es auffallend, dass obige Verbindung sich nicht wie die beiden bekannten Amidoxyanthrachinone in Alkalien löst. Ich wage es daher nicht schon jetzt eine bestimmte Ansicht über die Constitution derselben auszusprechen.

Essigsäureanhydrid führt sie beim Erhitzen auf 120° in ein Derivat über, welches in Alkohol und Aether ziemlich löslich ist und aus chromgelben, undeutlichen Krystallen besteht und bei 257° schmilzt, sich aber nicht sublimiren lässt. Die Analyse führt zu Zahlen, die einer triacetylrten Verbindung entsprechen,



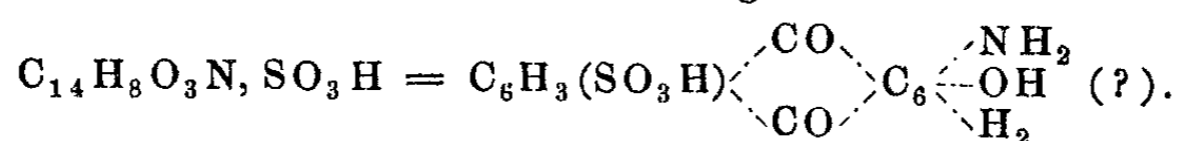
Beim Behandeln der in Wasser suspendirten Verbindung mit Kaliumnitrit unter Zufügen von verdünnter Schwefelsäure wurde ein bei 240° schmelzender, und in gelben Nadeln sublimirender Körper erhalten, welche die Zusammensetzung einer Nitroverbindung



hat.

Erhitzen mit Zinkstaub verwandelt obige Verbindung in einen Körper, der noch Sauerstoff enthält, aber mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge keine Anthrachinonreaction mehr zeigt. Er löst sich mit prächtigem Dichroismus in Alkohol, Benzol und Aether. Die Farbe der Lösungen ist braungelb mit grüner Fluorescenz. Er krystallisirt in hellgelben Blättchen, welche bei 210° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in verdünnter Salzsäure und wird durch Ammoniak gefällt. Obwohl die Analysen unter sich ziemlich stimmen (im Mittel $C = 76.4$, $H = 5.6$ und $N = 5.0$), so ist es mir nicht möglich, schon eine Formel aufzustellen.

Anthrachinonbisulfonsaures Natron (dem Isopurpurin entsprechend) in derselben Weise mit Ammoniak erhitzt, liefert einen stickstoffhaltigen Körper, welcher noch einen Schwefelsäurerest enthält und daher noch den Character einer Säure besitzt. Er löst sich in Ammoniak mit dunkelkirschrother Farbe. Auf Säurezusatz scheidet er sich in Form blavioletter Flocken aus. Die Analyse entspricht in Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel genau der Formel:



Der Stickstoffgehalt wurde etwas zu gering gefunden, was vermuthlich von einer Beimengung einer Dioxyanthrachinonmonosulfosäure herrührt. Die Elementaranalyse des Ammoniaksalz entspricht

der Formel: $C_{14}H_8O_3N, SO_3NH_4$. Das Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Ich hoffe später die noch zweifelhaften Punkte in Betreff obiger stickstoffhaltiger Körper aufklären zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

355. Watson Smith: Durch Einwirkung von Antimontrichlorid oder Wismuthtrichlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzeugte, charakterische Farbenreactionen.

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

Antimontrichlorid.

Naphtalin. Man verfährt am besten bei diesen Reactionen, wenn man in einen kleinen Porzellantiegel etwa 1.5 g krystallisiertes Antimontrichlorid hineinbringt, dies über einer kleinen Flamme schmilzt und noch etwas weiter erhitzt. Zunächst lässt man eine kleine Spur der Substanz auf den inneren Rand des Tiegels fallen, und lässt dann durch Neigung des letzteren das geschmolzene Chlorid mit dem Körper in Berührung kommen. Derselbe schmilzt und wird von der Flüssigkeit mehr oder weniger aufgelöst, während gleichzeitig eine gewisse Färbung auftritt, die beim Wiederaufrechtstellen des Tiegels sich in gefärbten Streifen zeigt. Wenn man auf oben erwähnte Weise spurenweise verunreinigtes Naphtalin behandelt, so bekommt man eine carmoisinrothe Färbung, die bei weiterem Zusatz von Naphtalin intensiver wird. Chemisch reines Naphtalin giebt keine Färbung. Diese Reaction ist ein ausgezeichnetes Kennzeichen für die Reinheit des Naphtalins. Die schönen, glänzenden, rhombischen Tafeln, die sich beim Abkühlen bilden, sind auch für Naphtalin sehr charakteristisch.

Anthracen, nur spurenweise zur Schmelze hinzugefügt, erzeugt eine gelblichgrüne Färbung. Beim Zusatz eines Ueberschusses von diesem Kohlenwasserstoff wird die Farbe nicht zerstört oder vermindert. Beim Abkühlen bilden sich farblose Nadeln eines Additionsproduktes von Anthracen und Antimontrichlorid, die für Anthracen charakteristisch zu sein scheint.

Phenanthren. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in der Schmelze nicht so leicht auf, wie das Anthracen. Er erzeugt eine schwach grünliche Färbung.

Diphenyl. Keine Färbung.

Die drei isomeren Dinaphtyle geben auch keine Färbung.

Stilben. Das geschmolzene Antimontrichlorid darf für diese Reaction nur so heiss sein, dass man den kleinen Tiegel bequem in der Hand halten kann. Die kleinste Spur vom Kohlenwasserstoff verursacht eine tief orange Färbung, die leicht bei stärkerem Erhitzen

verschwindet, selbst wenn schon ein ziemlicher Ueberschuss von Stilben vorhanden ist.

Triphenylmethan giebt keine Färbung; im Ueberschuss eine grünliche.

Chrysen. Herr Professor Gräbe in Genf war so gütig, mir Proben von Chrysen und Pyren zuzusenden. Ich habe beide unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, und jenes aus Benzol-, dieses aus Ligroin-äther im reinen Zustande erhalten.

Das Chrysen erzeugt, selbst in Spuren angewendet, eine goldgelbe Färbung.

Pyren löst sich im Chlorid nicht so leicht auf, wie das Chrysen und giebt eine schwach grüne Färbung. In diesem Falle ist es nöthig, die Schmelze stärker zu erhitzen als beim Chrysen.

Wismuthtrichlorid.

Naphtalin. Stärkere oder schwächere, orangerothe Färbung mit einem Stich ins Carmoisinroth, je nach der Unreinheit. Vollkommen rein, giebt Naphtalin keine Färbung. Beim Abkühlen scheiden sich zuerst gelbe, durchsichtige, lanzettenförmige Nadeln von einem Additionsprodukt des Wismuthtrichlorids mit Naphtalin aus.

Anthracen. Purpurschwarze Färbung. Sehr charakteristisch (siehe Phenanthren).

Phenanthren. Entweder braune oder grünlichbraune Farbe, wird dunkler bei weiterem Zusatz von Kohlenwasserstoff.

Diphenyl. Keine Färbung.

Dinaphtyle. Isodinaphtyl giebt keine oder eine sehr schwach bräunliche Färbung. Mit den zwei anderen Isomeren konnte keine Reaction erhalten werden.

Da das Wismuthtrichlorid, welches ich besass, sich schwierig zu einer hellen, durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen lässt, so habe ich für jetzt die weitere Untersuchung dieser Reactionen aufgeschoben. Zur Unterscheidung des Phenanthrens vom Anthracen ist diese Reaction sehr zu empfehlen.

Die folgende kleine Tabelle giebt kurz die Reactionen mit Antimontrichlorid wieder.

Diphenyl = 0 Triphenylmethan = 0 Stilben = schön orange- rothe Färbung, beim stärkeren Erhitzen leicht verschwindend	Naphtalin = prächt- ig carmoisinroth	Anthracen = grünlich- gelb, beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln aus [BiCl ₃ = purpur- schwarze Färbung] Phenanthren = schwach grünlich [BiCl ₃ = braun oder grünlichbraun	Chrysen = goldgelbe Färbung Pyren = grüne oder grünliche Färbung schwerer löslich als Chrysen
---	---	--	--

Reactionen durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf
die Alkaloide.

Coniin. Es findet keine Färbung statt.

Nicotin. Es findet keine Färbung statt.

Morphin. Spuren erzeugen keine, grössere Mengen eine schwachgrünliche Färbung.

Apomorphin. Keine Färbung.

Codein. Gerade wie Morphin.

Narcotin. Das geschmolzene Trichlorid muss erhitzt werden, bis es zu rauchen anfängt. Spuren geben dann eine dunkelolivengrünliche Färbung, die fast schwarz erscheint. Auf weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit olivengrün.

Thebaïn. Bei einer Temperatur, bei der der Tiegel noch eben in der Hand zu halten ist, sogar bei Spuren, blutrothe Färbung, die beim höheren Erhitzen sogleich wieder verschwindet, auch wenn grössere Mengen vorhanden waren. Erhitzung bis zum beginnenden Sieden des Trichlorids erzeugt eine neue Färbung von Braun mit einem Stiche ins Olivengrüne.

Papaverin. Keine Farbe.

Narceïn. Kleinere Mengen beim Neigen des Tiegels schwefelgelbliche Streifen.

Strychnin. Keine Färbung.

Brucin. Auch bei geringsten Spuren schöne, tiefrothe oder purpurrothe Färbung, die anfangs beinahe schwarz erscheint. Diese Färbung wird selbst in der nocherhitzten Flüssigkeit leicht erzeugt.

Chinin. Keine Färbung.

Cinchonin. Keine Färbung.

Veratrin. Ziegelrothe Färbung, die beim höheren Erhitzen verschwindet. Bei Anwendung von grösseren Mengen verschwindet bei höherer Temperatur die Färbung nur theilweise.

Atropin. Keine Färbung.

Aconitin. Eine bronzebraunliche Färbung.

Santonin. Selbst bei ziemlichen Mengen tritt erst bei anfangendem Sieden eine dunkle bläulicholivengrünliche Färbung ein. Diese Reaction ist eine sehr charakteristische.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der eben erwähnten Reactionen.

I bedeutet, dass das Antimontrichlorid etwas über sein Schmelzpunkt erhitzt ist;

II bedeutet, dass das Antimontrichlorid geschmolzen und stark, doch noch nicht ganz bis zum Siedepunkt erhitzt ist;

0 bedeutet, dass das Antimontrichlorid keine Färbung erzeugt hat.

Flüchtige Alkaloide	Opium-Alkaloide	Strychnos-Alkaloide	Cinchona-Alkaloide	
Coniin = 0 Nicotin = 0	Morphin = 0 [Apomorphin = 0] Codein = 0 Thebain I = roth II = 0 Papaverin = 0 Narcotin II = dunkelolivengrün Narcein I = 0 bei Spuren. Schwefelgelb bei grösseren Mengen	Strychnin = 0 Brucin I u. II = schön purpurroth	Chinin = 0 Cinchonin = 0	Veratrin I u. II ziegelroth Atropin = 0 Aconitin = broncebraun Santonin I = 0 II = dunkles bläulicholivengrün.

Brucin, Thebain, Veratrin. Um die Empfindlichkeit der betreffenden Reaction auf Brucin einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wurde Strychnin, Atropin, Cinchonin, Chinin und Aconitin mit einer Spur von Brucin gemischt. Lässt man einen kleinen Theil obigen Gemisches in die Antimontrichloridschmelze hineinfallen, so erscheint sogleich an der Berührungsstelle eine schön rothe Färbung. Natürlich konnte Veratrin nicht in Gegenwart von Brucin, hingegen Brucin leicht in Gegenwart von Veratrin erkannt werden, da bei stärkerem Erhitzen eine Spur von Veratrin nur eine bald verschwindende Färbung bewirkt. Bei Anwendung von nahezu Siedepunkttemperatur ist die Einwirkung auf die rothe Färbung dieser drei Körper eine verschiedene. Unter diesen Umständen spurenweise hineingebracht, giebt

Thebain	Veratrin	Brucin
keine Färbung oder eine, die gleich verschwindet. Zum Siedepunkt erhitzt, tritt eine olivenbräunliche Färbung ein	Färbung, die verschwindet, jedoch langsamer als bei Thebain. Bei grösseren Mengen findet die Entfärbung nicht vollständig statt, und wird die Schmelze nach und nach röthlichbraun	schon bei geringsten Spuren tiefrother Fleck, der nur langsam verschwindet. Bei grösseren Mengen stärkere Färbung, die unter keiner Bedingung verschwindet. Beim Siedepunkt in eine purpurbräunliche Färbung übergehend.

Ich beabsichtige die Untersuchung dieser Farbenreactionen fortzusetzen, und hoffe, bald weitere Resultate liefern zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, 8. Juli.

356. Jul. Philipp: Erstarrungspunkt des Broms.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die seitens verschiedener Beobachter über die Erstarrungstemperatur des Broms gemachten Angaben weichen bedeutend von einander ab. Balard hatte angegeben, dass das Brom bei -18° noch flüssig sei; nach Sérullas erstarrt dasselbe bei -18 bis -20° , nach Liebig bei -25° , nach Quincke bei -20° , nach Baumhauer bei $-24,5^{\circ}$. Dem gegenüber bestimmte Pierre den Gefrierpunkt zu $-7,5$ bis $-7,8^{\circ}$, Regnault zu $-7,32^{\circ}$.

Auf diese thatsächlichen Verhältnisse von Hrn. Prof. Rammelsberg aufmerksam gemacht, unternahm ich es, den Erstarrungspunkt des Broms von Neuem festzustellen.

Zum Zwecke der Reinigung wurde käufliches Brom in Aetzbaryt gelöst, das sich hierbei bildende Bariumbromat nach dem Auswaschen durch Glühen in Brombarium verwandelt und letzteres mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Wasser gewaschen und theils durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure und darauf folgende Destillation, theils durch Destillation über Chlorcalcium getrocknet. Die letzterwähnten Destillationen, welche mehrmals wiederholt wurden, wurden im Wasserbade unter Vermeidung jeder Kork- und Kautschukverbindung ausgeführt. Das auf diese Weise gereinigte Brom erstarrte bei wiederholten Versuchen stets zwischen $-7,2$ und $-7,3^{\circ}$. Ueberschmelzungserscheinungen konnten nicht wahrgenommen werden.

Das nicht gereinigte Brom erstarrte bei einer niederen Temperatur, bei -9 bis -10° . Um den Einfluss festzustellen, welchen fremde Bestandtheile auf den Gefrierpunkt des Broms ausüben, wurde ein Theil desselben mit Jod (ca. 2 pCt.) versetzt, während durch einen andern Theil kurze Zeit Chlor geleitet wurde. Durch den Jodgehalt wurde der Gefrierpunkt nur unwesentlich erhöht, durch den Chlorgehalt dagegen bedeutend erniedrigt. Das chlorhaltige Brom (der Chlorgehalt betrug 3—4 pCt.) wurde bei -15° noch nicht fest. Das feste Brom besitzt, frisch aus dem Erstarrungsgefäße herausgenommen, eine braune Farbe, ähnlich der des flüssigen Broms und muschligen Bruch, erhält jedoch an der Luft, wie es scheint durch den Einfluss der Feuchtigkeit, eine graue, an das Jod erinnernde Farbe und krystallinisches Aussehen.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

357. C. Böttinger: Neue Darstellungsweise der Schwefeldimilchsäure.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 17. Juli.)

In meiner Abhandlung „Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure“¹⁾ zeigte ich, dass Schwefeldimilchsäure entsteht, wenn die mit Silberoxyd versetzte, wässrige Lösung der Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die Schwefeldimilchsäure habe ich später auch aus der α -Chlorpropionsäure²⁾ dargestellt. Neuerdings fand ich, dass aus brenztraubensaurem Kalium und Schwefelwasserstoff, Schwefeldimilchsäure gewonnen werden kann.

Die concentrirte, kalt gehaltene, wässrige Lösung der Brenztraubensäure (Siedep. 163—165°) wurde mit concentrirter Kalihydratlösung neutralisirt, in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff längere Zeit eingeleitet, dieselbe hierauf mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische, goldgelbgefärbte Lösung wurde eingedampft, der syrupöse Rückstand mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und einige Zeit stehen gelassen. In derselben scheidet sich Schwefel ab, dessen in Lösung bleibenden letzten Antheile am einfachsten durch längeres Schütteln der Flüssigkeit mit Quecksilber entfernt werden. Hierauf wurde die Lösung eingedampft. Es blieb ein hellgelbgefärbter Syrup zurück, welcher unter keinen Umständen krystallisirte, aber die Reactionen der Schwefeldimilchsäure, so z. B. gegen Bleiessig und Silbernitrat zeigte. Die Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt. Dieses Salz besitzt die Eigenschaften und Zusammensetzung des schwefeldimilchsäuren Bariums. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.2285 g Subst. lieferten nach Carius 0.1786 g BaSO₄
entspr. 10.73 pCt. S.
II. 0.2746 g Subst. lieferten nach Carius 0.2166 g BaSO₄
entspr. 10.83 pCt. S.
III. 0.2106 g Subst. lieferten nach Carius 0.1541 g BaSO₄
entspr. 43.03 pCt. Ba.

	Berechnet für (C ₃ H ₅ CaSO ₂) ₂ ·H ₂ S	Gefunden		
S	10.22 pCt,	10.73	10.83	— pCt.
Ba	43.77 -	—	—	43.03 - .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm 188.

²⁾ Ibid. 196.

³⁾ De Clermont hat 1873 Brom auf eine Sulfobrenztraubensäure einwirken lassen. Meine Kenntniss von dieser Sulfosäure beschränkt sich auf das Wort, denn das Bull. soc. chim. steht mir nicht zu Gebote und ein eingehenderes Referat findet sich nicht im Jahresbericht.

Zur weiteren Charakteristik habe ich die Schwefeldimilchsäure in Schwefelmilchsäure übergeführt. Zu dem Ende wurde die wässrige Lösung der aus dem Barytsalze abgeschiedener Säure mit Silberoxyd versetzt und andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft. Nach einigem Stehen verwandelte sich die zurückgebliebene Masse in einen Krystallbrei, der abfiltrirt, mit wenig Wasser abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Krystalle sind Schwefelmilchsäure und besitzen alle von mir früher beschriebenen Eigenschaften.

Durch das Mitgetheilte dürften meine Versuche über die Verwandlung der Brenztraubensäure in Schwefelkörper ihren Abschluss erreicht, zugleich aber auch an Interesse gewonnen haben. Denn gerade bei dieser Säure lässt sich der Einfluss der chemischen und physikalischen Natur gewisser, der anorganischen Chemie zugehörigen Körper, wie Wasser, Kalihydrat, Silberoxyd (hydrat?) in eleganter Weise erkennen.

Braunschweig, 16. Juli 1879.

358. Victor Meyer und Carl Meyer: Ueber das Verhalten des Chlors bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 17. Juli.)

In weiterer Verfolgung unserer Versuche über die Dichte der Dämpfe bei sehr hoher Temperatur haben wir begonnen, die specifischen Gewichte der Elemente im Gaszustande bei höchster Gelbglut zu untersuchen. Um zunächst nochmals sicher fest zu stellen, dass unser Verfahren bei dieser Temperatur eben so zuverlässig sei, wie bei anderen Wärmegraden, und namentlich dem Einwande zu begegnen, dass möglicherweise das Stickstoffmolekül, dessen Unveränderlichkeit bei dieser Temperatur unser Verfahren voraussetzt, eine Dissociation erleide, haben wir zur Probe eine Substanz gewählt, welche mehr als irgend eine andere zu der Erwartung berechtigt, dass sie eine absolut unveränderliche Dampfdichte habe. Es ist dies das Quecksilber. Da sein Dampf schon bei niedrigerer Temperatur aus isolirten Atomen besteht, so ist bei ihm die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Spaltung so gering wie möglich.

Wir haben deswegen noch zwei Bestimmungen der Dampfdichte des Quecksilbers ¹⁾ ausgeführt, und zwar die eine bei ca. 440° im Glasgefäße im Bleibade, die zweite im Porzellangefäße bei ca. 1567° C. ²⁾. Sie ergaben:

¹⁾ Das benutzte Quecksilber war dasselbe, dessen Reinigung wir (diese Berichte XI, 2259) beschrieben haben.

²⁾ Die Bestimmungen bei hoher Temperatur führen wir in der früher beschriebenen Weise, jedoch mit zwei kleinen Modificationen aus: Als Deckplatte

- 1) bei ca. 440°: Substanz = S = 0.0905 g, Zimmertemperatur = t = 20° C., Barometer = B = 722.3 mm, Stickgasvolumen = V = 11.8 ccm.
- 2) bei ca. 1567°: S = 0.0923 g, t = 20.5°, B = 719.8 mm, V = 12.2 ccm.

Dampfdichte	Gefunden bei		Berechnet für Hg
	ca. 440°	ca. 1567°	
	6.86	6.81	6.91.

Nachdem durch dies Ergebniss die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Untersuchung etwaiger Dissociationserscheinungen der Elemente bestätigt war, haben wir Versuche mit anderen Elementen begonnen. Wir haben dabei sechs Versuchstemperaturen eingehalten, die sich auf ca.

620°, 808°, 1028°, 1242°, 1392° und 1567° beziffern, und denen die folgenden calorimetrischen Bestimmungen zu Grunde liegen:

- A. 1) Platinblock = p = 88.25 g, Kupfercalorimeter sammt Rührer = c = 59.5 g, Calorimeterwasser = w = 257.0 g.
Anfangstemperatur des Calorimeterwassers = t = 19.7° C.
Endtemperatur desselben = t₁ = 26.7°; Temperatur = T gefunden = 619.0°.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 266 g, t = 19.8° C., t₁ = 26.6° C., T gef. = 621.7° C.
- B. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 255.0 g, t = 21.7° C., t₁ = 31.2° C., T gef. = 805.8° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 258.0 g, t = 21.8° C., t₁ = 31.25° C., T gef. = 810.5° C.
- C. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 257.0 g, t = 22.1° C., t₁ = 34.5° C., T. gef. = 1024.6° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 260.5 g, t = 22.18° C., t₁ = 34.5° C., T gef. = 1031.3° C.
- D. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 278.0 g, t = 22.25° C., t₁ = 36.2° C., T gef. = 1238.2° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 269.0 g, t = 22.28° C., t₁ = 36.70° C., T. gef. = 1244.7° C.
- E. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 258.0 g, t = 20.9° C., t₁ = 38.78° C., T. gef. = 1394.8° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 276.0 g, t = 19.8° C., t₁ = 36.5° C., T. gef. = 1389.5° C.

für den Ofen benutzen wir jetzt, statt des früher verwandten Eisenblechs, eine durchbohrte Thonplatte; das Einleiten des Stickstoffs in den glühenden Apparat nehmen wir nicht mehr mit Hilfe einer Eisenblechröhre (welche bald verbrennt), sondern mittelst einer 1 m langen Platinröhre von 3¼ mm lichter Weite und 0.6 mm Wandstärke vor.

- F. 1) $p = 88.25 \text{ g}$, $c = 59.5 \text{ g}$, $w = 272.0 \text{ g}$, $t = 20.4^\circ \text{ C}$,
 $t_1 = 39.6^\circ \text{ C}$, $T_{\text{gef.}} = 1573.6^\circ \text{ C}$.
 2) $p = 88.25 \text{ g}$, $c = 59.5 \text{ g}$, $w = 268.0 \text{ g}$, $t = 20.55^\circ \text{ C}$,
 $t_1 = 39.85^\circ \text{ C}$, $T_{\text{gef.}} = 1559.8^\circ \text{ C}$.

Dichte des Sauerstoffs in hoher Temperatur.

Wie zu erwarten, besitzt der Sauerstoff bei allen Temperaturen (wenigstens bis 1567° C .) dieselbe Dichte. Da bei unserem Verfahren die Substanz, in Gefäßen abgewogen, in den Apparat geworfen wird, so erfordert die Untersuchung von Gasen einen Kunstgriff; dieselben müssen in Form solcher fester Verbindungen abgewogen werden, von denen bekannt ist, dass sie ihren Gehalt an gasförmigem Bestandtheil in der Wärme mit quantitativer Schärfe abgeben und dabei einen nicht flüchtigen Spaltungsrückstand geben. Für den Sauerstoff wählten wir das Silberoxyd, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass metallisches Silber bei 1567° C . nicht nachweisbar verdampft. Das für den Versuch bestimmte Silberoxyd war chemisch rein und ergab bei der Analyse:

1. Substanz:	0.6688 g;	Ag = 0.6233 g
2. Substanz:	0.6037 g;	Ag = 0.5630 g.
	Gefunden	Berechnet
Ag	93.19 93.25	93.10.

Sauerstoff bei 1392° C .

- 1) $S(\text{Ag}_2\text{O}) = 0.2052 \text{ g}$, $B = 719.3 \text{ mm}$, $t = 20^\circ \text{ C}$, $V = 12.0 \text{ ccm}$
 2) $S = 0.2095 \text{ g}$, $B = 719.3 \text{ mm}$, $t = 20^\circ \text{ C}$, $V = 12.5 \text{ ccm}$.
- | | | |
|--------|-----------|----------------------------|
| | Gefunden | Berechnet für O_2 |
| Dichte | 1.06 1.04 | 1.105. |

Sauerstoff bei 1567° .

- 1) $S = 0.2107 \text{ g}$, $B = 719.3 \text{ mm}$, $t = 20^\circ \text{ C}$, $V = 12.5 \text{ ccm}$
 2) $S = 0.2174 \text{ g}$, $B = 719.3 \text{ mm}$, $t = 20^\circ \text{ C}$, $V = 12.33 \text{ ccm}$.
- | | | |
|--------|-----------|----------------------------|
| | Gefunden | Berechnet für O_2 |
| Dichte | 1.04 1.10 | 1.105. |

Die Moleküle der Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, besitzen also noch bei 1567° C . die ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln O_2 , N_2 , S_2 . Zu einem durchaus anderen Resultate sind wir bei der Untersuchung des Chlors gelangt.

Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen.

Um das Chlor abwiegen zu können, musste eine Substanz gewählt werden, die in der Hitze leicht ihren ganzen Chlorgehalt als Gas abgibt und dabei einen absolut nicht flüchtigen Rückstand lässt. Unter den dieser Bedingung genügenden Substanzen wählten wir das Platinchlorür, Pt_2Cl_4 , welches gegenüber den etwa noch in Be-

tracht kommenden Körpern, wie Goldchlorid, Platinchlorid etc., den Vortheil bietet, dass es nicht hygroskopisch und mit der grössten Leichtigkeit chemisch rein zu erhalten ist. Das von uns benutzte Platinchlorür bildete ein staubiges, dunkelolivengrünes Pulver, welches bei der Analyse ergab:

1. Substanz: 0.2247 g; Pt = 0.1654 g
2. Substanz: 0.3318 g; Pt = 0.2436 g
3. Substanz: 0.2612 g; Pt = 0.1918 g.
4. Substanz: 0.2122 g; $\frac{1}{10}$ Normal-Hyposulfit: 15.8 ccm
5. Substanz: 0.2802 g; $\frac{1}{10}$ Normal-Hyposulfit: 20.7 ccm.

	Gefunden		Berechnet
Pt	73.61	73.39	73.43
			73.54.
	Gefunden		Berechnet
Cl	26.35	26.15	26.46.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Einleiten des beim Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung, und Titriren des ausgeschiedenen Jods ausgeführt.

Um zunächst zu beweisen, dass dies Präparat anstatt des freien Chlors zur Dampfdichtebestimmung anwendbar sei, führten wir zwei Bestimmungen bei relativ niedriger Temperatur (620°) aus, und erhielt folgende Resultate:

- 1) S(Platinchlorür) = 0.1312 g, B = 722.3 mm, t = 21° C., V = 12.9 ccm
 - 2) S = 0.1332 g, B = 722.3 mm, t = 21° C., V = 12.9 ccm.
- | | Gefunden bei ca. 620° | | Berechnet für Cl ₂ |
|--------|--------------------------------|------|-------------------------------|
| Dichte | 2.42 | 2.46 | 2.45. |

Zu höheren Temperaturen übergehend, erhielten wir ein anderes Ergebniss; schon wenig oberhalb der zuletzt benutzten Versuchstemperatur beginnt die Dissociation des Chlors, bei 800° und 1000° erhält man Mittelzahlen, während von 1200° aufwärts, nämlich bei ca. 1242° , 1392° und 1567° die Dichte wieder constant wird, und zwar so, dass sie genau $\frac{2}{3}$ des für Cl₂ berechneten Werths beträgt.

Dies beweisen die folgenden, in Porzellangefässen ausgeführten Bestimmungen:

Chlor bei 808° .

- S(Platinchlorür) = 0.1277 g B = 719.8 mm t = 22.5° C. V = 13.9 ccm
 S = 0.1335 g B = 719.8 mm t = 22.5° C. V = 14.7 ccm.

	I.	II.
Dichte gefunden:	2.21	2.19.

Diese Zahl ist also merklich kleiner als die bei 620° gefundene und für die Formel Cl₂ berechnete 2.45.

Chlor bei 1028° .

- S = 0.0977 g B = 717.8 mm t = 24° C. V = 12.8 ccm
 S = 0.1056 g B = 717.8 mm t = 24° C. V = 13.6 ccm.

	I.	II.
Dichte gefunden:	1.85	1.89.

Von nun ab, bei weiter aufsteigenden Hitzegraden, fanden wir wiederum eine constante Dichte:

Chlor bei 1242°.

S = 0.0974 g	B = 717.8 mm	t = 24° C.	V = 14.3 ccm
S = 0.0997 g	B = 717.8 mm	t = 23° C.	V = 14.5 ccm.
		Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl ₂
Dichte	1.65	1.66	1.63.

Chlor bei 1392°.

S = 0.0953 g	B = 722.8 mm	t = 20.5° C.	V ₁ = 13.6 ccm
S = 0.0956 g	B = 717.8 mm	t = 23° C.	V = 13.8 ccm.
		Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl ₂
Dichte	1.66	1.67	1.63.

Chlor bei 1567°.

S = 0.0967 g	B = 721.3 mm	t = 21.5° C.	V = 14.4 ccm
S = 0.0973 g	B = 721.3 mm	t = 21.5° C.	V = 14.4 ccm.
		Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl ₂
Dichte	1.60	1.62	1.63.

Somit ist bewiesen, dass oberhalb 1200°, und zwar von 1242 bis zu 1567°, also einem Temperaturintervall von ca. 325 Graden, die Dichte des Chlors unveränderlich ist und einen, mit der Formel $\frac{2}{3}$ Cl₂ genau übereinstimmenden Werth besitzt.

Das Molekulargewicht des Chlors, welches bei niedrigerer Temperatur (bis oberhalb 600°) 71 beträgt, ist also oberhalb 1200° = 47.3.

Gegen diese Schlussfolgerungen könnte nun ein Einwand erhoben werden: Die Innenwände unserer Gefässe bestehen aus unglasirtem Porzellan, und es wäre denkbar, dass bei so hoher Temperatur das Chlor auf Porzellan einwirke und aus demselben Sauerstoffgas entwickle. Obwohl hiergegen schon die vollkommene Uebereinstimmung unserer zahlreichen Versuche, sowie der Umstand sprach, dass an den Porzellengefässen nicht die geringste Veränderung zu beobachten war, so haben wir doch, zur Prüfung dieses Einwandes, den folgenden Versuch angestellt: Ein Stück Rohr von unglasirtem Porzellan — dasselbe war von dem Stiele eines unserer Gefässe abgeschnitten und von seiner äusseren Glasur durch Schleifen befreit — wurde ausgeglüht und genau gewogen. Darauf leiteten wir, während es auf ca. 1567° erhitzt wurde, 1½ Stunden lang einen lebhaften Strom trocknen, reinen Chlors durch dasselbe. Nach dem Erkalten erwies sich das Rohr völlig unangegriffen; es liessen sich an demselben keine Veränderungen wahrnehmen und sein Gewicht war das gleiche geblieben. —

Endlich vergewisserten wir uns noch durch einen besonderen Versuch, dass der ausgeglühte Quarzsand, welchen wir bei unseren Bestimmungen zum Schutze des Gefässbodens gegen das herabstürzende Eimerchen anwenden, beim Durchleiten von Chlorgas bei Gelbgluth

nicht verändert werde. Auch die im glühenden Chlorgase benutzten Thoneimerchen zeigten nach dem Versuche keine Gewichtsänderung. —

Wir unterlassen es vorläufig, die theoretischen Schlussfolgerungen zu discutiren, welche sich aus diesen Versuchen ergeben, und welche zu einer neuen Theorie der Halogene führen. Den naheliegenden Gedanken, dass die bisher als Atom betrachtete Chlormenge eine Verbindung dreier Atome eines dreierwerthigen Elements vom Atomgewichte. $\frac{35.5}{3}$ sei, — ferner die sich unwillkürlich aufdrängende, so oft aufgestellte und wieder aufgegebene Muriumtheorie, — diese Ideen behalten wir uns vor, ausführlich zu besprechen, sobald wir im Besitze des experimentellen Materials auch für das Brom und Jod sein werden. Bezüglich des Jods können wir schon jetzt mittheilen, dass es in der Hitze ganz analoge Erscheinungen wie das Chlor zeigt; über das Brom haben wir noch keine Erfahrungen gesammelt. In Rücksicht auf die Muriumtheorie, — welche bekanntlich das Chlor als ein Oxyd auffasst, — werden wir nicht versäumen, auf 1567° erhitztes Chlorgas durch ein Diaphragma diffundiren zu lassen. Für heut wollen wir nur noch darauf hinweisen, dass die Messungen hoher Temperaturen und die darauf basirten Dampfdichtebestimmungen Deville's und Troost's die Unveränderlichkeit der Dichte des Joddampfes zur Voraussetzung haben. Nachdem die Unzulässigkeit dieser Prämisse erkannt ist, werden für die classischen Arbeiten dieser Forscher theilweise neue Interpretationen nothwendig werden.

Zürich, Juli 1879.

359. Hugo Schrötter: Ueber eine im Fuselöl enthaltene Base.
(Eingegangen am 17. Juli.)

Hr. Prof. Lieben forderte mich auf, die höher siedenden Partien des Fuselöls aus Runkelrübenmelasse einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Bekanntlich hat vor längerer Zeit Faget aus Weintresterfuselöl einen Hexylalkohol gewonnen, der jedoch nur sehr unvollkommen beschrieben und wohl auch nicht rein erhalten worden ist. Ich wollte nun zunächst ermitteln, ob in dem Fuselöl aus Rübenmelasse derselbe Körper und vielleicht auch höhere homologe Alkohole, deren Gegenwart Faget vermuthet, sich auffinden lassen.

Der über 140° siedende Theil des Fuselöls wurde durch Kochen mit Kali von Säuren und Aetherarten befreit und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Die zwischen 140° und 200° siedenden Fractionen wurden, da die Trennung Schwierigkeiten bot, einzeln mit Bromwasserstoff oder auch mit Brom und Phosphor behan-

delt, um die voraussichtlich vorhandenen Alkohole in Bromüre überzuführen, deren Trennung durch Destillation mehr Aussicht auf Erfolg versprach. Dabei zeigte sich, dass die höheren Fractionen eine auffallend schlechte Ausbeute an Bromür lieferten, so dass man annehmen musste, sie beständen nicht sowohl aus Alkoholen als aus Körpern ganz anderer Art. Die qualitative Prüfung wies in denselben sowie namentlich in den über 200° (der Siedepunkt erhob sich bis über 320°) siedenden Fractionen Stickstoff nach.

Dieselben werden mit wässriger Salzsäure durchgeschüttelt, wobei ein ziemlich beträchtlicher Theil ungelöst zurückblieb, der sich nun als stickstofffrei erwies. Der stickstoffhaltige Körper ebenso wie vorhandene Alkohole waren in Lösung gegangen. Durch Destillation der Lösung und wiederholte Destillation des Destillates wurde mit Zuhilfenahme von Potasche eine verhältnissmässig kleine Menge eines stickstofffreien Körpers von offenbar alkoholischer Natur ausgeschieden, während im Destillationsrückstand das Chlorhydrat einer stickstoffhaltigen Base zurückblieb. Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base erwies sich als eine zwischen 180° und 230° destillirende Flüssigkeit, die offenbar ein Gemenge von mindestens zwei basischen Körpern darstellt. Dieselben scheinen den Formeln $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ zu entsprechen, mit welchen auch die vorgenommenen Dampfdichtebestimmungen im Einklang stehen. Auch gelang es, ein krystallisirtes Sulfat zu erhalten, dessen Zusammensetzung mit $C_8H_{12}N_2(H_2SO_4)_2$ übereinstimmte.

Ich erlaube mir diese unvollkommenen Resultate vorläufig mitzutheilen, weil ich gezwungen bin, gegenwärtig meine Untersuchung zu unterbrechen, mir aber das Recht wahren will, dieselbe so bald als thunlich wieder aufzunehmen und fortzusetzen.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.

360. L. B. Hall u. Ira Remsen: Ueber Oxydationsprodukte aus Cymolsulfamid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 17. Juli.)

Während nach früheren Versuchen die Sulfaminmetatoluylsäure das Hauptprodukt der Oxydation der Xylolsulfamide mittelst Chromsäure bildet, findet man immer etwas von der isomeren Sulfaminparatoluylsäure als Nebenprodukt. Diese Säure ist schon theilweise von Remsen und Iles ¹⁾ untersucht worden. Dass sie ein Derivat der Paratoluylsäure ist, wurde dadurch bewiesen, dass letztere Säure durch

¹⁾ Diese Berichte XI, 229.

Erhitzen mit Salzsäure daraus entsteht. Wir haben nun das Studium der Säure wieder aufgenommen und theilen die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

Cymolsulfamid, welches sich leicht vollkommen rein und in beliebiger Menge darstellen lässt, wurde anstatt Xylolsulfamid zur Oxydation angewandt. Wie zu erwarten, erhielten wir dasselbe Produkt wie aus dem Paraxylolsulfamid. Die Säure krystallisirte aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 267° (uncorr.) schmolzen. Wir haben sorgfältig nach anderen Produkten gesucht, haben aber keine finden können. Die Sulfamingruppe schützt also die Methylgruppe, welche in der Orthostellung steht, während die Propylgruppe in der Metastellung in Carboxyl verwandelt wird.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Sulfaminparatoluylsäure zuerst in die α -Oxyparatoluylsäure von v. Gerichten und Rössler¹⁾ und dann in die Oxyterephthalsäure von Burkhardt²⁾ verwandelt. Letztere wurde durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, die violette Reaction mit Eisenchlorid, die Sublimation ohne vorherige Schmelzung u. s. w. erkannt. Erstere schied sich aus dem Filtrat von der Oxyterephthalsäure in Nadeln aus. Durch Ueberführung in das Bleisalz wurde die Säure gereinigt und schmolz dann bei 205° (uncorr.), v. Gerichten und Rössler gaben $203 - 204^{\circ}$ (uncorr.) an. Sie krystallisirte in Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Sie ist mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Das Bleisalz krystallisirt in langen Nadeln mit schönem Glanz. Wir fanden $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser anstatt 2 Moleküle, wie von früheren Beobachtern angegeben wird.

Berechnet für		
	$(C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ COO \end{matrix})_2 Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Pb	38.62 pCt.	38.38 pCt.
H ₂ O	5.04 -	5.00 u. 5.11 pCt.

Da Remsen und Iles früher gezeigt haben, dass Sulfaminmetatoluylsäure durch übermangansaures Kalium in Sulfoisophtalsäure übergeführt wird, so stand zu erwarten, dass bei gleicher Behandlung der Sulfaminparatoluylsäure Sulfoterephthalsäure entstehen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Die Oxydation wurde wie früher ausgeführt. 1 g Säure, 5 g übermangansaures Kalium und 100 ccm⁴ Wasser wurden 7 — 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde dann durch einige Tropfen Alkohol vollständig entfärbt, und nachher filtrirt und eingedampft. Durch Zusatz von Salzsäure wurde eine weisse Substanz gefällt. Diese wurde aus Wasser

¹⁾ Diese Berichte XI, 1586.

²⁾ Ebend. X, 144.

krystallisirt und leicht in reinem Zustande erhalten. Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt sie in langen, durchsichtigen Nadeln; aus einer verdünnten Lösung in gut ausgebildeten Tafeln, welche krystallographisch untersucht werden. Die Krystalle enthalten Kalium, aber keinen Stickstoff. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Die Analysen und Neutralisationsversuche zeigten mit Gewissheit, dass das Salz sulfoterephtalsaures Kalium ist.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot SO_3K + H_2O$	
K	12.94 pCt.	12.89 u. 12.95 pCt.
H ₂ O	5.96 -	6.03 u. 6.00 - .

Die Neutralisationsversuche ergaben, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

0.4739 g verbrauchten zur Neutralisation 31.2 ccm einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt. Die berechnete Menge ist 30.8 ccm.

0.6101 g verbrauchten 39.4 ccm der Ammoniaklösung. Die berechnete Menge ist 39.6 ccm.

Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Wir konnten kein zweites Produkt finden. Man sieht also, dass die Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure mit übermangansaurem Kalium der Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure vollkommen analog ist.

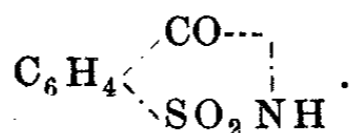
Auf Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung des eben besprochenen Kaliumsalzes fiel das entsprechende Bariumsalz als krystallinisches Pulver heraus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Wird zur Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure statt der freien Säure das Kaliumsalz angewandt, oder, was dasselbe ist, werden einige Tropfen kohlsaures Kalium oder Kalilauge zu dem Oxydationsgemisch gegeben, so findet die Oxydation in ganz anderer Weise statt. Nur wenig Ammoniak wird abgegeben und das erhaltene Hauptprodukt enthält nun Stickstoff sowohl wie Kalium. Es ist weniger löslich in Wasser als das sulfoterephtalsaure Kalium und krystallisirt in anderen Formen. Gewöhnlich erscheint es in kurzen, dicken Prismen, zuweilen aber in Krystallen, welche denen des sulfoterephtalsauren Kaliums täuschend ähnlich sind. Wird aber die Lösung einige Tage stehen gelassen, so gehen letztere Krystalle in die für das neue Salz charakteristischen Formen über.

Neben diesem Hauptprodukt wird nur eine kleine Menge von dem sulfoterephtalsaurem Kalium erhalten. Beide Salze müssen einige Male aus Wasser umkrystallisirt werden. So lassen sie sich aber vollständig rein erhalten.

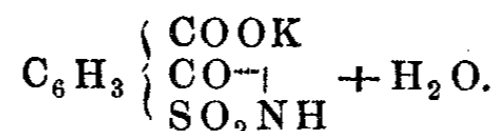
Es wurde natürlich vermuthet, dass das stickstoffhaltige Salz einfach ein Derivat der Sulfaminterephtalsäure sei. Die Untersuchung

zeigte aber bald, dass wir es hier wahrscheinlich mit einem Fall zu thun haben, welcher dem analog ist, der neulich von Remsen und Fahlberg ¹⁾ beschrieben worden. Durch Oxydation des Orthotoluolsulfamids mit übermangansaurem Kalium bildet sich nicht Orthosulfobenzoësäure, sondern eine eigenthümliche Anhydroverbindung von der Formel



In der Sulfaminparatoluylsäure haben wir nun dieselben Bedingungen wie in dem Orthotoluolsulfamid: d. h. die Sulfamingruppe steht in der Orthostellung gegen die Methylgruppe; die Oxydation findet wie es scheint in derselben Weise statt.

Beim Erhitzen auf 240° verliert das neue Kaliumsalz 1 Molekül Wasser und wird dabei matt und undurchsichtig. Es ist nicht möglich absolut zu beweisen, ob das abgegebene Wasser als Krystallwasser in der ursprünglichen Verbindung vorhanden ist oder nicht. Wir glauben aber annehmen zu dürfen, dass es wirklich Krystallwasser darstellt. Machen wir diese Annahme, so ist die Formel des Kaliumsalzes



Es ist ein Salz der Anhydrosulfaminterephtalsäure, wie folgende Zahlen zeigen:

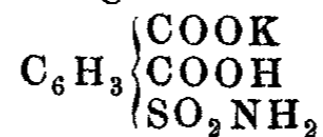
Berechnet für		Gefunden		Berechnet für	
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOK} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$				$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOK} \\ \text{CO} \cdots \\ \text{SO}_2\text{NH} \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$	
K	12.98 pCt.	13.74	13.49 pCt.	13.81 pCt.	
N	4.64 -	5.04		4.94 -	
S	10.62 -	10.95	11.21 -	11.30 -	
H ₂ O	5.98 -	6.58	6.59 -	6.36 -	

Die Neutralisationsversuche sprechen auch sehr deutlich für die Anhydroformel. Die Versuche wurden mit einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt ausgeführt. Die Resultate folgen.

Berechnet für		Verbraucht		Berechnet für	
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOK} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$				$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOK} \\ \text{CO} \cdots \\ \text{SO}_2\text{NH} \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$	
	17.9 ccm		19.0 ccm		19 ccm
	18.3 -		19.8 -		19.3 -
	13.1 -		14.4 -		14.4 -

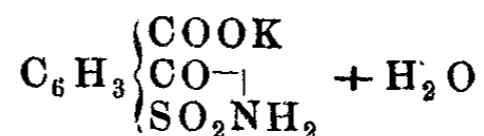
¹⁾ Diese Berichte XII, 469.

Man könnte aber annehmen, dass das Wasser, welches bei 240° abgeht, direct aus der Verbindung

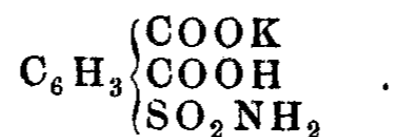


austritt und nun auf diese Weise die Anhydroverbindung gebildet wird. Es wird gezeigt werden (siehe folgende Mittheilung) dass ein analoges Kaliumsalz aus Sulfaminmetatoluylsäure zwei Moleküle Wasser durch Erhitzen abgiebt.

Man wird in diesem Fall gewiss die zwei Moleküle als Krystallwasser betrachten müssen, und, nach der Analogie zu schliessen, ist also das eben beschriebene Kaliumsalz



und nicht



Diese Untersuchung wird fortgesetzt und die Einzelheiten später veröffentlicht werden.

Baltimore, Ver. St. Amerika, 2. Juli.

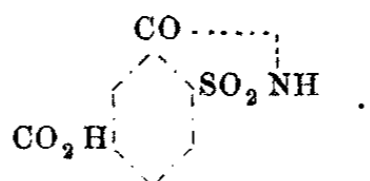
361. Ira Remsen u. R. D. Coale: Ueber die Anhydrosulfaminisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 17. Juli.)

Die Resultate, welche bei der Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung erhalten wurden ¹⁾, veranlassten uns, die Sulfaminmetatoluylsäure auf ihr Verhalten unter denselben Bedingungen zu prüfen. Der eine von uns hat vor Kurzem mit Sicherheit gezeigt, dass, wenn diese Säure mit übermangansaurem Kalium allein oxydirt wird, nur Sulfoisophtalsäure entsteht. Jacobsen hat aber ganz andere Resultate erhalten, und behauptet, dass nur Sulfaminisophtalsäure bei der Oxydation entsteht. Da seit der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand von unserer Seite Jacobsen nichts Weiteres darüber veröffentlicht, so ist es wahrscheinlich, dass er die völlige Unrichtigkeit seiner früheren Angaben erkannt hat. Wir sind nun jetzt im Stande zu zeigen, dass die Sulfaminisophtalsäure, welche der Sulfaminmetatoluylsäure entspricht, nicht existenzfähig ist.

¹⁾ Siehe vorige Mittheilung.

Zu dem Oxydationsversuch wurden die Substanzen in folgenden Verhältnissen angewandt: 5 g Säure, 20 g übermangansaures Kalium, 190 ccm Wasser und 10 ccm ziemlich concentrirte Kalilauge. Das Gemisch wurde ungefähr acht Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Schwefeldioxyd entfärbt. Die filtrirte Lösung wurde dann eingedampft und Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Minuten krystallisirte das Oxydationsprodukt heraus. Dieses wurde umkrystallisirt und schmolz dann bei 283.5° (uncorr.). Die Substanz enthält Stickstoff aber kein Kalium. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Sulfaminmetatolylsäure und die Lösung zeigt eine stark saure Reaction. Die Analysen ergaben, dass diese Verbindung Sulfaminisophtalsäure minus ein Molekül Wasser, oder die Anhydrosulfaminisophtalsäure ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist ihre Structur durch folgende Formel auszudrücken



Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ergaben folgende Zahlen, welche mit den berechneten für die Anhydrosäure und für die Sulfaminisophtalsäure verglichen werden:

	Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{cases}$			$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CO} \\ \text{SO}_2\text{NH} \end{cases}$
S	13.06 pCt.	14.41	14.34 pCt.	14.10 pCt.
N	5.71 -	6.50	6.34 -	6.14 -

Die freie Säure wurde in wenig kohlensaurem Kalium gelöst und verdünnte Salzsäure dann zugesetzt, indem ein Ueberschuss von letzterer vermieden wurde. Nach einiger Zeit krystallisirten zwei Substanzen aus der Lösung. Die eine war die ursprüngliche Säure in kleiner Menge, die andere war das saure Kaliumsalz. Letzteres wurde einige Male umkrystallisirt, und wurde dann in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Analysen zeigten, dass es 2 Mol. Krystallwasser enthält:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{SO}_2\text{NH} \\ \text{CO} \\ \text{COOK} \end{cases} + 2\text{H}_2\text{O}$		
K	12.99 pCt.	12.93	12.96 pCt.
2 H ₂ O	11.95 -	11.89	11.80 -

Die Neutralisationsversuche ergaben, dass bei der Bildung eines neutralen Salzes aus dem Kaliumsalz nur ein Atom Metall mehr in das Molekül aufgenommen wird.

	Berechnet	Verbraucht
	5.8 ccm Ammoniaklösung	5.76 ccm
	5.5 -	5.54 -

Die Anhydrosulfaminisophtalsäure werden wir so bald als möglich weiter untersuchen.

Es scheint aus den eben beschriebenen und früheren ähnlichen Versuchen, welche in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, hervorzugehen, dass die Sulfamingruppe und die Carboxylgruppe in der Orthostellung neben einander nicht existiren können, während es aus denselben Versuchen eben so klar ist, dass sehr beständige Verbindungen existiren, in den diese Gruppen in der Metastellung und in der Parastellung gegen einander vorhanden sind. Einen neuen ähnlichen Fall hat Herr Fahlberg neulich hier aufgefunden und wird er diesen demnächst beschreiben.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 2. Juli 1879.

362. H. Salkowski: Ueber die Paraoxyphenyllessigsäure.
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In einer von meinem Bruder und mir¹⁾ vor Kurzem mitgetheilten Untersuchung über die Fäulnisprodukte des Eiweiss ist einer aromatischen Säure von der Formel $C_8H_8O_3$ Erwähnung gethan, welche sich bei der Fäulnis der Hornsubstanz bildet. Es wurde schon damals gesagt, dass die Säure mit keiner der bekannten Säuren von dieser Formel identisch und vielleicht eine der noch unbekanntes Oxyphenyllessigsäuren sei.

Um diese Vermuthung, welche wohl hauptsächlich auf der gleichzeitigen Bildung von Phenyllessigsäure bei jenem Vorgang beruhte, zu prüfen, habe ich das Studium der Oxyphenyllessigsäuren unternommen und bin sogleich beim Beginn desselben so glücklich gewesen, auf die gesuchte Substanz zu stossen: die Säure der Hornfäulnis ist Paraoxyphenyllessigsäure $C_6H_4(OH)_pCH_2.COOH$.

Beim Nitriren der Phenyllessigsäure entstehen bekanntlich²⁾ gleichzeitig Para- und Orthonitrophenyllessigsäure. Da ich für meinem Zweck nur der reinen Paraamidosäure bedurfte, so konnte ich die Trennung der Nitrosäuren umgehen und mich zur Isolirung der Paraamidosäure aus dem gemeinschaftlichen Reductionsprodukt des eleganten, von Hrn. Baeyer³⁾ angegebenen Verfahrens mit einer kleinen Abänderung bedienen, welche ich der Kürze halber hier übergehe.

Die Paraamidophenyllessigsäure ist schon von Hrn. Radziszewski (a. a. O.) beschrieben. Ihre Umwandlung in die entsprechende Oxysäure gelingt sehr leicht, wenn man sie in einem

¹⁾ Diese Berichte XII, 648.

²⁾ Radziszewski, diese Berichte II, 207 und III, 648.

³⁾ Diese Berichte XI, 583.

grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge von salpetrigsaurem Kali hinzufügt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von einer in sehr geringer Menge ausgeschiedenen, braunen Substanz abfiltrirt und wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher die Oxysäure aufnimmt.

Die so dargestellte Säure enthält noch Nitroverbindungen. Um sie davon zu befreien, löste ich sie in Salzsäure, erwärmte die Lösung mit Zinn, verdünnte, fällte das Zinn durch Schwefelwasserstoff und concentrirte das Filtrat. Hierbei scheidet sich die Säure zum grössten Theil nach dem Erkalten aus, den Rest kann man durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnen. Die Säure wurde alsdann in das Bleisalz (s. unten) übergeführt, aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und — nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle — aus Wasser umkrystallisirt.

Die Paraoxyphenylessigsäure ist in warmem Wasser sehr leicht und schon in kaltem ziemlich leicht löslich, weniger leicht in salzsäurehaltigem Wasser. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in prismatischen, meist flachen, äusserst spröden Nadeln. Sie schmilzt bei 148° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.94
H	5.26	5.64.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine wenig intensive Färbung, welche im ersten Momente grau violett erscheint, sich aber sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Die Lösung desselben giebt keine Niederschläge mit Kupfersulfat, Zinksulfat und Cadmiumsulfat. Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Veränderung löst und beim Erkalten theils amorph, theils in mikroskopischen Nadeln abscheidet. Die Analyse dieses Silbersalzes $C_8 H_7 O_3 Ag$ ergab:

	Berechnet ¹⁾	Gefunden
Ag	41.70	41.61.

Mit Bleiacetat giebt die sehr verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes keine Fällung. Aus concentrirteren Lösungen fällt ein dichtes, körnigkrystallinisches Salz aus, welches sich in überschüssiger Bleizuckerlösung löst, aber allmählig wieder aus dieser Lösung abscheidet. Die Fällung löst sich auch in viel kochendem Wasser; aus solchen Lösungen, sowie auch aus anfangs klar gebliebenen Mischungen (s. oben)

¹⁾ In der früheren Berechnung (S. 650) befindet sich ein Fehler.

scheidet sich das Bleisalz, $(C_8H_7O_3)_2Pb$, in trüben, etwas gelblich-gräuen, harten Krystallkörnern aus, welche nicht einzelne Krystalle, sondern jedes eine kleine Druse darstellen. Diese Krystalle sind wasserfrei. Die Bleibestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pb	40.67	40.65.

Bei längerem Stehen der Lösungen bilden sich ausserdem noch durchsichtige, bräunlichgelbe, glänzende Krystalle, $(C_8H_7O_3)_2Pb + 2H_2O$, welche sämtlich Zwillinge, wie es scheint des triklinen Systems, darstellen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pb	37.98	37.96
H ₂ O	6.61	6.64.

Dieselben beiden Salze erhielt ich aus der Säure aus Horn, welche auch die obigen Reactionen zeigte.

Das Kalksalz, welches durch Kochen der Säure mit Wasser und gepulvertem Marmor dargestellt wurde, krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche der Formel $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4H_2O$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9.66	9.80
H ₂ O	17.39	17.12.

Der Aethyläther konnte bis jetzt nur in Form eines Oeles erhalten werden, welches bei -10^0 noch flüssig blieb. Ebenso verhielt sich die Säure aus Horn. Um einen besseren Anhaltspunkt zur Vergleichung beider Säuren zu gewinnen, wurden die Aether durch Erhitzen mit Jodäthyl und Kalihydrat und Verseifen des Produktes in Aethoxyphenylessigsäure übergeführt. Diese Säure, welche noch nicht analysirt ist, krystallisirte in beiden Darstellungen aus alkoholhaltigem, heissem Wasser in dünnen Blättchen, welche sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden Masse zusammenlegen. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde in beiden Fällen bei 88^0 gefunden.

Nach Vorstehendem und nach der früheren Beschreibung der Säure aus der Wollenfäulniss kann die Identität der letzteren mit der Paraoxyphenylessigsäure nicht zweifelhaft sein.

Mit der synthetischen Säure habe ich noch einen Versuch ausgeführt, um ihre Stellung in der Parareihe zu bestätigen, welche für das Ausgangsmaterial, die Nitrophenylessigsäure durch die Oxydation zu Paranitrobenzoësäure nachgewiesen ist: nämlich ihr Kalksalz mit Natronkalk destillirt. Hierbei wurde ein Oel erhalten, welches abgekühlt und mit einer Spur von Parakresol berührt, strahlig krystallinisch erstarrte und dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Hiernach dürfte dasselbe als Parakresol anzu-

sprechen sein. Etwas Parakresol entsteht auch bei der trockenen Destillation der freien Säure.

Nachschrift. Wie ich schon jetzt mittheilen kann, entstehen reichliche Mengen von Paraoxyphenyllessigsäure auch bei der unter bestimmten Bedingungen vor sich gehenden Fäulniss des Serumalbumins.

Münster i. W., Chem. Laborat. der Akademie.

363. O. Emmerling: Beiträge zur Kenntniss der Abiëtinsäure.
(Eingegangen am 18. Juli.)

Die Abiëtinsäure ist öfters der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, unter denen die von Maly besonders hervor zu heben sind. Er ¹⁾ sprach zuerst die Ansicht aus, die Abiëtinsäure entstehe aus dem Colophonium durch Wasseraufnahme, und letzteres sei ihr Anhydrid. Demselben kommt die Formel $O_{44}H_{62}O_4$ zu, die Säure besitzt demnach die Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_5$. Die früher von ihm angenommene Sylvinsäure, welche entstehen sollte, wenn die alkoholische Lösung der Abiëtinsäure mit Salzsäuregas gesättigt wird und welche als nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt betrachtet wurde, erklärte er im Laufe seiner Untersuchungen für unreine Abiëtinsäure. Ausser verschiedenen Salzen hat Maly den Aethyläther $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ und den Glycerinäther, das Abiëtin dargestellt. Durch Behandeln der Säure mit Natriumamalgam erhielt er Hydrabiëtinsäure, $C_{44}H_{68}O_5$, beim Schmelzen mit Kali neben etwas Propionsäure ein in Kalilauge unlösliches, in Wasser lösliches Salz, welches keine Protocatechusäure enthält. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstanden aus der Säure Kohlenwasserstoffe, von denen er das α , β , γ , δ , ϵ , ζ -Abiëtin unterscheidet.

Spätere Arbeiten von Flückiger, Schreder u. A. werde ich an der betreffenden Stelle erwähnen. Die letzte Arbeit über Abiëtinsäure rührt von Ciamician ²⁾ her, welcher sie der Destillation über Zinkstaub unterwarf. Er erhielt Toluol, Metaäthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylantracen. Die verschiedenen Wege, welche ich zur Darstellung der Säure eingeschlagen habe, haben alle zu einem gleich guten Präparat geführt. Rein erhält man dasselbe am schnellsten, wenn man das Colophonium mit 70-procentigem Alkohol übergiesst, nach zwei Tagen die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand unter zwei bis dreimaligem Waschen mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 249.

²⁾ Diese Berichte XI, 269.

schwachem Weingeist absaugt. Man löst dann in möglichst wenig heissem Eisessig, aus welchem allmählich die Säure in harten Krusten auskrystallisirt. Wenn man dieselbe sodann in heissem Alkohol löst, etwas Wasser zusetzt und umrührt, so erstarrt die Flüssigkeit in wenigen Augenblicken zu einem Brei feiner Krystallschuppen. Die so erhaltene Säure besass den Schmelzpunkt 139° . Die Angaben über den Schmelzpunkt der Abiëtinsäure sind sehr abweichend. Nach Sievert¹⁾ schmilzt sie bei 150° , nach Maly bei 165° . Flückiger²⁾ giebt 135° an. Setzt man zu der alkoholischen Lösung nicht Wasser, sondern lässt den Alkohol langsam verdunsten, so erhält man eigenthümliche Krystalle, welche die Form eines gleichseitigen Dreiecks zeigen. Die Krystallform hat bis jetzt noch nicht bestimmt werden können, doch hoffe ich, die Krystalle so gross zu ziehen, dass bald darüber berichtet werden kann.

Eine schneeweisse, pulvrige Säure erhält man auch, wenn man die bei der ersten Behandlung des Colophoniums mit Alkohol erhaltene Krystallmasse mit starkem Ammoniak übergiesst und in gelinder Wärme digerirt. Nach dem Verdünnen mit viel heissem Wasser presst man die gelatinöse Masse durch Leinwand, wobei Colophoniumklümpchen zurückbleiben und setzt zu der Gallerte starke Salzsäure. Die Abiëtinsäure scheidet sich als flockige Masse aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein kreidiges Pulver bildet.

Recht bequem ist auch die von Flückiger angegebene Methode, Salzsäuregas in die Lösung des Colophoniums zu leiten. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich Abiëtinsäure in Krystallen aus.

Analysen der Säure:

Nach der ersten Methode dargestellte Säure:

0.2230 g gaben 0.6469 CO_2 und 0.1941 H_2O = 0.1764 C und 0.0216 H.

	Gefunden	Theorie für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_5$
C	78.74	78.57
H	9.68	9.52.

Nach der zweiten Methode:

0.2283 g gaben 0.6583 CO_2 und 0.1977 H_2O = 0.1795 C und 0.0219 H

entsprechend: 78.62 pCt. C,
9.59 - H.

Nach der dritten Methode:

0.3120 g gaben 0.8940 CO_2 und 0.2710 H_2O = 0.2446 C und 0.0301 H

entsprechend: C 78.42 pCt.
H 9.64 - .

Zu folgenden Versuchen ist stets die reine Abiëtinsäure verwendet worden, daher habe ich auch einige Versuche wiederholt, welche mit dem rohen Colophonium angestellt worden waren.

¹⁾ Jahresbericht 1859, 508.

²⁾ Jahresbericht 1867, 727.

Zur Beantwortung der Frage, ob ein Theil des Sauerstoffs als Hydroxyl in der Abiëtinsäure vorhanden ist, habe ich sie mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid behandelt. Beide wirken in derselben Weise ein. Abiëtinsäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 160° im geschlossenen Rohre erhitzt. Es hatte sich eine dicke Flüssigkeit gebildet, welche, in Wasser gegossen, ein anfangs leicht bewegliches, allmählig zäh werdendes Oel abschied. Dasselbe wurde oft mit Wasser gewaschen, bis es keine saure Reaction mehr zeigte. Selbst nach 6 Wochen wurde das Produkt nicht fest, und es zeigte sich keine Möglichkeit, es weiter zu reinigen. Da in Folge dessen quantitative analytische Resultate keine beweisenden gewesen wären, so sollte nur constatirt werden, dass überhaupt ein Acetylprodukt vorlag. Zu dem Zwecke wurde die Substanz mit Kalilauge einige Stunden gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Das saure Destillat enthielt Essigsäure, wie die Analyse des daraus gewonnenen Silbersalzes zeigt:

0.0820 g gaben 0.0532 Ag entspr. 64.89 pCt. Ag. $C_2 H_3 O_2 Ag$ verlangt 64.66 pCt.

Einwirkung von Brom auf Abiëtinsäure.

Zu einer Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff, die sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befand, liess man aus einem Hahntrichter langsam Brom eintropfen, bis die Lösung dunkelroth gefärbt war. Jeder einfallende Tropfen Brom bewirkte eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff. Zuletzt wurde auf dem Wasserbade erwärmt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und das rückständige Oel in Alkohol gelöst. Es schied sich beim Verdunsten über Schwefelsäure ein rothes Pulver aus, welches bei 134° schmolz und bei der Analyse der Formel $C_{44} H_{62} Br_2 O_5$ annähernd entsprechende Zusammensetzung zeigte.

0.3243 g wurden mit Kalk erhitzt und lieferten 0.1446 g

Br Ag = 0.0615 Br.

	Gefunden	Theorie
Br	18.96 pCt.	19.27 pCt.

Destillation der Abiëtinsäure mit Chlorzink.

Die Abiëtinsäure verhält sich bei der Destillation mit Chlorzink wie das Colophonium bei der Destillation für sich, indem sie hierbei ein Oel von den allgemeinen Eigenschaften des Harzöls giebt¹⁾. Die anfangs hell, später grün gefärbt übergehende, stark fluorescirende Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat war farblos. Vom Wasser getrennt und getrocknet, siedete es bei $70-250^{\circ}$. Ein ge-

¹⁾ Anderson, Jahresbericht f. 1869, 787.

ringer Theil ging bei 80—100° über. Da es nicht gelang, denselben rein zu erhalten, auch nicht durch Behandeln mit Natrium, so liess ich gasförmige Jodwasserstoffsäure auf ihn einwirken. Dieselbe wurde unter starker Wärmeentwicklung absorbirt, die Flüssigkeit färbte sich braun. Nach 24 Stunden wurde sie mit Wasser und schwacher Sodalösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging von 165—172° über. Ein Theil zersetzt sich dabei, und das anfangs farblose Destillat wird ebenfalls bald braun, zuletzt schwarz.

0.1300g des Jodürs gaben mit Kalk geglüht $0.1342 \text{ AgJ} = 0.0725 \text{ J} = 55.76 \text{ pCt.}$ Diese Zahl entspricht der Formel $\text{C}_7 \text{H}_{15} \text{J}$, d. h. einem Heptyljodür, welches 56.19 pCt. J verlangt. Der ursprüngliche Kohlenwasserstoff war daher Heptylen.

Die oberhalb 100° siedenden Fractionen sind noch nicht näher untersucht.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Abiëtinsäure.

Beide Substanzen wurden im geschlossenen Rohr auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein sprödes, braunes Harz gebildet, welches mit Wasser gewaschen ganz die Eigenschaften des Colophoniums zeigte. Die Jodwasserstoffsäure hatte also wasserentziehend gewirkt. Wie die letztere verhält sich auch die Chlorwasserstoffsäure.

Verhalten der Abiëtinsäure gegen schmelzendes Kali.

Maly beobachtete beim Schmelzen der Abiëtinsäure mit Kali die Bildung eines Salzes, von dem er nicht angiebt, was es sei; er erwähnt nur, dass es keine Protacatechusäure enthalte. Ferner fand er geringe Mengen von Propionsäure. Letztere nachzuweisen ist mir nicht gelungen. Die Kalischmelze wurde mit Wasser behandelt, das ungelöste Kalisalz abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich wenige Flocken ausschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hatte nur Spuren eines sauer reagirenden Körpers aufgenommen, aus dem kein Salz dargestellt werden konnte. Das ungelöste Kalisalz wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt und charakterisirte sich als Abiëtinsäure. Letztere wird also beim Schmelzen mit Kali so gut wie nicht angegriffen.

Verhalten der Abiëtinsäure gegen Oxydationsmittel.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Colophonium ist von Schreder ¹⁾ studirt worden. Derselbe erhielt Isophtalsäure, Trimel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 93.

lithsäure und Terebinsäure. Eigenthümlicherweise liefert Abiätinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat überhaupt keine aromatische Säure. Wenn man sie in Kali löst und so verdünnt, dass 5 g Säure auf 200 g Wasser kommen, so tritt beim Zugeben einer Lösung von Permanganat sofort Entfärbung der Flüssigkeit ein, wenn sie auf dem Wasserbade erwärmt wird. Trat dieselbe erst nach einiger Zeit ein, so wurde die Lösung filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser öfters ausgewaschen. Die Flüssigkeit entwickelte beim Versetzen mit Schwefelsäure reichlich Kohlensäure und liess wenig Harzflocken fallen. Sie wurde der Destillation unterworfen und das saure Destillat, welches sich, mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt, dunkel färbte, mit Soda zur Hälfte neutralisirt und abermals destillirt. Das Destillat, mit Silbercarbonat neutralisirt, lieferte Nadeln, welche aus Silberacetat bestanden:

0.0781 g hinterliessen beim Glühen 0.0502 Ag = 64.27 Ag.
 $C_2H_3O_2$ Ag verlangt 64.66 pCt. Ag.

Das rückständige Natronsalz, welches Silbernitrat noch reducirte, wurde mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt glänzende Nadeln in geringer Menge, welche aus Bleiformiat bestanden.

0.4320 g gaben 0.3230 PbO = 0.2998 Pb = 69.16 pCt. Pb
 $(HCOO)_2$ Pb verlangt 69.69 pCt.

Bei der Oxydation der Abiätinsäure mit übermangansaurem Kali entsteht demnach Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure.

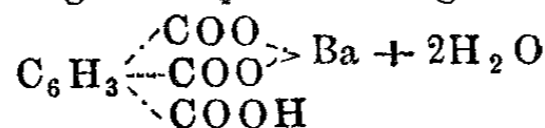
Anders verhält sich die Abiätinsäure zu Chromsäure. Wurde Abiätinsäure mit einem Chromsäuregemisch am Rückflusskühler gekocht, so schmolz sie bald und schwamm oben auf. Nach 3 bis 4 Stunden war die Chromsäure reducirt. Die Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt und eingedampft; da keine Krystallisation stattfand wurde Silbernitrat zugesetzt, welches einen dicken Niederschlag hervorbrachte. Derselbe wurde in Wasser gelöst, wobei die Lösung sich immer etwas dunkel färbte, und krystallisirte beim Erkalten in langen Nadeln aus.

0.2914 g dieses Salzes hinterliessen beim Glühen 0.1876 g Ag = 64.38. Sie waren also Silberacetat.

Die Bildung der Essigsäure ist eine sehr reichliche. Der bei der Destillation verbleibende Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten einen sauren Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisirt wurde. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich feine Krystallnadeln aus, welche aus dem sauren Bariumsalze der Trimellithsäure bestanden:

0.2216 g gaben 0.1334 g $\text{BaSO}_4 = 0.0784 \text{ g Ba} = 35.3 \text{ pCt. Ba.}$

Die Formel



verlangt 35.5 pCt. Ba. Ein Theil des Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine weisse Krystallmasse in kleinen Warzen. Da dieselben etwas braun gefärbt waren, wurden sie zwischen Uhrgläsern sublimirt. Das Sublimat bestand aus feinen Nadeln, welche bei 158° schmolzen. Es war demnach das Anhydrid der Trimellithsäure.

Isophtalsäure und Terebinsäure konnte ich nicht auffinden. Das Hauptprodukt der Oxydation der Abiëtinsäure mittelst Chromsäure ist Essigsäure, in geringer Menge entsteht Trimellithsäure.

Chemisches Laboratorium der Akademie Münster i. W.

364. H. Salkowski: Bemerkung zu der Mittheilung des Herrn W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Auf S. 1279 dieser Berichte befindet sich eine Mittheilung von Hrn. W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums. Dieselbe musste mein Interesse um so mehr erregen, als ich in ihr einige von mir früher aufgestellte Formeln bestätigt finde.

Ich habe vor längerer Zeit¹⁾ einige Arseniate kennen gelehrt, welche, dualistisch geschrieben und mit Benutzung der heutigen Atomgewichte, der Formel $5 \overset{\text{II}}{\text{RO}}, 2 \text{As}_2\text{O}_5 + n \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Derartige Verbindungen, in denen nach dualistischer Ausdrucksweise der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Base beträgt, waren meines Wissens zur Zeit meiner Untersuchung auf künstlichem Wege nicht dargestellt und von natürlich vorkommenden lag nur der etwas zweifelhafte Pikropharmakolith²⁾ $5(\text{Ca, Mg})\text{O}, 2 \text{As}_2\text{O}_5 + 12 \text{H}_2\text{O}$ vor, von entsprechenden Phosphaten der Hureaulit und Heterosit $5(\text{Mn, Fe})\text{O}, 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ³⁾. Nachdem inzwischen

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 104, 129. Jahresbericht f. 1868, 234.

²⁾ P. Groth hat denselben in seine tabellarische Uebersicht (Braunschweig, 1874) nicht aufgenommen.

³⁾ Natürliche Phosphate und Arseniate, welche auf $5 \overset{\text{II}}{\text{RO}}$ eine andere Anzahl von P_2O_5 resp. As_2O_5 enthalten, kommen in grösserer Menge vor, nämlich:

Phosphate	Arseniate
Dihydrat = $5 \text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Erinit = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Ehlit = $5 \text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Cornwallit = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$
Beraunit = $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{P}_2\text{O}_5 + 14 \text{H}_2\text{O}$	Kupferschaum = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 9 \text{H}_2\text{O}$
	Chondrarsenit = $5 \text{MnO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
	Grünes Nickelarseniat = $5 \text{NiO}, \text{As}_2\text{O}_5$
	Berzeliit = $10 \text{CaO}, 3 \text{As}_2\text{O}_5$.

einige künstlich dargestellte Phosphate von analoger Zusammensetzung bekannt geworden sind, nämlich das Manganphosphat $(\text{Mn}_2)_5(\text{PO}_4)_4$ $(\text{PO}_4\text{H})_4 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ von Hrn. Erlenmeyer und Heinrich¹⁾ und das Zinkphosphat $5\text{ZnO}, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ von Hrn. W. Demel²⁾, konnte mir eine Bestätigung meiner Formeln auch bei der Arsensäure nur willkommen sein. Hr. Demel beschreibt indess die Verbindungen (halbirt) $5\text{ZnO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ und $5\text{CdO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (ebenso auch $6\text{CdO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$) ohne zu erwähnen, dass ich dieselben bereits, freilich auf anderem Wege, dargestellt habe. Ich würde dies nicht erwähnen, wenn nicht aus der Citirung meiner Abhandlung an einer andern Stelle hervorgeinge, dass Hr. Demel dieselbe kennt.

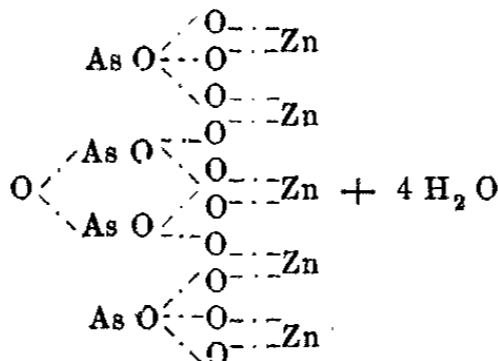
Beim Durchblättern meines damals geführten Journals finde ich nun zu meiner Ueberraschung auch das von Hrn. Demel erhaltene Salz $2\text{ZnO}, \text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_4\text{HZn} + \text{H}_2\text{O}$ bereits beschrieben und analysirt. Ohne die Priorität desselben in Bezug auf diese Verbindung antasten zu wollen, möchte ich mir erlauben, nachstehend anzugeben, was ich darüber notirt finde.

Arsensaures Zink (aus Zinksulfat durch gewöhnliches Natriumarseniat gefällt) war mit einer Arsensäurelösung übergossen längere Zeit (über ein Jahr) stehen geblieben. Der Bodensatz wurde nach dieser Zeit von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, bis zum Verschwinden der saueren Reaction im Filtrat mit kaltem Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. Das so erhaltene Präparat, welches sich noch in meiner Sammlung befindet, gab bei der Analyse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 195 ff.

²⁾ Diese Berichte XII, 1174. Erlenmeyer und Heinrich, sowie Demel gaben die verdoppelten Formeln, ebenso letzterer für die analogen Arseniate; aus welchem Grunde, ist mir nicht recht ersichtlich.

³⁾ Ich habe allerdings etwas weniger Wasser gefunden, entsprechend der Formel $5\text{ZnO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieser Verbindung ist die Ehre zu Theil geworden, in der 6. Auflage von Gmelin's Handbuch (Bd. I, Abth. II, Vorwort) — nur mit einem Druckfehler — als Beispiel für eine Additionsformel benutzt zu werden. Es kostet selbstverständlich nicht die geringste Mühe, sie in eine atomistische Lagerungsformel umzubilden:



wonach das Salz als das einer Tetraarsensäure $\text{As}_4\text{O}_{15}\text{H}_{10}$ erscheint. Ich lege indessen auf derartige Speculationen nur geringen Werth.

Zahlen, welche mit der obigen Formel hinreichend übereinstimmen, die ich ihm deshalb auch zuschrieb.

	Berechnet	Gefunden
Zn O	36.32	35.75
H ₂ O	12.11	11.95.

Das Filtrat wurde, wie es auch von Hrn. Demel bei seinen analogen Versuchen geschah, weiter eingedampft, jedoch zuletzt einige Stunden auf eine höhere Temperatur, 180 bis 200°, erhitzt. Der durch Stehenlassen an der Luft theilweise wieder zerflossene Rückstand wurde dann mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauern Reaction ausgewaschen. Die so erhaltene, bei 120° getrocknete Substanz enthielt 23.42 pCt. Zn O. Nach nochmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser stieg der Gehalt an Zn O auf 24.23 pCt., blieb aber unverändert, als die Substanz nunmehr noch 10 Minuten lang mit Wasser heftig gekocht wurde, wobei sie sich in ein schweres, weisses Pulver verwandelte. Dieser Zinkgehalt entspricht annähernd dem einer Verbindung ZnO, As₂O₅ = (AsO₃)₂ Zn, welche allerdings 26.05 pCt. Zn O erfordert.

Schon früher sind Versuche angestellt, den Maddrell'schen Metaphosphaten, welche sich bekanntlich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnen, analoge Arseniate durch Eindampfen und Erhitzen der Lösungen gewöhnlicher Arseniate in Arsensäure darzustellen. Setterberg¹⁾ hat auf diesem Wege ein selbst in siedendem Wasser nur wenig lösliches Barytsalz BaO, 2As₂O₅ + 4H₂O erhalten und ein farbloses Silbersalz Ag₂O, As₂O₅ + 2H₂O, welches durch Wasser schnell zersetzt wurde, unter Abscheidung des braunen arsensauren Silbers. Hurtzig und Geuther²⁾ beobachteten dagegen bei Wiederholung des Versuches von Setterberg ein anderes, ebenfalls weisses, wasserfreies Silbersalz, A₂O, 2As₂O₅, welches sie durch Waschen mit Spiritus von der überschüssigen Arsensäure befreiten, da es von Wasser schnell zersetzt wurde.

Ich habe gelegentlich meiner Untersuchung über Arseniate ebenfalls derartige Versuche angestellt und bin zu mehreren Verbindungen von der Formel $\overset{\text{II}}{\text{RO}}, \text{As}_2\text{O}_5 = \overset{\text{II}}{\text{R}}(\text{AsO}_3)_2$ gelangt, welche sämtlich durch Schwer- oder Unlöslichkeit in Wasser charakterisirt sind und welche man vielleicht den Maddrell'schen Salzen an die Seite stellen und als Metaarseniate bezeichnen darf. Ich muss jedoch bemerken, dass dieselben sämtlich (ebenso wie das oben erwähnte Zinksalz) bei der Analyse eine für jene Formel zu geringe Menge Metalloxyd (bis zu 2 pCt., in einem Falle sogar über 3 pCt.) ergaben. Aus diesem Grunde habe ich über jene Verbindungen, welche mir noch jetzt

¹⁾ Berzelius' Jahresbericht f. 1847 (XXVI), 206.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 168.

fast vollzählig vorliegen, damals nichts mitgeteilt und will mich auch bei dieser Gelegenheit auf einige allgemeine Angaben beschränken.

Untersucht wurden die Salze von Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Cu und Ag. Die Darstellung derselben geschah durch Eindampfen theils der Metalloxyde (Zn), theils der Chloride (Ba, Sr, Ca, Cd, Cu), theils der Nitrate (Ag), theils der Arseniate (Zn, Cd, Cu, Ag) mit Arsensäure, wobei zuletzt einige Zeit auf etwa 200° erhitzt wurde. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser blieben in allen Fällen, ausser beim Silbersalz, welches durch Wasser sofort zersetzt wird, weisse, kaum oder gar nicht lösliche Rückstände, welche meistens mit Weingeist ausgewaschen wurden. Die bei 100° getrockneten Verbindungen verloren, bis 200° erhitzt, nicht nennenswerth an Gewicht. Ihre Zusammensetzung war keine vollständig analoge, vielmehr entsprach (innerhalb der eben angeführten Fehlergrenze)

	Ber.	Gef.
das Bariumsalz der Formel $\text{BaO}, 2\text{As}_2\text{O}_5^1$; BaO	24.96	24.30
- Strontiumsalz - - - $\text{SrO}, \text{As}_2\text{O}_5$; SrO	31.06	27.37
- Calciumsalz - - - $\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_5$; CaO	19.58	17.70
- Zinksalz - - - $\text{ZnO}, \text{As}_2\text{O}_5$; ZnO	26.05	24.54
- Cadmiumsalz - - - $\text{CdO}, \text{As}_2\text{O}_5$; CdO	35.75	33.78
- Kupfersalz - - - $2\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5$; CuO	40.84	40.57
- Silbersalz - - - $\text{Ag}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5^1$; Ag_2O	50.22	49.44.

Was das — ebenfalls farblose — Silbersalz betrifft, so gelang es mir nicht, dasselbe selbst mit absolutem Alkohol oder Alkoholäther ohne Zersetzung auszuwaschen, es wurde daher mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, bis man annehmen konnte, dass die überschüssige Arsensäure entfernt sei; hierdurch lässt sich zwar die Bildung des tertiären Salzes nicht vermeiden, aber dasselbe wird durch die Säure sogleich gelöst, wodurch freilich die Ausbeute sehr verringert wird.

Die Versuche, welche darauf abzielten, die Gegenwart einer etwa in jenen Salzen enthaltenen, eigenthümlichen Modification der Arsensäure nachzuweisen, blieben ohne entscheidendes Resultat.

Chem. Laboratorium der Akademie Münster i. W.

365. Josef Cosack: Ueber Kohlensäurederivate der isomeren Toluidine.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Die Mittheilung des Hrn. Lachmann in dem eben mir zugekommenen 11. Hefte der Berichte veranlasst mich, um mir die Fort-

¹⁾ Ich fand somit für diese Salze die Formeln von Setterberg — abgesehen vom Wassergehalt — bestätigt.

setzung meiner schon seit längerer Zeit begonnenen Arbeit zu sichern, zu folgender vorläufiger Veröffentlichung.

Paratolylharnstoff, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, aus cyansaurem Kali und Paratoluidinchlorhydrat. Von Sell wurde er schon in ähnlicher Weise erhalten. Schmelzpunkt 172° . Sell giebt den Schmelzpunkt bei 158° an ¹⁾. Krystallisirt in dicken Nadeln.

Metatolylharnstoff, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, auf analoge Weise dargestellt. Krystallisirt aus Wasser in Blättchen und schmilzt bei 142° .

Metaditolylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH C}_7\text{H}_7)_2$, aus Metatoluidin und Chlorkohlensäureäther, bei welcher Reaction einstweilen nur diese Verbindung gewonnen wurde.

$2\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{CO}_2\text{ClC}_2\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NH C}_7\text{H}_7)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$. Derselbe wurde aus heissem Alkohol in schönen, farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 217° schmelzen.

Orthotolylurethan, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$, aus Orthotoluidin und Chlorkohlensäureäther. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt, bildet es farblose Tafeln, die bei 42° schmelzen. Lachmann giebt den Schmelzpunkt 46° an, während Merz es als ölige Flüssigkeit beschrieben hat. (Diese Berichte VI, 444.)

Kiel, neues chemisches Institut.

366. E. Baumann: Ueber die Bildung von Hydroparacumarsäure aus Tyrosin.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Institutes in Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren machte ich in der Verfolgung von Untersuchungen über die Entstehung aromatischer Substanzen im Thierkörper die Beobachtung, dass unter den Produkten der Eiweissfäulniss unter gewissen Bedingungen Phenol gefunden wird. Die nahe liegende Vermuthung, dass dieses Phenol, das kein direktes Spaltungsprodukt von Eiweiss sein konnte, von dem Tyrosin abstamme, habe ich indessen durch meine damals angestellten Versuche nicht erweisen können ²⁾. Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn.

¹⁾ Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 158.

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 60.

L. Brieger¹⁾ gezeigt, dass das bei der Fäulniss gebildete Phenol zum grössten Theile aus Parakresol besteht, und nur verhältnissmässig wenig Phenol (C_6H_6O) enthält; auf der anderen Seite ist es Hrn. Th. Weyl²⁾, welcher auf meine Veranlassung die Zersetzung des Tyrosins bei der Fäulniss von Neuem untersuchte, gelungen, nachzuweisen, dass das Tyrosin in der That durch Fermente unter Bildung flüchtiger Phenole zerlegt werden kann; unter diesen wurde gleichfalls Parakresol vorwiegend gefunden.

Durch Fütterungsversuche an Hunden habe ich vor Kurzem gezeigt, dass das Parakresol, das zum grösseren Theil als Parakresolschwefelsäure im Harn erscheint³⁾, im Organismus zu einem kleineren Theile zu Paroxybenzoësäure⁴⁾ oxydirt wird. Die Paroxybenzoësäure aber zerfällt im Thierkörper theilweise⁴⁾, vollständig bei der Fäulniss⁵⁾, in Phenol und Kohlensäure.

Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen erscheint die Entstehung von Phenol aus Parakresol im Thierkörper und bei der Fäulniss in einfacher Weise verständlich, dagegen bedurfte der Vorgang der Abspaltung von Parakresol aus Tyrosin noch weiterer Aufklärung. Ich stellte daher Versuche an, um wenn möglich das erste Produkt, welches aus Tyrosin bei der Fäulniss gebildet wird, in die Hände zu bekommen.

6 g reines Tyrosin wurden fein zerrieben in einer Flasche mit 5 l Wasser und einigen Flocken von faulem Pankreas zusammengebracht; diese Mischung wurde unbedeckt 2 Tage in den Brütöfen gestellt. Das Tyrosin, welches sich Anfangs zum Theil ungelöst am Boden abgesetzt hatte, war alsdann vollständig in Lösung übergegangen. Beim Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich keine Tyrosinkristalle mehr ab; nachdem dieselbe auf $\frac{1}{10}$ ihres ursprünglichen Volumens verdunstet war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether wiederholt extrahirt. Der syrupöse Rückstand der Aetherauszüge wurde durch Lösen in wenig Wasser von unlöslichen Fettsäuren getrennt. Durch Bleizucker werden aus dem Filtrat in Lösung gegangene höhere Fettsäuren abgeschieden; nach Entfernung des Bleis aus dem Filtrate wird die nunmehr farblose Flüssigkeit wieder zum Syrup verdunstet, der nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser farblose, wohlausgebildete Krystalle einer Säure liefert. Diese Säure krystallisirt wasserfrei, ist in Alkohol, Aether

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 149.

²⁾ Diese Berichte XII, 354. Die ausführlichere Publication erfolgt demnächst in der Zeitschr. für physiol. Chemie.

³⁾ Baumann und Herter, Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 244.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 250.

⁵⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 60.

und Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 125° und besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hydroparacumarsäure

	Gefunden	Berechnet
C	64.93	65.06 pCt.
H	6.09	6.02 - .

Die Hydroparacumarsäure ist demnach das nächste Zersetzungsprodukt des Tyrosins durch die Fäulnisfermente und entsteht aus dem Tyrosin in derselben Weise wie die Bernsteinsäure aus der Asparaginsäure.

Diese Zersetzung des Tyrosins ist auch von Interesse für die Frage nach der Constitution desselben. Barth¹⁾ hat schon vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen, dass das Tyrosin der Paroxybenzoësäurereihe angehört und hat ferner aus seinen Versuchen geschlossen, dass das Tyrosin Paraoxyphenylamidopropionsäure (Amidohydroparacumarsäure) sei. Indessen hatten die Versuche Barth's²⁾ das Tyrosin synthetisch darzustellen zu einem befriedigenden Resultate nicht geführt. Aus diesem Grunde erhält die von Barth dem

Tyrosin zugeschriebene Constitution: $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ | \\ C_2H_3 \end{matrix}, NH_2COOH$ eine weitere wesentliche Stütze durch die Abspaltung der Hydroparacumarsäure aus dem Tyrosin.

Die Hydroparacumarsäure gibt mit Millon'schem Reagens die Plugge'sche Phenolreaction³⁾ schon in der verdünntesten Lösung. Extrahirt man faulendes Eiweiss nach dem ersten Tage der Fäulnis, nach dem Ansäuern, mit Aether, so nimmt der Aether eine Säure auf, welche die Plugge'sche Reaction gleichfalls noch bei grosser Verdünnung zeigt. Nach den Versuchen von O. Nasse⁴⁾ geben alle im Benzolkern einfach hydroxylierten aromatischen Verbindungen beim Erwärmen mit Millon'schem Reagens eine rothe Färbung bzw. einen rothen Niederschlag. Von der allgemeinen Anwendbarkeit, welche Nasse dieser Reaction zuschreibt, habe ich mich vielfach überzeugt, und die Angaben von Nasse vollkommen bestätigt gefunden. Es scheint mir danach nicht zweifelhaft, dass die bei der Eiweissfäulnis nach einem Tage gebildete Säure eine aromatische Oxysäure ist, die wahrscheinlich mit der Hydroparacumarsäure identisch ist.

Auch aus frischem eingedampftem menschlichem Harn wird durch Aether nach Ansäuern mit Essigsäure eine Säure aufgenommen, welche die vorzügliche Reaction von Plugge zeigt. Wiederholt man die Extraction des Harns mit Aether so lange als dieser noch etwas

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 110; 152, 96.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 296.

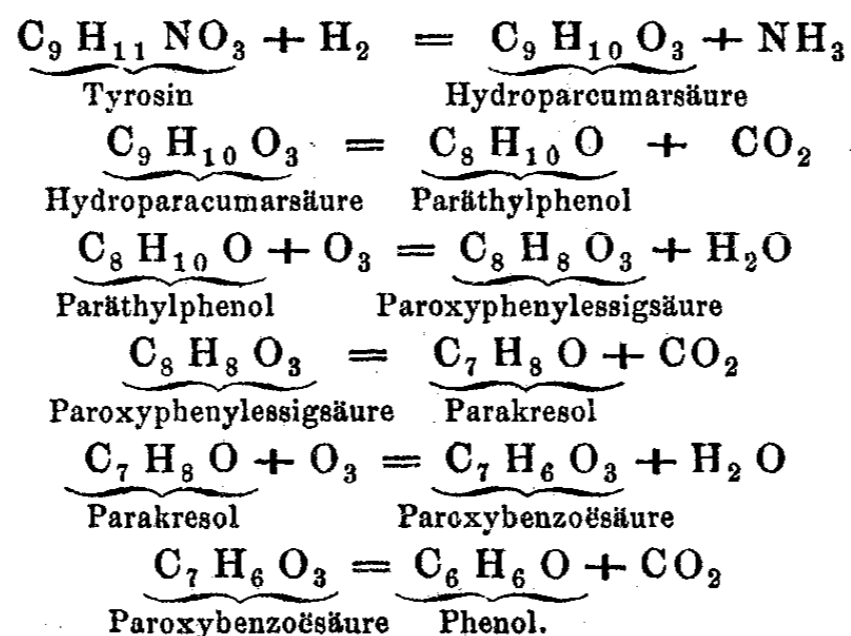
³⁾ Zeitschr. anal. Chemie. 1872. S. 173.

⁴⁾ Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Halle 8. März 1879.

aufnimmt, und destillirt man den nunmehr erschöpften Harn mit Salzsäure so lange noch Phenol im Destillate nachweisbar ist, so geht bei erneuter Extraction des Destillationsrückstandes mit Aether wieder eine aromatische Säure in den Aether über, welche die Plugge'sche Phenolreaction zeigt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die erst nach dem Erwärmen des Harns mit Salzsäure in den Aether übergehende Säure im Harn selbst in einer gepaarten Verbindung, vielleicht als Aetherschwefelsäure, enthalten ist. Ob die aus dem Harn gewonnenen Säuren identisch sind mit der Hydroparacumarsäure oder in einer Beziehung zu derselben stehen, muss durch weitere Versuche ermittelt werden.

Die Reihe der bis jetzt bei der Fäulniss von Eiweiss bzw. Tyrosin gefundenen Phenolderivate wird in willkommener Weise ergänzt durch die Beobachtung von E. Salkowski und H. Salkowski, (s. dieses Heft, S. 1438), dass unter den Fäulnissprodukten des Horns auch Paroxyphenylelessigsäure gefunden wird.

Aus dem Tyrosin kann durch allmälige Spaltung und Oxydation theoretisch folgende Reihe von Verbindungen abgeleitet werden:



Mit Ausnahme des Paräthylphenols und der Paroxybenzoësäure sind alle diese Produkte im Thierkörper oder bei der Fäulniss von Eiweiss bzw. Tyrosin nachgewiesen worden. Die Paroxybenzoësäure aber entsteht im Thierkörper aus Parakresol (l. c.), sie wird ohne Zweifel unter normalen Verhältnissen nur deshalb im Harn nicht gefunden, weil die Mengen von Parakresol, die in einer bestimmten Zeit im Thierkörper gebildet werden, sehr gering sind.

Wenn wir die Entstehung der vom Tyrosin abgeleiteten Verbindungen bei der Fäulniss oder im Organismus auf das Tyrosin zurückführen dürfen, so ergibt sich damit eine Kette von Processen, von denen der erste fermentativ verläuft und bei welcher abwechselnd mit Oxydationsvorgängen Spaltungen stattfinden; zugleich zeigen uns

diese Prozesse ein einfaches Beispiel für die Auffassung, welche Hoppe-Seyler¹⁾ über die Gährungen und ihre Beziehungen zu den Lebensprocessen entwickelt hat.

Auch künstlich sind ähnliche Spaltungen und Oxydationen, wie sie uns hier durch die Gährungsprozesse vorgeführt werden, von F. Tiemann²⁾ in der Protocatechusäurereihe an Abkömmlingen der Phenylpropionsäure ausgeführt worden.

367. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ und einiger ähnlichen Verbindungen³⁾.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Uebersicht. Bekanntlich behauptet Weldon, dass das bei dem nach ihm benannten Verfahren der Braunsteinregeneration aus den Manganchlorürslaugen der Chlorfabrikation entstehende Mangandioxyd nicht als solches vorhanden sei, sondern gebunden an Kalk zu MnO_2 , CaO , bezw. $(\text{MnO}_2)_2 \text{CaO}$. — Ausser dem Weldonschlamm sind noch andere Mangandioxyd enthaltende Stoffe als salzartige Verbindungen der oben besprochenen Art aufgefasst worden. Gorgeu (Annales de Chemie et de Physique Ser. 3 LXVI, 153) beschreibt ein von ihm „*acide manganoux*“ genanntes Mangandioxyd, welches er durch wiederholte Behandlung des „rothen“ Oxyds mit kochender concentrirter Salpetersäure erhielt. Diese Verbindung röthete blaues Lakmuspapier, löste beträchtliche Mengen Kalk und Baryt, entband Kohlendioxyd aus den entsprechenden Carbonaten, ja sogar aus Marmorstückchen. Neutrale Calcium-, Barium-, Magnesium-, Silbersalze, Natriumchlorid, Kaliumsulfat wurden durch Zusatz der „manganigen Säure“ sauer. Gorgeu hat eine Reihe salzartiger Verbindungen dieser Säure beschrieben, deren Analysen ihn zu der Auffassung führte, es sei das Verhältniss von Base zu Säure in jenen Verbindungen 1:5. Z. B. $(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$, $(\text{MnO}_2)_5 \text{CaO}$, $(\text{MnO}_2)_5 \text{K}_2 \text{O}$. — Es ist möglich, dass sich ausser den mitgetheilten auch noch andere hierher gehörige Beobachtungen in der Literatur versteckt finden; die eben besprochenen, namentlich die von Gorgeu haben in manchen Lehrbüchern z. B. den von Graham-Otto Aufnahme gefunden.

Der Umstand, dass diesen Verbindungen ähnliche bisher nicht beobachtet sind, dass durch die genaue Feststellung der Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ ein Gewinn für die Technik erwar-

¹⁾ Pflüger's Arch. 12, S. 1.

²⁾ Diese Berichte XI, 659.

³⁾ Da ich in Kurzem a. a. O. eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand nebst den analytischen Belegen veröffentlichen werde, so seien hier nur die vorläufigen Hauptergebnisse kurz mitgetheilt.

tet werden konnte, liess eine eingehende Untersuchung der in Rede stehenden Körper wünschenswerth erscheinen. Es mag schon hier erwähnt werden, dass eine Bestätigung der Angaben von Gorgeu nicht erzielt werden konnte, dass die vorliegende Arbeit vielmehr zu der Annahme führen muss, es handele sich nur um Gemische von Mangandioxyd bzw. Mangandioxydhydraten oder richtiger Mangandioxydhydroxyden mit kleinen Mengen von Calcium- und Alkaliverbindungen wahrscheinlich den Carbonaten, die wie z. B. Alkalichlorid und -carbonat von Bariumcarbonat von den bezüglichen Verbindungen festgehalten werden. Was den Weldonschlamm betrifft, so hat die Untersuchung gleichfalls zu Resultaten geführt, die mit denen von Weldon nicht entfernt übereinstimmen. Es scheint hier der gleiche Fall wie bei den Verbindungen Gorgeu's vorzuliegen. Um jedoch ein sicheres Urtheil in dieser Richtung abgeben zu können, soll das Ergebniss von Analysen des nicht gewaschenen und nicht entwässerten (erhitzten) Schlammes (s. w. u.), welche eben in Angriff genommen sind, abgewartet werden.

Ausser dem sogen. Weldonschlamm wurden die von Gorgeu als $(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$ und als $(\text{MnO}_2)_5 \text{OK}_2$ gekennzeichnete Verbindungen untersucht.

Der Analyse dieser Körper stellen sich darum besondere Schwierigkeiten entgegen, weil es kaum möglich ist einen sicheren und festen Ausgangspunkt zu gewinnen. Zunächst lassen sich die Verbindungen — mit Ausnahme der von Gorgeu $(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$ bezeichneten — ausserordentlich schlecht auswaschen. Man gelangt zwar bald zu dem Punkte, wo einige auf dem Platinbleche verdampfte Tropfen des Waschwassers keinen Rückstand mehr zu hinterlassen scheinen. Dampft man aber eine grössere Menge z. B. 2 l desselben Waschwassers in Platingefässen zur Trockene, so ist die Menge des Rückstandes gegenüber der aus einem gleichen Quantum destillirten Wasser erhaltenen erheblich und die Gegenwart von Elementen, welche in den Körpern enthalten waren, deutlich und nicht nur an der Flammenfärbung zu erkennen. Nachdem annähernd 100 g des Weldonschlammes mit jedesmal der vierzigfachen Wassermenge siebenzigmal ausgekocht waren, wurden 2 l des Waschwassers in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde gegläht, er betrug 0.1004 g. 2 l des zum Auswaschen verwandten destillirten Wassers in gleicher Weise behandelt, hinterliessen (nach dem Glühen des Rückstandes) 0.0030 g. — Der siebenzigmal in der oben beschriebenen Weise gewaschene Weldonschlamm wurde weitere vierundreissigmal in gleicher Weise behandelt. 2 l Waschwasser eingetrocknet u. s. w. hinterliessen nur noch 0.0528 g Rückstand. Nach weiteren in derselben Weise ausgeführten Waschungen war der Rückstand von 2 l Waschwasser auf 0.0458 g herabgegangen. Derselbe

enthielt Calcium, etwas Schwefelsäure, nur wenig Salzsäure. Es fand somit durch das Waschen ein unausgesetzter Entzug von Calcium statt. Hieraus würde wohl geschlossen werden dürfen, dass die Art, in der das Calcium u. s. w. mit dem Mangandioxyd verbunden sind, nicht chemischer Natur sein kann. Wollte man annehmen, es finde beim Auswaschen bzw. Auskochen eine Zerlegung in saures Salz und Alkali bzw. Kalk statt, so liesse sich die Zusammensetzung der ursprünglichen, unzersetzten Verbindung mit Sicherheit nur ungemein schwierig feststellen.

Die andere Schwierigkeit zur Gewinnung eines festen, sicheren Ausgangspunktes stellte sich bei der Entwässerung der zu untersuchenden Proben heraus und bestand in der Unmöglichkeit, den Punkt genau festzustellen, bei dem alles Wasser aber noch kein Sauerstoff fortgegangen war. Alle hier besprochenen Körper sind so hygroskopisch, dass sie selbst neben Zinkchlorid Wasser anziehen. Beim Entwässern durch Erhitzen musste die Temperatur sehr hoch und meist bis auf 300° und darüber gesteigert werden, bevor man zu einem unveränderlichen Gewichte gelangte. Das Aussehen der Proben war nach einer solchen Behandlung nicht verändert. Der gewöhnlichen Annahme nach sollte Mangandioxyd bei einer Temperatur von 360° noch keinen Sauerstoff verlieren. Es zeigte sich jedoch, dass dieselbe Substanz bei verschiedenen, wenn auch nicht entfernt liegenden Temperaturen, Gewichtsbeständigkeit erlangte, und dass die gefundenen Sauerstoffmengen dementsprechend verschieden waren. Weldonschlamm, nur auf 250° erhitzt, lieferte z. B. (s. u.) eine Sauerstoffmenge, der ein Gehalt von 76.09 pCt. MnO_2 entsprach, auf 290° erhitzt ergab Versuch und Rechnung 75.58 pCt. MnO_2 , auf über 360° erhitzt nur 72.30 pCt. MnO_2 .

Um zu sehen, ob sich die Entwässerung nicht über Schwefelsäure erzielen lasse, wurde eine Probe bis zur Gewichtsbeständigkeit über Schwefelsäure gelegt und darauf bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Eine nun vorgenommene neue Sauerstoffbestimmung ergab, auf die über Schwefelsäure constante Gewichtsmenge bezogen 92.34 pCt. MnO_2 , auf die beim Erhitzen constante 95.32 pCt. MnO_2 . Es war also die Entwässerung über Schwefelsäure nicht möglich.

Die Ermittlung des Wassergehaltes und damit eines sicheren Ausgangspunktes war noch in der Weise denkbar, dass die Substanz in einem Rohr aus böhmischem Glase mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt wurde. Die absichtlich zu verschiedenen Zeiten mit Weldonschlamm vorgenommenen Bestimmungen (s. u.) ergaben, dass der hohe Grad, in dem die Stoffe, wie schon bemerkt, Wasser anziehen und natürlich bei verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen der Atmosphäre in verschiedenen Mengen, auch diesen Weg der Wasserbestimmung unmöglich machen.

Alle die hier aufgeführten Schwierigkeiten, welche eine gewisse Ungenauigkeit der Analysen bedingen, dürften aber kaum im Stande sein, die Zuverlässigkeit der daraus gezogenen Schlüsse zu beeinträchtigen. Es handelt sich ja ausschliesslich um die Feststellung des Verhältnisses der neben dem Mangandioxyd vorhandenen Bestandtheile (Calcium, Kalium u. s. w.) zu diesem selbst. Ein weiter fortgesetztes Waschen bzw. Auskochen der untersuchten Proben würde den Gehalt an jenen Bestandtheilen noch weiter vermindert haben. Die Thatsache, dass der Ausgangspunkt, welcher der Umrechnung der analytischen Angaben in Procente zu Grunde liegt, zu niedrig genommen ist — es war ja bei der Austreibung des Wassers schon Sauerstoff mit fortgegangen (s. o.) — beweist, dass auch die neben dem Mangandioxyd gefundenen Bestandtheile zu niedrig gefunden sein müssen, während der Gehalt an Mangandioxyd in Wirklichkeit höher ist als durch die Analysen gefunden wurde, eben weil Sauerstoff vor der Bestimmung weggegangen war. Es muss demnach das Verhältniss von Mangandioxyd und Calcium, Kalium u. s. w. („Basis“ wie es Weldon nennt) gegenüber den Angaben von Weldon und Gorgeu ein noch ungünstigeres sein als aus den mitgetheilten Angaben hervorgeht.

Der leichteren Uebersichtlichkeit wegen ist im Folgenden die durch die Analyse gefundene Sauerstoffmenge immer als MnO_2 berechnet und angeführt worden. Es soll damit natürlich nicht gesagt werden, dass der Sauerstoff nur in dieser Verbindung vorhanden sei, er kann sich ja z. B. auch theilweise oder ganz in der Form von Oxydoxydul Mn_3O_4 befinden. Alle solche Manganoxyde lassen sich bekanntlich als Gemenge von MnO_2 und MnO auffassen; der Gehalt an MnO_2 kommt für den Fabrikbetrieb und für diese Untersuchung allein in Frage. Ebenso soll durch die stets gewählte Bezeichnung „Mangandioxyd“ nicht der sehr wahrscheinlichen Auffassung entgegengetreten werden, dass das Mangandioxyd als Hydrat oder wohl als Mangandihydroxyd vorhanden sei.

Der Weldonschlamm ¹⁾. Der Weldonschlamm besteht, häufig ausgekocht (s. o.) und an der Luft getrocknet, aus sehr kleinen, schwarzen, glänzenden Flittern, an denen sich auch bei stärkster und schärfster Vergrösserung keinerlei regelmässige Gestaltung erkennen liess. Er ist im höchsten Grade hygroskopisch und enthält von Metallen: neben Mangan (als Hauptbestandtheil) Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Spuren von Kobalt (aus dem Braunstein stammend). Nichtmetallische Elemente wurden gefunden als Wasser, Kohlendioxyd, sehr kleine Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure und (auffallenderweise) Salpetersäure. Der Nachweis des Kohlendioxyds glückte nur bei

¹⁾ Ich verdanke grössere Proben nicht nur des Schlammes sondern der verschiedenen Rohstoffe, Zwischen- und Abfallprodukte der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Pauly (Chem. Fabrik Rheinau bei Mannheim).

Anwendung grösserer Mengen; beim Zusatz irgend einer Säure zu dem Schlamme liess sich eine Gasentwicklung nicht beobachten. Wurde aber eine grössere Menge (4 bis 5 g des getrockneten Schlammes) mit Schwefelsäure längere Zeit hindurch gekocht, so war ein deutlicher Niederschlag in dem vorgelegten Kalkwasser zu beobachten.

Beim Behandeln des getrockneten Schlammes mit conc. Salzsäure entwickelte sich schon in der Kälte Chlor, der Schlamm löste sich unter Zurücklassung einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge eines Rückstandes, welcher mit dem Eisenoxyd abfiltrirt wurde.

Dass Kohlendioxyd in dem Schlamm vorhanden sein müsse, liess sich von vornherein aus dem Umstande schliessen, dass ja bei der Darstellung des Schlammes 5 bis 6 Stunden lang kräftig atmosphärische Luft, nach Lamy (Bullet. de la société d'encourag. de l'industrie) 112320 cbm durch die Aetzkalk enthaltende (und daher alkalisch reagirende) Masse gepresst wird. Die Schwierigkeit der Erkennung des Kohlendioxyds scheint Veranlassung gewesen zu sein, dass dasselbe bis jetzt übersehen wurde. — Die Bestimmungen ergaben durchweg einen etwa dreimal geringeren Gehalt an Calcium als der Weldon'schen Formel entspricht. Man könnte nun möglicherweise einwenden, das Calcium sei zum Theil durch die gleichzeitig vorhandenen anderen Metalle, Mangan (soweit dieselben als MnO zugegen), Magnesium, Eisen vertreten. Allein, abgesehen von der zur Sättigung des Kohlendioxyds erforderliche Menge von Basen, ergaben auch die unter diesem Gesichtspunkte angestellten Rechnungen eine zur Deckung der Weldonformel nicht ausreichende Menge „Basis“.

Ergebniss der Analysen.

No.	Gefunden							Berechnet auf die Weldon'sche Formel $(MnO_2)_2CaO$ mit Zugrundelegung des gefundenen MnO_2 CaO
	H_2O	CO_2	MnO_2	MnO	CaO	MgO	Fe_2O_3	
1	.	.	76.83	14.84	5.58	1.58	1.53	18.72
2	.	.	75.58	16.24	5.56	.	1.88	18.40
3	.	.	69.73 ¹⁾	.	6.09	.	.	16.97
4	.	.	72.30	18.91	.	1.09	1.36	.
5	.	.	76.09	.	.	1,20	.	.
6	22.69
7	21.14
8	25.00
9	.	2.31 ²⁾
10	.	2.39

¹⁾ Absichtlich sehr hoch erhitzt.

²⁾ Die durchschnittlich gefundenen 4 pCt. Calcium würden 4 pCt. Kohlendioxyd zur Sättigung verlangen. Es ist sehr wohl möglich, ja sehr wahrscheinlich, dass die Thatsache dieser Forderung entspricht und nur durch das Fehlen eines sicheren Ausgangspunktes verschleiert wird.

Das $(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$ von Gorgeu wurde nach der Vorschrift Gorgeu's durch längere Zeit andauerndes Hindurchleiten von Chlor durch Wasser, in dem reines Mangancarbonat vertheilt war, dargestellt, bis zum Verschwinden der Manganreaction im Waschwasser mit Wasser ausgekocht (dies gelang rascher als bei irgend einem der übrigen Körper) und durch Erhitzen auf 300° und darüber entwässert.

Die Gorgeu'sche Formel verlangt 85.96 pCt. MnO_2 . Gefunden wurden 1) 95.52 pCt., 2) 95.68 pCt., 3) 96.29 pCt. — In der Hoffnung die Gesamtmenge des Carbonats in Dioxyd überzuführen, wurde 8 Tage hindurch Chlor mit Mangancarbonat in Berührung gelassen. Der Erfolg war jedoch kein anderer. Es ergaben sich nur 95.32 pCt. MnO_2 . Höchst wahrscheinlich erklärt sich die Thatsache, dass 100 pCt. nicht erreicht wurden, aus dem Umstande, dass auch hier beim Erhitzen behufs der Trocknung Sauerstoff entwich.

Das $(\text{MnO}_2)_5 \text{K}_2\text{O}$ von Gorgeu wurde nach der Vorschrift Gorgeu's dargestellt, nämlich durch Hindurchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd durch eine Lösung von Kaliummanganat, der entstehende Niederschlag soll die fragliche Verbindung darstellen. Eine kleine Abweichung von Gorgeu's Angabe fand nur insofern statt, als nicht reines Mangandioxyd, sondern einfach Braunstein zur Darstellung des Manganats verwandt wurde. In Folge dessen enthielt der Niederschlag neben Mangan, Kalium und Sauerstoff noch kleine Mengen von Eisen, von in Säuren unlöslicher Thonerde und Kieselsäure und von Calcium, dagegen keine Spur von Natrium oder Magnesium, und nur dieses war ja erforderlich, um das Verhältniss zwischen MnO_2 und K_2O mit Sicherheit feststellen zu können. Die Verbindung enthielt ausserdem Kohlensäure. Sie stellte ein mehr ins Braune gehendes, feines, sehr leichtes Pulver dar. Auch diese Verbindung wurde wie die anderen häufig ausgekocht, getrocknet und zeigte dabei auch die erwähnten Schwierigkeiten. Bei allen Analysen wurde niemals auch nur die Hälfte der von Gorgeu's Formel beanspruchten Menge Alkali gefunden und diese war vermuthlich (aus der Kohlensäurereaction zu schliessen) an Kohlendioxyd gebunden.

Ergebniss der Analysen.

No.	$(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$			$(\text{MnO}_2)_5 \text{K}_2\text{O}$		
	Gefunden		Gefordert	Gefunden		Gefordert (auf das gefundene MnO_2 berechnet)
	MnO_2	MnO	MnO_2	MnO_2	K	K
1	95.68	5.12	85.96	78.55	5.19	11.61
2	95.52	.	85.96	76.83	4.96	11.55
3	96.29	.	85.96	74.87	.	.
4	95.32	.	85.96	76.78	.	.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

368. Jul. Post: Ueber den Einfluss der Nitro- und der Amidogruppe auf eine in das Benzolmolekül neu eintretende Sulfogruppe.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Uebersicht. Nachdem ich die auffallende Erscheinung beobachtet hatte (diese Berichte VI, 397), dass bei der Sulfurirung sowohl von Ortho- wie von Paraamidophenol dieselbe Verbindung entsteht, als wenn man von den entsprechenden Nitroverbindungen ausgeht, diese sulfurirt und dann amidirt, war es interessant, die Untersuchung noch in anderer Richtung weiter zu verfolgen. Es wurde daher zunächst mit dem Orthobromnitro- bzw. Orthobromamidobenzol dasselbe Experiment und mit demselben Erfolge angestellt (diese Berichte VIII, 1557).

Bei den eben erwähnten Versuchsreihen befand sich neben der Nitro- bzw. Amidogruppe im ersten Fall eine Hydroxylgruppe, im zweiten Falle ein Bromatom. Es lag nun nahe, einmal die Art des Einflusses eines neben der Nitro- bzw. Amidogruppe befindlichen höchst positiven Bestandtheils zu prüfen. Ich habe daher gemeinschaftlich mit E. Hardtung versucht, mit Nitroamido- bzw. Diamidobenzol denselben Versuch auszuführen. Er glückte sowohl in der Meta- wie in der Orthoreihe. Die erzielten Verbindungen lassen sich leicht und sicher untersuchen, die auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Diamidobenzolsulfosäuren geben schön krystallisirende zum Vergleich sehr bequeme Salze. Schon jetzt scheint es zweifellos, dass auch hier Gleichheit und nicht Isomerie stattfindet, jedoch soll binnen Kurzem nach vollständigem Abschluss der bezüglichen Untersuchung darüber berichtet werden. — Die analogen Phenolverbindungen erwiesen sich seinerzeit nicht so geeignet zu einem scharfen Vergleich. In neuerer Zeit ist es mir jedoch gemeinschaftlich mit L. Holst gelungen, die in Rede stehenden Verbindungen in solche mit genau ausgeprägten und leicht und deutlich beobachtbaren Eigenschaften ausgestattete überzuführen. Sowohl die benzoylirten Amidosulfophenole wie auch die Anilide der betreffenden Ausgangsverbindungen lassen in Eigenschaften, die zur Charakterisirung und Feststellung brauchbar sind, nichts zu wünschen übrig. Auch über diese Untersuchung soll, sobald dieselbe abgeschlossen ist, ausführlich berichtet werden.

H. Hübner hat zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinungen darauf hingewiesen, dass bei der Sulfurirung von Amidoverbindungen zunächst das schwefelsaure Salz des betreffenden Körpers entstehen müsse und dass durch die Aufnahme einer Gruppe $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ die Amidogruppe in Betreff ihres Einflusses auf eine neu, für Wasserstoff in das Molekül eintretende, der Nitrogruppe ähnlich werde, so dass sie unter Umständen dieser gleich wirken könnte. Zur Prüfung des Einflusses dieser sauren Ammoniumgruppen wurden die bezüglichen

Arbeiten von Meyer und Stüber (Ann. Chem. Pharm. 165, 165) und von Limpricht (Ann. Chem. Pharm. 177, 794) mit Rücksichtnahme auf die Mengenverhältnisse der entstehenden Verbindungen wiederholt, da diese bis dahin nicht genau festgestellt waren. Nach diesen Arbeiten des Letzteren entstehen bei der Sulfurierung sowohl von Nitrobenzol wie auch von Anilin alle drei möglichen isomeren Verbindungen, aber in beiden Fällen bildet sich eine Säure vorherrschend. Amidirt man die beim Sulfurieren von Nitrobenzol in grösster Menge entstehende Säure, so zeigt sie sich von der beim Sulfurieren von Anilin vorherrschend gebildeten, der Sulfanilsäure verschieden. Die Sulfanilsäure erhält man dagegen durch Amidierung der beim Sulfurieren von Nitrobenzol in verhältnissmässig kleiner Menge entstehenden, von Limpricht β -Nitrosulfobenzolsäure genannten Verbindung.

Es wurden hiebei die Beobachtungen von Meyer und Stüber sowie von Limpricht bestätigt gefunden. Beim Sulfurieren von Nitrobenzol entstanden 78.6 pCt. einer Säure, deren Amid und Bariumsalz genau übereinstimmend mit der von Limpricht α -Nitrosulfobenzolsäure bezeichneten Verbindung gefunden wurde. Durch Amidierung dieser Säure entsteht eine von der Sulfanilsäure verschiedene. Bei der Sulfurierung von Anilin wurden dagegen 55.2 pCt. Sulfanilsäure erhalten. Wenn diese Thatsachen auch auf den ersten Blick die Hübner'sche Ansicht zu widerlegen scheinen, insofern bei der Sulfurierung von Nitro- und Amidbenzol vorherrschend Verbindungen entstehen, in denen die Sulfogruppe nicht dasselbe Wasserstoffatom substituirt hat, während dies in den zahlreichen von mir beobachteten Beispielen von disubstituirten Benzolen statthat, so soll damit der Annahme, dass ein an das Stickstoffatom der Amidogruppe gebundener Schwefelsäurerest diese gleichsam negativ stimme, und dass sich dadurch das abweichende Verhalten erklären lasse, nicht widersprochen werden. Weitere Versuche werden diese Verhältnisse klar zu stellen haben.

Nitrosulfobenzolsäuren. 30 g reinen Nitrobenzols wurden durch längeres Erhitzen mit 100 g rauchender Schwefelsäure (50 g Anhydrid enthaltend) sulfurirt. Das Natriumsalz der erhaltenen Sulfisäure liess sich in bekannter Weise durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid und darauf mit Ammoniak in das Amid überführen. Da nicht die ganze Menge des Nitrobenzols sulfurirt war, erhielt ich nur 22 g des Gemisches der isomeren Amide (etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute), welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Entfärben mittelst Thierkohle gereinigt wurde. Durch fractionirte Krystallisation liessen sich 17.3 g des reinen, bei 161° C. schmelzenden Nitrobenzolsulfamids abscheiden. Dies entspricht einer Ausbeute von 78.6 pCt. Das bei 161° C. schmelzende Nitrobenzolsulfamid wurde dann noch durch zehnstündiges Erhitzen mit Salzsäure

im zugeschmolzenen Rohre in das Ammoniumsalz der Sulfisäure übergeführt, dieses darauf durch Kochen mit Aetzbaryt in das Bariumsalz, welches in schwach citronengelben, glänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser auskrystallisirte.

Amidosulfobenzolsäuren. 30 g Anilin wurden nach dem von Schmitt¹⁾ angegebenen Verfahren mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt. Eine zunächst versuchte Trennung des Gemisches der Bariumsalze scheiterte an der geringen Löslichkeitsverschiedenheit der Salze. Es konnten bei fortgesetzter, fractionirter Krystallisation nur 44 pCt. sulfanilsaures Barium erhalten werden. Besser gelang die Trennung der Säuren. Ich löste daher das erhaltene Krystallgemisch der Amidosulfobenzolsäuren in viel Wasser und brachte die Lösung durch vorsichtiges Eindampfen zur Krystallisation. Die sich aus der noch sehr verdünnten Lösung ausscheidenden Krystalle wurden, da sie fast frei von Sulfanilsäure waren, beseitigt und die darauf in grossen Blättern krystallisirende Sulfanilsäure mittelst Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt, hierdurch gelang es zugleich das in geringer Menge noch beigemengte Anilinsulfat zu zersetzen und zu entfernen.

Die Gesamtmenge der aus den verschiedenen Krystallisationen der Amidosulfobenzolsäuren zum Zweck der Ausbeuteberechnung dargestellten Bariumsalze betrug 31 g (nicht ganz die Hälfte der theoretischen Ausbeute, es war nicht die gesammte Anilinmenge sulfurirt). An reinem, sulfanilsaurem Barium wurden erhalten 17.1 g, entsprechend 55.2 pCt.

Ich bin bei diesen Versuchen durch Hrn. F. Witting freundlichst unterstützt worden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

369. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Vor einem Jahre²⁾ habe ich über die bemerkenswerthen Umwandlungen berichtet, welche das durch die eminente Fähigkeit der Farbstoffbildung ausgezeichnete Benzotrichlorid bei seiner Einwirkung auf Phenole und tertiäre aromatische Basen veranlasst. Die wissenschaftliche Bearbeitung des umfangreichen, hier vorliegenden Untersuchungsgebietes musste zunächst das Ziel im Auge haben, aus der Gesamtsumme des Materials die typischen Repräsentanten der beiden Gruppen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 163.

²⁾ Diese Berichte XI, 1236.

von Verbindungen, die dem Benzotrichlorid ihre Entstehung verdanken, herauszugreifen und analytisch zu definiren. Zu diesem Zwecke erstreckte sich die Untersuchung in erster Linie auf das Produkt der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin, des Malachitgrün, über welches ich in der ersten Abhandlung berichtete. Die Analyse ergab, dass ein Mol. Benzotrichlorid mit zwei Mol. Dimethylanilin unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure in Wechselwirkung tritt unter Bildung der Base $C_{23}H_{24}N_2$. Die fortgesetzte Untersuchung dieser im reinen Zustande farblosen und mit einem Mol. Wasser krystallisirenden Base und ihrer Abkömmlinge, welche ich demnächst im Zusammenhange mitzuthellen gedenke, hat die Richtigkeit jener empirischen Formel vollkommen bestätigt. Bereits in der ersten Mittheilung knüpfte ich hieran die Folgerung, dass die ganze Classe der vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe nach demselben einheitlichen Plane construirt sei, dass sie alle Abkömmlinge des Triphenylmethans und seiner Homologen seien.

Zur Begründung dieser Folgerung schloss sich nun zunächst die Aufgabe an, neben dem Repräsentanten der basischen Farbstoffe den Typus der Phenolfarbstoffe, die Verbindung des Benzotrichlorids mit dem Phenol *κατ' ἐξοχήν* analytisch zu charakterisiren. Während die Verbindungen des Benzotrichlorids mit tertiären Basen grüne Farbstoffe darstellen, zeigen diejenigen mit Phenolen schon auf den ersten Blick eine grosse Aehnlichkeit mit der Rosolsäure und den Phtaleinen. Die Untersuchung des Phenolfarbstoffs lässt in der That über seine Beziehungen zum Triphenylmethan und zum Aurin keinen Zweifel. Sie bestätigt die Vermuthung, dass auch die Wirkung des Benzotrichlorids auf Phenol sich auf zwei Mol. unter Abspaltung von 3 Mol. Salzsäure erstreckt.

Farbstoff aus Benzotrichlorid und Phenol (Benzaurin).

Die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol geht am geeignetsten unter folgenden Bedingungen vor sich. Ein Mol. Benzotrichlorid wird mit zwei Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter Rothfärbung der Masse eine äusserst energische Salzsäureentwicklung. Die Reaction geht dann ohne Wärmezufuhr von selbst weiter und wird schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt. Die Masse nimmt dabei eine stets dunklere Färbung und dickere Consistenz an und ist schliesslich in ein tief dunkelrothes Harz vom charakteristischen Metallglanz der Canthariden verwandelt, welches beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Das Harz hat in diesem Zustand vollkommen das Aussehen der rohen Rosolsäure. Zur Reinigung wurde zunächst das unveränderte Phenol durch Behandlung mit

Wasserdampf entfernt, sodann das Produkt wiederholt mit saurem schwefligsaurem Alkali in der Wärme behandelt. Nach wiederholter Behandlung blieb ein sehr blass gefärbtes, fadenziehendes Harz zurück, während der gereinigte Farbstoff aus der Lösung durch Erhitzen mit Salzsäure in Form harter, metallglänzender, rother Krusten abgeschieden wurde. Der so gereinigte Farbstoff ist wenig löslich in Wasser, unter welchem er in der Hitze schmilzt; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, leicht löslich in Eisessig, schwieriger in Benzol. In Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe, die beim Stehen an der Luft allmähig verschwindet. Säuren fällen ihn in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser, die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Der Farbstoff schmilzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Reduction des Farbstoffs zu Dioxytriphenylmethan.

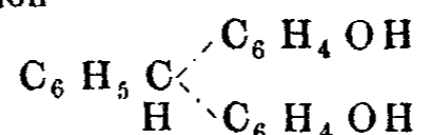
Da der Farbstoff selbst nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden konnte, so galt es zunächst, ihn in besser definirbare, krystallisirende Derivate überzuführen. Er wurde deshalb, und zwar mit bestem Erfolge, zunächst der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen. Die goldgelbe, alkoholische Lösung des Farbstoffs wird bei längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmähig vollständig entfärbt. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, welcher vom Chlorzink durch Wasser getrennt wurde. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gelang es leicht, den Leukokörper im Zustande der Reinheit darzustellen. Er bildet prachtvoll glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln und zeigt die Eigenschaften eines Phenols, indem er sich in Alkalien farblos löst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt wurde bei 161° C. beobachtet. Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_2$.

	Gefunden			Berechnet	
C	82.20	81.81 pCt.	C_{19}	228	82.61 pCt.
H	6.31	6.41 -	H_{16}	16	5.79 -
O	—	— -	O_2	32	11.60 -
				276	100.00 pCt.

Der Leukokörper $C_{19}H_{16}O_2$ ist demnach aus dem Farbstoff $C_{19}H_{14}O_2$ durch Aufnahme von zwei At. Wasserstoff entstanden zu denken. Erhitzt man die Leukoverbindung über ihren Schmelzpunkt an der Luft, so färbt sie sich allmähig röthlich und löst sich dann mit der dem Farbstoff eigenthümlichen, fuchsinrothen Farbe in Alkalien. Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung, bewirken ebenfalls, aber sehr unvollständig, den Uebergang in den Farbstoff.

Ferricyankalium giebt dagegen der Oxydation eine andere Richtung. Versetzt man die alkalische Lösung der Leukoverbindung mit Ferricyankalium, so fällt sofort ein amorpher, dunkelrother Niederschlag nieder, der in Alkalien völlig-unlöslich ist, demnach ein anderes, vielleicht cedrretähnliches Oxydationsprodukt darstellt. Die Bildung des Leukokörpers durch Reduction des Farbstoffs und die Regenerirung des letzteren durch Oxydation des ersteren lässt kaum einen Zweifel darüber, dass beide in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Base des Malachitgrüns zu ihrer Leukoverbindung oder wie die Rosolsäure zur Leukorosolsäure.

Es gelang bis jetzt nicht, die Anzahl der Hydroxylgruppen des Leukokörpers direct durch den Versuch zu ermitteln, da die Acetylverbindung noch nicht in wohl definirbarem Zustande erhalten wurde. Indess lässt die Bildungsweise desselben und die Analogie mit der Leukoverbindung des Malachitgrüns es kaum zweifelhaft erscheinen, dass ihm die Constitution



zukommt, dass er demnach nichts anderes als ein Dioxytriphenylmethan ist. Derselbe Körper wird sich voraussichtlich durch Einwirkung von Benzalchlorid oder Bittermandelöl auf Phenol bilden.

Verbindung des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid.

Für die Ermittlung der Constitution des aus Benzotrchlorid und Phenol gebildeten Farbstoffs liefert die Thatsache einen wesentlichen weiteren Anhaltspunkt, dass es mit Leichtigkeit gelingt, ihn in eine durch charakteristische Eigenschaften scharf gekennzeichnete Acetverbindung überzuführen. Erwärmt man den Farbstoff gelinde mit der genügenden Menge Essigsäureanhydrid, so verschwindet in kurzem die rothe Färbung und nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Erhitzen mit Wasser scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, rhomboëdrischen, farblosen Krystallen, deren Form indess die krystallographische Messung näher feststellen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erzielt man Krystalle von erheblichen Dimensionen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. Die Analyse der Acetverbindung führte zur Formel:

$$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}.$$

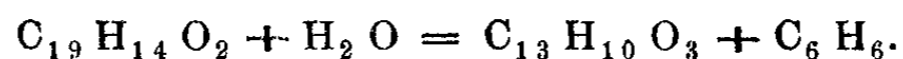
	Gefunden			Berechnet	
C	73.47	72.86 pCt.	C ₂₃	276	73.40 pCt.
H	6.13	5.85 -	H ₂₀	20	5.32 -
O	—	— -	O ₅	80	21.28 -
				376	100.00 pCt.

Die Acetverbindung trägt eine auffallende Beständigkeit zur Schau. Selbst durch längeres Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert. Alkalien sind in der Kälte ohne alle Einwirkung. Erst beim längeren Erhitzen mit Alkalien wird sie in Essigsäure und den ursprünglichen Farbstoff gespalten, welcher letztere sich mit der ihm eigenthümlichen, fuchsinrothen Farbe löst. Alkoholisches Kali bewirkt die Zersetzung rascher. Conc. Schwefelsäure führt sie sofort herbei.

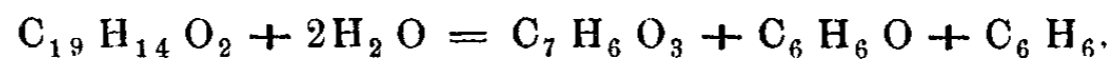
Spaltung des Farbstoffs durch schmelzendes Kali.

Es liess sich voraussehen, dass ein weiterer Einblick in die Constitution des Farbstoffs aus den Produkten seiner Zerlegung durch Schmelzen mit Kali würde gewonnen werden können. Zu diesem Zweck wurde der Farbstoff mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat unter Zusatz von wenig Wasser in einem Silbertiegel vorsichtig zusammenschmolzen, bis die violettrothe Färbung eben verschwand. Es entwichen dabei brennbare Dämpfe, die sich durch den Geruch als Benzol zu erkennen gaben. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze schied sich in geringer Menge beim Ansäuern ein aus verfilzten, feinen Nadeln bestehender, farbloser Körper ab, der von noch unzersetztem Farbstoff durch heisses Wasser getrennt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt man den Körper in haarfeinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 210° zeigten und sich in ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Städels¹⁾ beschriebenen Dioxybenzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, erwiesen, welches auch als Spaltungsprodukt des Aurins²⁾ und des Phenolphtaleins³⁾ beobachtet wurde. Eine Analyse wurde allerdings bisher nicht ausgeführt. Aus der Mutterlauge wurde durch Aether eine Säure isolirt, welche aus wenig Wasser in farblosen, grossen Prismen krystallisirte und den Schmelzpunkt (209°) der Paraoxybenzoësäure zeigte. Die Identität wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

Gleichzeitig wurde das Auftreten von Phenol constatirt. Die Bildung des Dioxybenzophenons aus dem Farbstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ erklärt sich durch die Gleichung:



Die Bildung der Paraoxybenzoësäure durch die Gleichung:



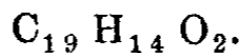
¹⁾ Städels, Ann. Chem. Pharm. 194, 335.

²⁾ Graebe u. Caro, diese Berichte XI, 1348.

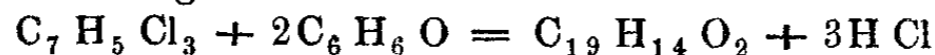
³⁾ Baeyer u. Burkhardt, ibid. XI, 1299.

Constitution des Farbstoffs aus Phenol und Benzotrichlorid.

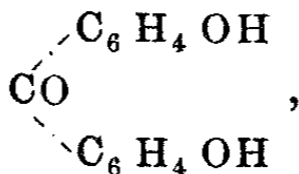
Die Gesamtheit der hier mitgetheilten Thatsachen giebt eine ziemlich klare Vorstellung von der Constitution des aus Benzotrichlorid und Phenol gebildeten Farbstoffs. Die Analyse der Leukoverbindung und der Acetverbindung führt bestimmt zu der empirischen Formel



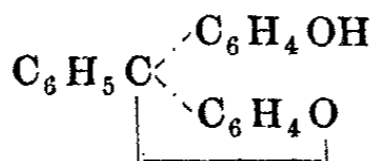
Die Reaction geht unzweifelhaft im Sinne der Gleichung:



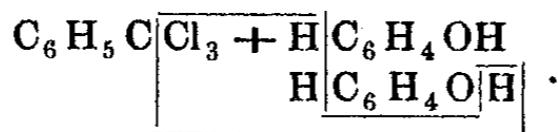
vor sich. Die Bildung des Dioxybenzophenons,



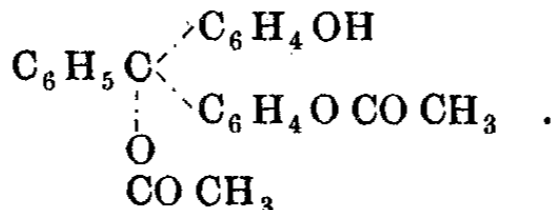
beim Schmelzen des Farbstoffs mit Kali deutet ferner entschieden darauf hin, dass das Benzotrichlorid in den Kern der beiden Phenolmoleküle eingreift. Mit grosser Wahrscheinlichkeit gelangt man demnach zu der Constitutionsformel:



gebildet nach dem Schema:



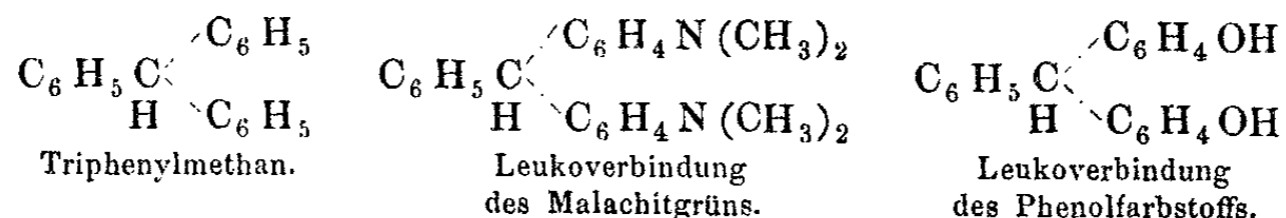
Die Acetverbindung erhält die Formel:



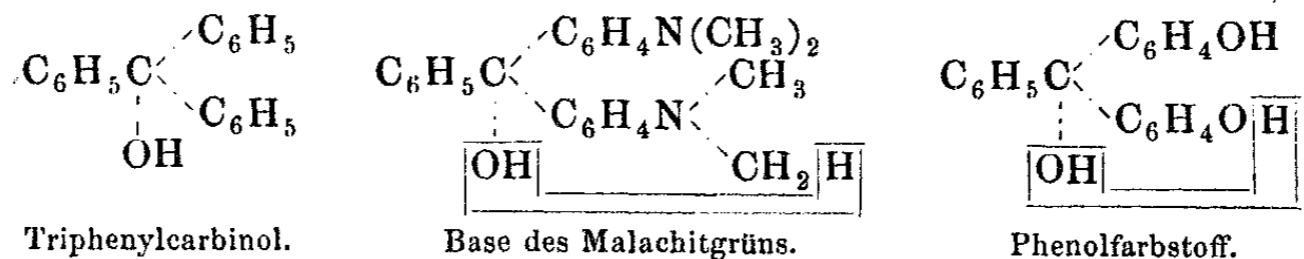
Diese Auffassung entspricht der Formel des Malachitgrüns sowie der von Graebe und Caro aufgestellten Rosolsäureformel. Sie wurde auch von letzteren Forschern bereits geäussert¹⁾.

Die Untersuchung hat demnach ergeben, dass die Wechselwirkung des Benzotrichlorids mit Phenol nach demselben Gesetz erfolgt, nach welchem es auf Dimethylanilin einwirkt. In beiden Fällen entstehen Abkömmlinge des Triphenylmethans, und zwar sind in einem Fall zwei Ammoniakreste, im anderen zwei Wasserreste substituierend eingetreten. In übersichtlicher Weise tritt die Analogie in der Zusammenstellung hervor:

¹⁾ Graebe und Caro, diese Berichte XI, 1351.



Die Farbstoffe selbst sind die entsprechenden Derivate des Triphenylcarbinols resp. deren Anhydride:



Die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Dimethylanilin und Phenol sind nun die Typen für die beiden Gruppen der basischen und der phenolartigen, vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe, deren Untersuchung mich noch beschäftigt. Sie alle sind im Wesentlichen nach demselben Princip gebaut.

Bemerkenswerth ist es, dass auch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Benzol sich wesentlich nur auf zwei Moleküle zu erstrecken scheint. Versuche, welche Hr. Giuseppe Magatti auf meine Veranlassung nach dieser Richtung ausführte, liessen durch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Benzol bei Gegenwart eines Chlormetalls nicht zu dem erwarteten Tetraphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gelangen. Vielmehr wurde aus dem Einwirkungsprodukt nur Triphenylmethan in geringer Menge durch Fractionirung isolirt. Dasselbe wurde durch mehrere Analysen (gefunden 93.11 pCt. C, 6.61 pCt. H; 93.01 pCt. C, 6.99 pCt. H; berechnet 93.44 pCt. C, 6.56 pCt. H), durch den Schmelzpunkt (96°) und durch die Ueberführung in Triphenylcarbinol (Schmelzp. 156°) identificirt.

Die Beziehungen der vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe zur Gruppe des Rosanilins und der Rosolsäure sind in die Augen fallend. Nach den neueren Untersuchungen sind die letzteren Farbstoffe die dreifach substituirten Derivate des Triphenylmethans, während in den Farbstoffen aus Benzotrichlorid die eine Phenylgruppe des Triphenylmethans noch intact ist. Von hervorragendem Interesse ist nun die Aufgabe, die dem Rosanilin entsprechende Base $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$, deren mögliche Bildungsweisen vorgezeichnet sind, vom Benzotrichlorid ausgehend, darzustellen. Ueber die Resultate dieser Versuche, sowie über die Fortsetzung der Untersuchung dieser ganzen Gruppe von Verbindungen werde ich bald Weiteres berichten.

Correspondenzen.

370. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Jenaischen Zeitschrift für Naturwissenschaften hat Hr. H. Böttger „über Schwefelverbindungen“ (Bd. 13, S. 76) zunächst die Sulfide des Natriums beschrieben. Das Natriummonosulfid Na_2S krystallisiert aus heissem Weingeist in langen, an trockener Luft verwitternden Prismen mit $5\text{H}_2\text{O}$, das Natriumbisulfid Na_2S_2 , durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in der weingeistigen Lösung des Monosulfids dargestellt, bildet gelbe Krystalldrüsen mit $5\text{H}_2\text{O}$ und verwittert nicht über Schwefelsäure. Das Trisulfid, in gleicher Weise dargestellt, scheidet sich bei sehr niedriger Temperatur in goldgelben Krystallen mit $3\text{H}_2\text{O}$ aus. Das Tetrasulfid bildet sehr leicht verwitternde, orangerothe Krystalle mit $8\text{H}_2\text{O}$. Das Pentasulfid scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung bei niedriger Temperatur in orangegelben Krystallen mit $8\text{H}_2\text{O}$ aus, die schon bei 100° im Wasserstoffstrom einen Theil des Schwefels verlieren. Um Aufklärung über die Natur der Polysulfide zu gewinnen, liess Verfasser Bleihydrat auf Natriumtetrasulfid und Natriumpentasulfid einwirken, in der Erwartung, neben Schwefelblei schwefligsaures bez. schwefelsaures Natrium hierbei zu erhalten, es entstand jedoch neben Schwefelblei nur schwefligsaures Salz, so dass die Polysulfide wie Monosulfid und freier Schwefel wirken. Ausserdem wurde Schwefel auf Natriummercaptid bei 100° einwirken gelassen, um so vielleicht ein Aethylnatriumbisulfid zu gewinnen, es entstanden jedoch nur Aethylsulfid und Natriumbisulfid. Verfasser hat ferner gefunden, dass Schwefeläthyl beim längeren Erhitzen mit Schwefel auf 180° in Aethylpolysulfide übergeführt wird. Endlich wird Schwefeläthyl durch Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure vollständig unter Abscheidung von Schwefel, Salzsäure und Kohle zerstört.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 19) beschreibt Hr. A. Schertel „einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinns“ (S. 322), die er an einer zufällig erhaltenen Probe, welche in einer vermauerten Fensternische des Domes zu Freiberg gefunden worden war und dort mehrere Jahrhunderte gelegen hatte, machen konnte. Diese zwischen den Fingern zerreibbare Zinnmodification besitzt das spec. Gew. 5.8 (gewöhnliches Zinn 7.3), geht beim Erwärmen schon im Dampf des Acetons in gewöhnliches Zinn über und besitzt röthlich bleigraue Farbe und unebenen Bruch. Es verhält sich gegen gewöhnliches Zinn electronegativer beim Eintauchen in ver-

dünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure, electropositiv beim Eintauchen in verdünnte Salpetersäure.

Hr. v. Miller „Notiz über Malonsäure“ (S. 326) hat gefunden, dass die beste Darstellungsweise der Malonsäure in der Behandlung einer concentrirten Lösung von monochloressigsaurem Kalium mit nicht überschüssigem Cyankalium und Zersetzen des so gewonnenen cyanessigsauren Kaliums mit Kaliumhydrat sei. Das malonsaure Kalium krystallisirt aus concentrirter Lösung bei niederer Temperatur mit $2\text{H}_2\text{O}$ in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen, die an feuchter Luft zerfliessen. Bei der Electrolyse des malonsauren Kaliums treten der Hauptsache nach nur Kohlensäure und Wasserstoff auf, ausserdem noch in geringer Menge Aethylen.

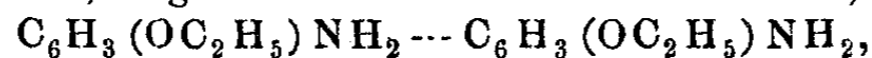
Hr. E. Drechsel „über die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen“ (S. 331) hat gefunden, dass man Paranuskrystalle, deren Darstellung nach Schmiedeberg mit Schwierigkeiten verknüpft ist, leicht gewinnen könne, wenn man die mit Kohlensäure gefällten Krystalloide nach dem Lösen durch Digestion mit Magnesia und Wasser in einen Dialysator bringt, den man in absoluten Weingeist setzt. Alsdann diffundirt das Wasser schnell zum Weingeist und es scheiden sich körnige Krystalle aus, die man leicht von der Flüssigkeit trennen kann. Diese als „Alkoholdialyse“ bezeichnete Methode schlägt Hr. Drechsel zur Darstellung noch anderer Eiweissverbindungen im krystallisirten Zustande vor, ausserdem bei der Analyse eiweisshaltiger, thierischer Flüssigkeiten. So gelingt es nach dieser Methode leicht, im Blut Harnstoff nachzuweisen.

Hr. Nencki „über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff“ (S. 337) hat seine Versuche nach der erwähnten Richtung hin wiederholt, weil vor Kurzem Gunning (vergl. diese Berichte XI, 1380) die durch Spaltpilze hervorgerufene Fäulniss in zugeschmolzenen Röhren nach kurzer Dauer hat aufhören sehen und daraus den Schluss gezogen hat, dass ohne Sauerstoffzutritt Fäulniss überhaupt nicht eintreten kann. Dem gegenüber hat Hr. Nencki gefunden, dass gewisse Arten von Pilzen, die Cocceen, auch bei Luftausschluss zu leben und Fäulniss hervorzurufen und zu vollenden vermögen, nur muss für das Entweichen der flüchtigen Fäulnissprodukte Sorge getragen werden. In zugeschmolzenen Röhren sterben daher die Pilze nicht aus Mangel an Sauerstoff, sondern an den von ihnen entwickelten gasförmigen Produkten. Er vergleicht daher die Fäulniss mit der Alkoholgährung, wie sie von Pasteur aufgefasst wird. Sowohl für die Alkoholgährung wie für die Fäulniss ist der Zutritt oder Ausschluss von Sauerstoff gleichgültig und ebenso wie der aus Zucker entstandene Alkohol durch die nur bei Sauerstoffzutritt vegetirenden Pilzformen zu Essigsäure, schliesslich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, ebenso werden die durch die Fäulniss gebildeten Fett-

säuren und Amidosäuren durch gewisse Arten von Spaltpilzen, die natürlich alsdann des Sauerstoffs zu ihrem Leben bedürfen, zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verbrannt. Lässt man Proteïnsubstanzen an der Luft faulen, so entwickeln sich gleichzeitig an der Oberfläche die Luftspaltpilze und in der Tiefe der Flüssigkeit die anaëroben Formen, daher treten auch gleich im Anfang der Fäulniss Kohlensäure und Ammoniak auf, die nur zum Theil von der Zerlegung der Eiweisskörper durch Hydratation herrühren.

Hr. A. Goldberg „über Paraoxysalicylsäure“ (S. 359) hat aus der Paradiazosalicylsäure zunächst Jodsalicylsäure dargestellt und sie als mit der von Lautemann zuerst erhaltenen, bei 196° schmelzenden Säure identisch gefunden. Die durch Schmelzen mit Kalihydrat daraus dargestellte Oxysalicylsäure ($1.2.5$, $\text{CO}_2 = 1$) schmilzt, wie Lautemann bereits angegeben, bei 196° und liefert bei der Destillation mit Bimstein nur Hydrochinon. Sie bildet in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Prismen, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, (die Färbung geht durch kohlen-saures Alkali sofort in schmutzig roth über), giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat im ersten Moment einen weissen Niederschlag, aber in kürzester Zeit tritt Bräunung und Bildung eines Silberspiegels ein. Ihre Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft bald rothbraun. Das Ammoniumsalz bildet feine Nadelsterne, das Bariumsalz rosettenförmig gruppirte Nadeln. Der Aethyläther schmilzt bei 75° , riecht obstartig und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ausserdem hat Hr. Goldberg die Diazosalicylsäure direct durch Wasser zersetzt und gefunden, dass man nur dann gute Ausbeute erhält, wenn man zu der in Wasser suspendirten Diazosäure so lange concentrirte Schwefelsäure setzt, bis völlige Lösung eingetreten ist, wenn man also zunächst das Sulfat der Diazosäure darstellt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Hr. R. Möhlau „über Orthodiamidodiphenetol“ (S. 381) hat die Base, welche bei der Umsetzung des Orthohydrazophenetols durch Säuren entsteht, eingehender untersucht. Die freie Base,



krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 117° , destillirt unter partieller Zersetzung, ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und oxydirt sich leicht an der Luft. Das Chlorhydrat, aus Hydrazophenetol mit Salzsäure erhalten, bildet sehr luftempfindliche Nadeln oder Blättchen, die nicht ohne Zersetzung schmelzen und durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid etc.) sofort roth gefärbt werden. Das Zinnchlorürdoppelsalz bildet rhombische Blättchen und eignet sich zur Reindarstellung der freien Base und des Chlorhydrats. Das Platindoppelsalz, welches auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid in

concentrirter Salzsäure zur weingeistigen Lösung des Chlorhydrats erhalten wurde, zersetzt sich leicht bei Gegenwart von Wasser und scheint $3\text{H}_2\text{O}$ zu enthalten. Das Sulfat bildet glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen in Wasser lösen. Schon beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich. Das Nitrat bildet farblose Nadeln.

Die HH. R. Schmitt und Goldberg „über die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol“ (S. 393) haben gefunden, dass Chlorkalk mit Weingeist sich allmählig erwärmt und dass hierbei ein gelbes Oel entsteht, welches durch Licht und Wärme explodirt. Dieses Oel, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte, halten sie für den Unterchlorigsäureäther. Sie haben jedoch die Zersetzungsprodukte des explosiblen Oels untersucht und ausser Aldehyd Monochloracetal, Dichloracetal und ein bei $77-78^\circ$ siedendes Oel aufgefunden, welches sie vorläufig nach ihrer Analyse als Chlormethyläthyläther ansprechen.

Hr. Giacosa „vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure“ (S. 396) theilt mit, dass die von Heintz entdeckte Phenolglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bequem erhalten wird, wenn man äquivalente Mengen von Monochloressigsäure und Phenol auf dem Wasserbade schmelzt und 4 Thl. Natronlauge (specifisches Gewicht 1.3) hinzufügt. Es findet heftige Reaction statt und vor dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des Natronsalzes der Säure, das durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Salzsäure zersetzt, die leicht durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser zu reinigende Säure liefert. Mit Bromwasser liefert die Phenolglycolsäure ein Monobromderivat. In analoger Weise ist aus Pyrogallol und Monochloressigsäure die Pyrogallotriglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$, erhalten worden, welche in langen, rhombischen Nadeln krystallisirt, leicht in heissem Wasser löslich ist, bei 198° schmilzt und gut krystallisirende Salze liefert. Das neutrale Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9\text{K}_3$, (farblose Nadeln) wird durch Essigsäure in das schwer lösliche, saure Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt.

Hr. G. Praetorius-Seidler „Zur Kenntniss des Cyanamids“ (S. 399) hat zunächst versucht aus salzsaurem Hydroxylamin und Cyanamid Oxyguanidin darzustellen und es ist ihm gelungen, ein Platinsalz von der Zusammensetzung $2\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ zu erhalten, jedoch konnte weder die freie Base noch das Chlorhydrat gewonnen werden. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Salicylsäure in absolut alkoholischer Lösung entsteht Salicylsäureäther und Harnstoff, bei der Einwirkung des Cyanamids auf Milchsäure konnte Harnstoff, aber nicht Milchsäureäther nachgewiesen werden.

Hr. Tornöe, das chemische Mitglied der norwegischen Nordpol-expedition, „über die im Seewasser enthaltene Luft“ (S. 401) theilt in

einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchungen über die im Seewasser unter verschiedenen Breitengraden und in verschiedenen Tiefen enthaltenen Gase mit und bestätigt die von Jacobsen während der Expedition der Pomerania in der Nordsee erhaltenen Resultate nach jeder Richtung hin. Auch Hr. Tornöe hat gefunden, dass der Sauerstoffgehalt des Seewassers mit zunehmender Tiefe abnimmt bis zu etwa 600 Faden, von da an aber ein wenig zunimmt. So kommen auf 100 Theile Luft auf der Oberfläche im Mittel 35.3 Theile Sauerstoff, bei 100—200 Faden 32.8 Theile Sauerstoff, bei 300—600 Faden 32.5, bei 600—1000 Faden 32.58, bei 1000—1400 Faden 32.78 Theile Sauerstoff. Die Abnahme des Sauerstoffs bei zunehmender Tiefe hat Jacobsen durch den Sauerstoffverbrauch durch das animalische Leben und die Verwesung organischer Stoffe zu erklären gesucht. Die Quantität der im Seewasser enthaltenen Luft nimmt jedoch mit zunehmender Tiefe zu und zwar ist, wenn man die Menge des Stickstoffs als Maass der im Wasser gelösten Luft annimmt, diese Zunahme einfach durch die niedrigere Temperatur des Wassers zu erklären, so dass der grössere Druck durchaus ohne Einfluss ist, wie es bereits von Jacobsen angenommen worden ist. In folgender kleinen Tabelle sind die im Liter Wasser gefundenen Stickstoffmengen in Kubikcentimetern verzeichnet:

Wasser aus der Tiefe in engl. Faden	mittlere Temperatur	Stickstoffgehalt in cem
0	6.4 ^o	13.07
0—100	2.7	13.98
100—300	1.0	14.15
300—600	— 0.6	14.54
600—1000	— 0.8	14.04
1000—1900	— 1.4	14.38

Die letzten beiden Zahlen sind jedoch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

371. R. Gerstl, aus London, den 1. Juli.

Die aus meinem jüngsten Briefe Raummangels halber weggelassenen Mittheilungen folgen hier als bündige Auszüge aus den beiden umfangreichen Originalen, von denen namentlich das zweite im *Journal of the Chem. Soc.* mehrere Bogen erfüllen wird.

J. H. Gladstone und A. Tribe, „Ueber das trockene Kupferzinkpaar und analoge Zersetzungsmittel.“ Die Darstellungsmethode dieses elektrolytisch wirkenden Agens wurde von den Verfassern bereits

vor einiger Zeit ausführlich¹⁾ beschrieben. Um gegenwärtige Mittheilung für sich allein verständlich zu halten, soll das Bereitungsverfahren ganz kurz in Erinnerung gebracht werden. Nachdem das Metall aus einer zweiprocentigen Kupfersulfatlösung auf ein zusammengeknittertes Stück Zinkfolie von bestimmtem Gewicht und bestimmter Oberfläche niedergeschlagen worden ist, wird diese Metallcombination aufeinanderfolgend mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann einem Strome von erhitztem Wasserstoff ausgesetzt. Die Gewinnung von Zinkäthyl bei niedriger Temperatur mittelst dieses Kupferzinkpaares ist von den Verfassern schon vor Jahren²⁾ bekannt gemacht worden. Nachdem es ihnen nun vor Kurzem gelungen ist, die Methode zu solcher Vollkommenheit zu bringen, dass durch dieselbe 99 pCt. der theoretisch erhaltbaren Menge von Zinkäthyl sich darstellen lassen, stellten sie sich die Aufgabe, diese Metallcombination auf weniger mühsame, weniger Zeit raubende Weise und möglichst billig herzustellen.

Es erschien selbstverständlich, dass die Bereitungsweise einer gründlichen Veränderung unterworfen werden müsste. Nach mehreren misslungenen Versuchen wurde die Vereinigung der zwei Metalle durch Comprimiren von Zinkfolie mit feinvertheiltem Kupfer in einer stählernen Röhre und nachherigem Erhitzen der nur sehr schwach aneinanderadhärirenden Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre bis zu dem Punkt, wo Zink seinen Aggregatzustand zu ändern beginnt, erreicht. Der Erfolg übertraf die höchsten Erwartungen. Das Zersetzungsvermögen des in dieser Weise hergestellten Kupferzinkelementes ward in der üblichen Weise bestimmt: Beobachtung der Zeit, die zur Umwandlung von 5 ccm Jodäthyl in Zinkäthyl erforderlich ist. Das Erwärmen der mit aufwärtsgekehrtem Kühler versehenen Kölbchen geschah durch Einsenken in auf 90° erwärmtes Wasser. Das Ergebniss in sieben Experimenten war:

No. des Versuches	Gewicht der comprimirtten Metalle	Zur vollständigen Umwandlung in Zinkäthyl erforderte Zeit	
	Zink	Kupfer	
1	9 g	4 g	60 Minuten
2	—	2 -	13 -
3	—	1 -	8 -
4	—	1 -	9 -
5	—	0.5 -	8 -
6	—	0.25 -	14 -
7	—	0.125 -	29 -

Die relative Menge des Kupfers ist, wie ersichtlich, von bedeutendem Einfluss; auch steht wohl die Verschiedenheit der durch die einzelnen Combinationen erhaltenen Resultate in Zusammenhang

¹⁾ Diese Berichte X, 909.

²⁾ Ebendasselbst VI, 200.

mit der Anzahl der Berührungspunkte zwischen den ungleichen Metallen. In eben beschriebener Weise, aber ohne Compression verfertigte Metallpaare entwickelten folgende Thätigkeit:

No. des Versuches	Zink	Kupfer	Zeit
8	9 g	1 g	9 Minuten
9	—	1 -	10 -
10	—	0.5 -	12 -
11	—	0.25 -	19 -

Für die nächste Versuchsreihe wurde weder Comprimiren noch Erhitzen in Wasserstoff in Anwendung gebracht. Das Erhitzen ward in Gegenwart einer höchst geringen Menge atmosphärischer Luft ausgeführt, und zwar wurde diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Kolben, in dem das Erhitzen vorgenommen wurde, mit einem Korke, durch den eine Capillarröhre ging, verschlossen wurde. Beim Einstellen des Erhitzens ward das äussere Ende der Capillarröhre zugeschmolzen und erst nach gänzlichem Abkühlen des Kolbens und Inhaltes durch Abbrechen geöffnet. Wie die folgenden Zahlen zeigen, war das so bereitete Element bedeutend kräftiger als jenes, das im Wasserstoffstrom erhitzt war.

No. des Versuches	Zink	Kupfer	Zeit
12	9 g	1 g	6 Minuten
13	—	—	7.5 -
14	—	—	7 -
15	—	—	6 -

Die Bereitungsweise dieser letzteren Kupferzinkcombination mag etwas ausführlicher beschrieben werden. In ein trockenes Kölbchen werden 9 g gröbliche Zinkfeile und 1 g feinvertheiltes Kupfer eingetragen; die Flasche wird mit dem Korke, durch welchen die Capillarröhre geht, geschlossen, gut umgeschüttelt und nachher unter vibrierender Bewegung horizontal in eine mässig heisse Bunsenflamme gehalten. Das Erwärmen wird eingestellt, sobald die Zinkfeilspähne ihre Form zu verlieren und gelblich zu werden anfangen; ein kräftiges Umschütteln vor dem Zurückziehen aus der Flamme und ein einige Sekunden fortgesetztes Umschwenken bringen die Operation zu Ende.

Die Metallcombination erscheint beim gelungenen Versuch als eine Masse dunkelgrauer, nicht metallisch glänzender Körner. Zeigt das Zink die ursprüngliche Form der Feilspähne, so war das Erhitzen nicht hinreichend; erscheint anderseits die Masse gelblich und wie halbgeschmolzenes Schrot, so hat Ueberhitzung stattgefunden. Die Feilspähne wurden durch eine raue Feile aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Zink, und das Kupfer durch Reduciren von Kupferoxydul mittelst Wasserstoffs bereitet.

Obgleich das Gelingen der Versuche im Kleinen vollkommen zur Vermuthung berechtigte, dass sowohl die Herstellung des Metallpaares als auch die Gewinnung des Zinkäthyls im grösseren Massstabe recht thunlich wäre, so schien es doch wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Ansicht practisch zu prüfen. Es wurden 90 g Zink und 10 g Kupfer in einer Operation, die 5 Minuten währte, behandelt. Mit dem Combinationsprodukte wurden 87 g Jodaethyl in vorherbeschriebener Weise auf 90° erwärmt; die Reaction war in 15 Minuten beendigt. Durch Destillation bei 160° im Wasserstoffstrome wurden 31 g Zinkäthyl erhalten, das ist 90.4 pCt. der theoretisch gewinnbaren Menge.

Die Verfasser gehen dann über zu allgemeinen Betrachtungen über diese von ihnen vor einigen Jahren entdeckte und seither in den mannigfaltigsten Richtungen untersuchte Metallcombination. Sie ertheilten derselben die Benennung Kupferzinkpaar und verbleiben bei dieser Bezeichnung, da sie die Wirkung in der That als von gleicher Natur mit der des elektrischen Stromes ansehen: Zwei mit einander verbundene Metalle in einer zersetzbaren Flüssigkeit, mit dem einzigen Unterschiede, dass statt eines Plattenpaares oder mehrerer, Myriaden derselben, die gleichzeitig eine ununterbrochene Kette bilden, vorhanden sind. Hierzu kommt noch der bedeutende Vortheil, dass der Widerstand der Flüssigkeit in Folge der unmittelbaren Berührung mit den zerlegenden Metallen auf ein Minimum reducirt wird.

Natürlich drängte sich leicht die Frage auf, ob eine Combination von Metallen, die in der Spannungsreihe weiter als Kupfer und Zink auseinanderstehen, grössere Wirkung besässe. Versuche mit auf Zink abgelagertem Platin bejahten diese Frage. Auch fand sich, dass die Temperatur von einigem Einfluss auf die Grösse des Resultates ist, und zwar, dass bei Zunahme der Temperatur bis 100° die Ausbeute an Zinkäthyl stieg.

Im Ganzen genommen aber hängt die Bildung eines guten Metallpaares noch von andern Bedingungen, als der Electromotivkraft der betreffenden Metalle ab. Ein sehr wesentliches Erforderniss ist, dass das positive Metall möglichst dicht dem Zink anliege, und in diesem Punkte werden Gold, Silber und Platin von Kupfer übertroffen. Andererseits jedoch wirkt die kräftige Combination, die auf dem Wege des Niederschlages gebildet wird, so rasch auf das Wasser der Lösung, dass das Zink sich, bevor es ausgewaschen werden kann, rasch oxydirt.

In der eben beschriebenen trocknen Bereitungsart ist dieser Uebelstand ausgeschlossen und es erschien somit der Untersuchung werth, ob nicht eine kräftigere Combination als die von Kupfer und Zink herstellbar wäre. Eine solche von Zink und Silber gab nahe so gute, zuweilen sogar bessere Resultate als das Kupferzinkpaar. Die Vereinigung von Platin mit Zink fand, bevor noch das Zink erweichte, plötzlich statt. Natürlich war dies eine Legirung und die geringen

Ergebnisse mit derselben waren von vornherein zu erwarten. Ganz gleich war das Verhalten von Palladium und nicht viel gelungener war der Versuch, ein Goldzinklement herzustellen; im letztern Falle gab es wohl keine Inflagration, allein das Aussehen der Masse unter dem Mikroskop liess keinen Zweifel darüber, dass dieselbe gleichfalls eine Legirung war. Magnesium und Platin gaben ein gutes Paar, doch nur bei Darstellung auf nassem Wege; durch Erhitzen können die beiden Metalle nicht gehörig vereinigt werden, weil das Magnesium in mässiger Hitze nicht erweicht.

Es wurde vorhin erwähnt, dass wenn das Erhitzen der Mischung von Zink und Kupfer bis zur Entstehung der Legirung gegangen war, das Produkt electrolytisch wirkungslos ist. Ein besonderer Versuch mit Messingfeilspähnen — aus käuflichem Messing — lieferte weitere Bestätigung jener Thatsache. Wurden aber diesen Messingfeilspähnen solche von Zink beigemischt, so ergaben sich recht zufriedenstellende Zersetzungsresultate. Endlich wurde versucht, Zink und Kohle mit einander zu combiniren, allein die beiden Substanzen verriethen nicht eine Spur von Affinität zu einander.

Es ist weiter oben bemerkt worden, dass ein Kupferzinkpaar, welches im Gange der Herstellung in Gegenwart von wenig Luft erhitzt worden war, besonders kräftig wirkt. Behufs Verständnisses dieser Eigenthümlichkeit mag daran erinnert werden, dass die dünne Oxydschicht auf den Kupferplatten alter Batterien der Wirkungsfähigkeit derselben entschieden zum Vortheil gereicht. Ferner hat, wie bekannt, W. Thomson nachgewiesen, dass eine theilweise Oxydation des Kupfers den Potentialunterschied zwischen diesem und Zink erhöht. Diese Thatsachen veranlassten die Verfasser, geradezu Kupferoxydul, ja selbst Oxyd, als negatives Element zu versuchen. Die erstere Sauerstoffverbindung wurde durch Fällung mittelst Glucose aus dem Sulfat erhalten. Mehrere Experimente mit beiden Arten von Combinationen erwiesen, dass das Zersetzungsvermögen derselben sich nur wenig von dem des Kupferzinkpaares unterscheidet. Die Resultate werden aber bedeutend modificirt durch Variiren in der bei der Umwandlung des Jodaethyls in Zinkaethyl angewandten Temperatur; so war z. B. die Ueberführung einer gewissen Menge von Jodäthyl mittelst des Kupferzinkpaares bei 54° in ungefähr einer Stunde vollständig zu Ende, während in einem Parallelexperiment mit Kupferoxyd die Umwandlung in derselben Zeit nur in äusserst geringem Maasse fortgeschritten war.

Aus den bisherigen vergleichenden Untersuchungen ergibt sich somit, dass unter allen Metallcombinationen das in der vorstehend beschriebenen Weise bereitete Kupferzinkpaar die empfehlenswertheste ist.

H. T. Brown und J. Heron, „Beiträge zur Kenntniss der Stärke und der Umwandlungen derselben“. In den folgend beschriebenen

Experimenten diente gut gewaschene und gereinigte Kartoffelstärke als Untersuchungsmaterial, und wässriger Malzauszug (erhalten durch Behandeln von 100 g feinwerthem, lichtfarbigem Malz mit 250 g Wasser und nachheriges Filtriren) wurde als Umwandlungsmittel benutzt. Die Verwendung dieses Extractes ist dem der Malzdiastase entschieden vorzuziehen, aus dem Grunde, weil die letztere aus so mannigfachen Körpern, oder doch immerhin mannigfachen Modificationen eines Körpers besteht. Die Stärke wurde in allen Fällen mit heissem Wasser zu einem gleichförmigen Kleister angerührt und auf die für das Experiment erwünschte Temperatur abkühlen gelassen.

Nach Vollendung des Umwandlungsprocesses wurde das Volum der erhaltenen Flüssigkeit sorgfältig gemessen; die Menge der in derselben enthaltenen festen Bestandtheile bestimmt, ebenso die Drehkraft und die Grösse des Vermögens Kupfer zu reducirende derselben, und diese Werthe wurden, auf den gebrauchten Malzextract bezogen, verbessert. Die Correctionswerthe ergaben sich aus dem Vergleiche mit den Zahlen, die in einem in jeder Beziehung gleichbedingten Parallelversuche mit einem zweiten Muster Malzauszug erhalten wurden. Diese letztere Vorsicht wird durch die bedeutenden Aenderungen, welche die Zusammensetzung des Extractes im Gange der Digerirung erleidet, unerlässlich gemacht.

Die Gesamtmenge der fixen Bestandtheile wurde nothwendigerweise stets vom spec. Gewicht abgeleitet, wobei die Zahl 3.86 als constanter Theiler gebraucht ward. Dieser Werth ist vollkommen richtig für Zuckerlösungen von gewissem spec. Gewichte, nicht aber für die Kohlenhydrate der Stärke; da aber die Löslichkeitsdichten von keinem dieser Kohlenhydrate bisher bestimmt worden sind, so ward in der Berechnung des Drehvermögens und der Kupfer reducirenden Fähigkeit von jener Zahl Gebrauch gemacht, was ja zuletzt, wo alle Werthe auf Procente reducirt wurden, auf dasselbe hinauslief.

Die zahlreichen Einzelversuche über die Umwandlungen der Stärke schlossen solche über den Einfluss wechselnder Temperatur ein und die Ergebnisse führten zur folgenden Schlussfolgerung: „Erhält man durch Einwirkung gleicher Mengen Malzauszug auf gleiche Mengen Stärke je nach der beim Versuche beobachteten Temperatur zwei verschiedene Umwandlungsergebnisse, so werden diese in allen Beziehungen einander gleich sein, vorausgesetzt, der angewandte Malzauszug war einige Minuten demselben Hitzegrade oder vielleicht einem noch höhern ausgesetzt, als jene der beiden Stärkekleister, deren Umwandlung bei der höhern der zwei Temperaturen stattgefunden hat.“

Wo es erforderlich war, dem Zersetzungsprocess in irgend einem Stadium plötzlich Einhalt zu thun, wurde Salicylsäure mit bestem Erfolge benutzt.

Die spec. Drehvermögen sind in allen Fällen durch das Symbol $[\alpha]_{3.86}$ und die Kupferreductionskraft durch $K_{3.86}$ dargestellt. Die von den Verfassern erhaltenen und näher studirten Umwandlungsprodukte sind in der Ordnung ihrer Entstehung:

Ordnungszahl der Umwandlung	$[\alpha]_{3.86}$	$K_{3.86}$	Entstandenes
Lösliche Stärke	216.0°	—	Dextrin
1.	209.0°	6.4	Erythrodextrin α
2.	202.2°	12.7	- β
3.	195.4°	18.9	Achroodextrin α
4.	188.7°	25.2	- β
5.	182.1°	31.3	- γ
6.	175.6°	37.3	- δ
7.	169.0°	43.3	- ϵ
8.	162.6°	49.3	- ζ
9.	156.3°	55.1	- η
Maltose	150.0°	61.0	—

Die Existenz der Umwandlungskörper 2., 3., 4. und 8. halten die Verfasser über jeden Zweifel sicher; die von 5. und 6. schliessen sie aus mehreren Andeutungen.

In dieser Reihe folgen die Werthe für das Drehvermögen und die kupferreducirende Fähigkeit mit solcher Regelmässigkeit aufeinander, dass die Annahme, Stärke liefere ausschliesslich nur Dextrin und Maltose, grosse Unterstützung gewinnt.

Werden die Abkömmlinge, deren vereinigte optische Wirksamkeit höher als 162.5° ist, mit wenig ungekochtem Malzauszug bei 50—60° behandelt, so fällt nicht allmähig, sondern ganz plötzlich, das Drehvermögen auf 162.5°. Diese Thatsache erklärt sich nur durch die Vermuthung, dass die verschiedenen Umwandlungskörper nicht identische, sondern polymere Substanzen sind. Die Körper mit höherem Drehvermögen sind von grösserer Complexität in ihrer Zusammensetzung, als die mit niedrigerem, und diese entstehen aus erstern durch eine theilweise mit der Ausscheidung von Maltose endigenden Entwässerung¹⁾. Als die wahrscheinlichste Formel der löslichen Stärke nehmen die Verfasser $10 C_{12} H_{20} O_{10}$ an.

Dextrose findet sich nicht unter den mittelst Malzauszug aus Stärke hergeleiteten Abkömmlingen; gleichviel, wie lange man auch mit dem Digeriren fortfährt, hört die Entwässerung mit der vollendeten Umwandlung der Stärke in Maltose auf.

Die diastatische Wirksamkeit des Malzextractes wird von den Verfassern als eine den gerinnbaren Albuminoiden desselben zuge-

¹⁾ Die Verfasser fügen dieser Speculation die Bemerkung an, dass, seitdem sie zu derselben gekommen sind, Musculus und Gruber die gleiche Ansicht ausgesprochen hätten.

hörende eigenthümliche Kraft angegeben und gründen sie ihre Ansicht grösstentheils auf die folgende Betrachtung.

Jeder Stufe in der durch Wärme hervorgerufenen Gerinnung des Malzauszugs entspricht eine gewisse Modification des Umwandlungsvermögens, und werden umgekehrt Aenderungen in dieser letztern Beziehung immer von Coagulation der Eiweissstoffe begleitet.

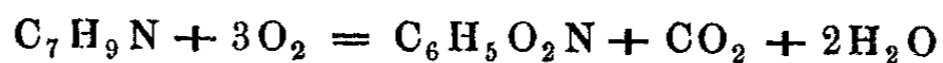
Die das diastatische Vermögen des Malzauszugs zerstörende Temperatur ist nahezu dieselbe, als die, bei welcher alle gerinnbaren Eiweisskörper sich ausscheiden.

Malzextract, das durch eine unglasirte Thonplatte filtrirt worden war, ist ohne alle diastatische Wirkung, und erweist sich bei näherer Untersuchung frei von allen gerinnbaren Eiweisskörpern.

372. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 30. Juni/11. Juli 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 3/15. Mai 1879.

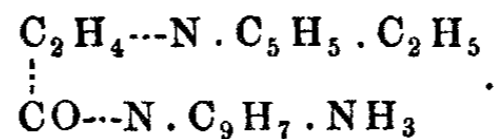
Hr. A. Wischnegradsky verliest eine vorläufige Mittheilung „über einige Derivate des Cinchonins“. In der vorjährigen Publication der HH. Butlerow und Wischnegradsky (diese Berichte XI, 1253) war angegeben, dass Cinchonin unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingungen durch Alkali in Chinolin und eine feste Verbindung, welche ihnen in eine andere flüchtige Base und fette Säuren zu zerlegen gelungen ist, gespalten wird. Die zuletzt erwähnte, flüchtige Base hat Hr. Wischnegradsky jetzt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Sie ist in reinem Zustande eine farblose, schwer in Wasser lösliche und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche constant bei 166° siedet und die Zusammensetzung C_7H_9N hat. Die entsprechende Platinchloridverbindung krystallisirt in grossen, rhombischen, orangerothern Platten. Das Sublimatdoppelsalz stellt lange, nadelförmige, farblose Prismen dar. Von einer 30 procentigen Chromsäurelösung wird die Base in Gegenwart von Schwefelsäure ziemlich energisch angegriffen. Die Oxydationsprodukte bestehen aus Kohlensäure, Ameisensäure und einer stickstoffhaltigen, mit Laiblin's Nicotin- oder Monocarbopyridensäure identischen Verbindung. Demnach verläuft die Oxydation der Base gemäss der Gleichung:



und die Base ist als Aethylpyridin aufzufassen. Ob letzteres identisch oder bloss isomer mit Anderson's Lutidin ist, bleibt vorerst unentschieden. Ausserdem hat Hr. Wischnegradsky Versuche, welche auf die Erforschung der Chinolinstructur gerichtet waren, angestellt.

Mit Rücksicht auf die von Baeyer und Königs ausgeführten Synthesen dieser Base verzichtet er auf die Weiterführung dieser Experimente, deren Resultate er in Kürze mittheilt, und drückt den Wunsch aus, es möge ihm nur das Studium der Reductionsprodukte des Chinolins, unter denen er, wie weiter unten gezeigt wird, eine flüssige Verbindung aufgefunden hat, überlassen werden. Unter dem Einflusse einer 50 procentigen, mit Schwefelsäure versetzten Chromsäurelösung liefert Chinolin eine gut krystallisirende Säure, welche dieselben Eigenschaften hat und das gleiche Verhalten bei der trockenen Destillation zeigt, wie die von Ramsay und Dobbie bei der Oxydation des Cinchonins erhaltene Dicarboxypyridensäure. Die Entstehung dieser Säure steht mit der Körner'schen Structurformel des Chinolins, welche durch die von Baeyer und Königs ausgeführten Synthesen bestätigt wird und nach der diese Base Naphtalin, in dem eine Gruppe CH durch Stickstoff ersetzt ist, vorstellt, im Einklange und ist also der Bildung von Phtalsäure aus dem letzteren Kohlenwasserstoffe vollkommen analog. Von Zink und Salzsäure wird Chinolin ziemlich energisch bereits in der Kälte angegriffen und liefert dabei hauptsächlich zwei Reductionsprodukte. Das eine ist harzartig, giebt keine krystallinischen Salze und ist wahrscheinlich mit dem von Königs durch Zink und Essigsäure erhaltenen identisch. Das andere ist flüssig, siedet bei einer dem Siedepunkte des Chinolins nahe liegenden Temperatur, unterscheidet sich aber von dieser Base durch die Eigenschaften der Chlorwasserstoffverbindung, welche aus Wasser in grossen Platten und aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt.

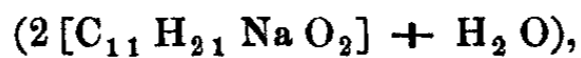
Die angeführten Resultate erlauben den Schluss zu ziehen, dass Cinchonin einen Chinolin- und einen Pyridinkern, welche vermittelt eines gewissen Säureradicals mit einander verbunden sind, enthält. Der Pyridinkern ist, wie oben erörtert war, äthylirt, während der Chinolinkern aller Wahrscheinlichkeit nach, hierauf weist wenigstens die Entstehung der Cinchonin- resp. der Monocarbochinolinsäure hin, eine Methylgruppe enthält. Die besondere Stellung des Stickstoffs im Methylchinolin und Aethylpyridin und die leichte Reducirbarkeit des Chinolins drängen die Vermuthung auf, dass bei Wasserstoffaddition die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst wird und dadurch secundäre Basen entstehen. Aus der empirischen Formel des Cinchonins, $C_{20}H_{24}N_2O$, lässt sich von der anderen Seite der Schluss ziehen, dass die Chinolin- und Pyridingruppe vermittelt des Säureradicals $CH_3\text{---}CH\text{---}CO$ oder $CH_2\text{---}CH_2CO$ verbunden sind. Dihydro-methylchinolin verbindet sich nur unter Verlust eines Wasserstoffmoleküls vermittelt der einen Stickstoffvalenz mit Kohlenoxyd, während Dihydroaethylpyridin in ähnlicher Weise an CH oder CH_2 fixirt wird. In diesem Falle lässt sich die Structur des Cinchonins durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Hydratation dieser Verbindung sollte man die Bildung des Dihydroderivats des Methylchinolins und Aethylpyridins, d. h. secundärer Basen, erwarten, dieselbe erfolgt aber nicht, da unter dem Einflusse von CrO_3 und KHO Wasserstoff eliminirt und die ursprüngliche doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff regenerirt wird. Bei der Oxydation dieser Verbindung muss auf Kosten des Ueberganges der Methylgruppe in Carboxyl Cinchoninsäure entstehen, und dieses findet auch bekanntlich statt. Die Einwirkung des Kaliumhydroxyds verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach in zwei Richtungen: einerseits findet Hydratation und die Bildung von Methylchinolin statt, andererseits erfolgt eine Oxydation zu Cinchoninsäure und es entsteht aus dieser, unter dem Einflusse des überschüssigen Alkalis, Chinolin. Mit dieser Speculation stehen auch wirklich die Beobachtungen Williams und Wischnegradsky bezüglich der Thatsache, dass Chinolin aus Cinchonin stets beträchtliche Mengen von Lepidin (Methylchinolin) enthält, im Einklange. Hr. Wischnegradsky ist übrigens weit entfernt, die Richtigkeit der obigen Formel zu behaupten. Er hat nur die Absicht, auf die Möglichkeit derselben hinzuweisen und hebt hervor, dass, wenn diese Formel die wirkliche Structur des Cinchonins ausdrücken sollte, die Synthese dieser Base durch Zusammenbringen von Dihydrolepidin und Dihydroäthylpyridin mit dem Chloranhydrid der einen, oder der anderen Chlorpropionsäure sich leicht bewerkstelligen liesse.

Hr. A. Butlerow verliest eine Abhandlung über „Isotributylen“. Während Isodibutylen bekanntlich nur vermittelt des Trimethylcarbinols und beim Erwärmen aus Isobutylen gewonnen werden kann, wird der letztere Kohlenwasserstoff durch Reactionen, während deren Verlauf keine Hydratationsphase wahrnehmbar ist und welche bei einer die gewöhnliche nicht übersteigenden Temperatur verlaufen, zum wenigsten verdreifacht. Zur Gewinnung des Isotributylens lässt man Isobutylen durch ein mässig gekühltes Gemisch aus 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser absorbiren. Aus der bei dieser Operation entstehenden Oelschicht wird nach geeignetem Behandeln genügend reines Isotributylen von dem Siedepunkte $177.5\text{--}179^\circ$ (749 mm bei 0°) erhalten. Der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, ziemlich stark lichtbrechende, selbst bei 30° nicht fest werdende Flüssigkeit, welche mit einem eigenthümlichen an Isodibutylen erinnernden, jedoch aromatischeren Geruch begabt und deren spec. Gew. bei $0^\circ = 0.774$ und bei $+50^\circ = 0.746$ ist. Unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen absorbirt Isotributylen langsam und ohne merkliche Kohlensäureabscheidung den Sauerstoff der Luft. Die Ab-

sorption findet auch beim Erhitzen in mit Luft oder Sauerstoff angefüllten, zugeschmolzenen Röhren auf circa 190° statt. Setzt man zu dem Kohlenwasserstoff Brom hinzu, so findet eine ziemlich energische Addition statt, es tritt Entfärbung ein, aber schon bald nach dem Anfange der Operation beginnt Bromwasserstoff sich abzuscheiden. Mit Haloidwasserstoffsäuren verbindet sich Isotributylen nicht besonders leicht und es gelingt nicht an den Kohlenwasserstoff so viel Haloidwasserstoff zu fixiren, als zur Bildung einer gesättigten Verbindung erforderlich ist. Durch eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zu Kohlensäure, Essigsäure, Trimethylelessigsäure, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O_2$, Aceton und anderen indifferenten Oelen oxydirt. Die Säure $C_{11}H_{22}O_2$ ist das Hauptprodukt. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber von Aether oder Alkohol leicht aufgenommen. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt die Säure in der Form einer dichten, aus glänzenden, breiten, schuppenartigen Krystallen bestehenden Masse zurück. Sie lässt sich unzersetzt destilliren und siedet unter normalem Drucke vorwiegend bei 266° (corr.). Der Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht mit Schärfe bestimmen, da das Schmelzen allmählig vor sich geht und ausserdem die Säure sofort nach dem Erstarren etwas leichter schmilzt, als die längere Zeit aufbewahrte. Die frisch erstarrte Säure schmilzt und erstarrt zwischen circa 66 — 70°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, entwickelt aber beim Erhitzen einen schwachen, zugleich aber etwas stechenden, sauren Geruch. Die Säure ist mit ziemlich schwachen, sauren Eigenschaften ausgestattet: obwohl im Stande Carbonate zu zersetzen, wird sie ihrerseits aus den Alkalisalzen durch Kohlensäure zum Theil verdrängt. Wässriges Ammoniak löst sie leicht auf; aber das Ammoniaksalz ist in festem Zustande nicht darstellbar, da schon beim Verflüchtigen der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, die Säure in freiem Zustande zurückbleibt. Das Natriumsalz,



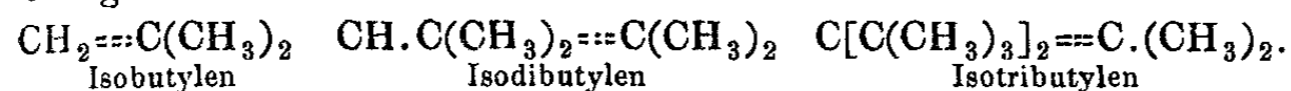
und Kaliumsalz sind krystallinisch und einander sehr ähnlich; die krystallinische Structur des ersten Salzes ist jedoch etwas deutlicher und gröber. Die frisch bereiteten Salze und die in kohlensäurefreiem Raume aufbewahrten werden von Wasser leicht und vollständig aufgenommen, während diejenigen Präparate, welche binnen einiger Tage der Luft ausgesetzt waren, trübe Lösungen liefern, was von der Zersetzung der Salze durch die Kohlensäure der Luft herrührt. Das Magnesiumsalz hat keine deutliche krystallinische Structur, es wird beim Zusammenbringen der Lösungen von Magnesiumsulfat und der Alkalisalze der Säure als ein Niederschlag erhalten, welcher je nach Concentration der Lösungen verschiedenes Aussehen hat. Die kalt bereitete, wässrige

Lösung trübt sich beim Erwärmen, die Trübung verschwindet aber beim Erkalten und rührt wohl, wie beim trimethylessigsäurem Magnesium, von der Entstehung basischerer Salze her. Die Zusammensetzung des Magnesiumsalzes lässt sich durch keine einfache Formel ausdrücken. Die Verbrennungsversuche führen zu dem Schlusse, dass hier hauptsächlich zwei basische Salztypen vorliegen. Mit den Lösungen der Salze des Bariums, Strontiums, Calciums, Bleies und des Silbers liefern die Lösungen der Alkalisalze der Säure weisse Niederschläge, von denen die beiden ersten — und besonders der Niederschlag des Strontiumsalzes — krystallinische Structur haben, während das Calciumsalz scheinbar amorph ist. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und Aethyljodür wurden die entsprechenden Ester erhalten. Dieselben sind farblose, ölartige Flüssigkeiten, welche specifisch leichter als Wasser sind, in der Kochsalzmischung nicht fest werden und schwach aromatisch, ziemlich angenehm riechen. Der Methylester siedet bei circa $217-220^{\circ}$ (uncorr.), während der Siedepunkt des Aethylesters bei ungefähr $227-230^{\circ}$ (uncorr.) liegt.

Was das indifferente, bei der Oxydation des Isotributylens entstehende Oel anbetrifft, so stellt es ein Gemenge verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen mit dem unveränderten Kohlenwasserstoff dar. Das Oel wurde mehrfach fractionirt und die einzelnen Fractionen wurden analysirt, aber einzelne chemische Individuen konnten aus diesem Gemenge nicht abgeschieden werden. Das Gemenge beginnt etwas über 100° zu sieden, wonach die Temperatur nach und nach, bald schneller, bald langsamer bis über 220° steigt. Bei -20° wird es nicht fest; Phosphorchlorür greift es ziemlich schwer und zwar nur beim Erhitzen an; eine ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt es selbst beim Kochen nicht; Natrium wirkt auf dasselbe beim Erhitzen unter Bildung dickflüssiger, an der Luft sich braun färbender Substanzen ein. Diese Reactionen und noch andere, z. B. ein misslungener Verseifungsversuch einer Fraction, welche eine zwei Sauerstoffatome enthaltende Verbindung darstellte, erlauben den Schluss zu ziehen, dass die neutralen sauerstoffhaltigen Oele aller Wahrscheinlichkeit nach ketonartige Verbindungen sind, für welche das erwähnte Verhalten gegenüber dem Natrium ziemlich charakteristisch ist.

Was endlich die Structur des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs anbelangt, so wird sie durch nachfolgende Betrachtungen aufgeklärt. Die von Frl. Lermontoff ausgeführten Versuche (diese Berichte XI, 1255) führen zu dem Schlusse, dass Isotributylen das Produkt der Substitution eines Wasserstoffatoms im Isodibutylen durch tertiäres Butyl darstellt, lassen aber die Frage unbeantwortet, welcher Wasserstoff nämlich substituirt wird. Bedenkt man jedoch den Umstand, dass am leichtesten diejenigen Wasserstoffatome sich an den Reactionen betheiligen, welche mit den weniger hydrogenisirten Kohlen-

atomen verbunden sind, so ist zu erwarten, dass im Isodibutylen der Wasserstoff der Gruppe CH substituiert wird, ähnlich wie bei der Bildung von Isodibutylen aus Isobutylen in dem letzteren der Wasserstoff der am wenigsten hydrogenisirten Gruppe CH₂ der Substitution unterliegt. Die Zusammensetzung folgender Formeln versinnlicht das Gesagte:



Von diesem Standpunkte aus betrachtet, erscheint das Isotributylen als vierfach substituirtes Aethylen — unsymmetrisches Dimethyl-ditertiärbutyläthylen — also als ein dem Hexylen (Tetramethyläthylen), welches dem Pinakon entspricht und in dieses Glycol, wie Pawlow gezeigt, umgewandelt wird, analog construirter Kohlenwasserstoff. Wir wissen, dass die eine von den im Pinakon enthaltenen Methylgruppen unter dem schwachen Einflusse einer Säure sehr leicht von dem einen Kohlenatom zum anderen übertritt und dadurch ein Derivat (Pinakolin) erhalten wird, in welchem ein Kohlenatom mit drei Methylgruppen verbunden erscheint. Es liegt auf der Hand anzunehmen, dass diese Eigenthümlichkeit der vierfach substituirtten Aethylengruppe sich nicht nur im Glycol, sondern auch in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bei der Oxydation in einem sauren Medium offenbaren kann. Wenn man das Statthaben einer solchen Atomumlagerung bei der Oxydation des Isobutylens zulässt, so kann aus ihm in Folge der Methylumlagerung als das Produkt der ersten Oxydationsphase das Pinakolin $\text{CH}_3\text{---CO---C}(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ und aus diesem weiter die Methyl-ditertiärbutylelessigsäure $\text{C}(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{COOH})$, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die oben besprochene, feste Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ vorstellte, entstehen. Das Pinakolin $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ ist möglicher Weise unter den neutralen Oxydationsprodukten enthalten; es ist aber auch denkbar, dass die Atomumlagerung im Momente der Spaltung des Moleküls des Kohlenwasserstoffs vor sich geht, so dass die Entstehung des Pinakolins gar nicht stattfindet. Zugleich kann aber auch ein Theil des Isotributylens ohne Atomumlagerung der Oxydation unterliegen, wobei das Auftreten von Aceton mit seinem Oxydationsprodukte, der Essigsäure, und von Trimethylelessigsäure sehr natürlich erscheint. Und in der That muss das unsymmetrische Dimethylbutyläthylen beim Spalten an der Stelle der doppelten Bindung Aceton und Ditertiärbutylketon liefern. Letzteres ist vorläufig unbekannt und wir wissen nicht, ob es sich unter den Oxydationsprodukten befindet, aber es ist klar, dass bei seiner Oxydation, oder bei der Oxydation des Radicals $\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$, wenn dieselbe direct ohne vorhergehende Ketonbildung verläuft, Trimethylelessigsäure gebildet werden muss.

Sollte die angeführte Interpretation der Entstehung der Säure $C_{11}H_{22}O_2$ aus $C_{12}H_{24}$ richtig sein, so war zu erwarten, 1) dass bei der Oxydation des Isotributylens in nicht saurer Flüssigkeit die Entstehung dieser Säure ausbleiben kann und 2) dass auch andere vierfach substituirte Aethylene bei der Oxydation in einem sauren Medium um ein Kohlenatom ärmere Körper als die Kohlenwasserstoffe und ein tertiäres Alkoholradical enthaltende Säuren liefern können. Das eine wie das andere hat Hr. Butlerow durch den Versuch bestätigt. Einerseits wurde gefunden, dass Isotributylen unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat nur Essig- und Trimethylessigsäure neben neutralen, sauerstoffhaltigen Oelen liefert, andererseits, dass bei der Oxydation des Tetramethyläthylens durch eine ebenso concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wie die zur Oxydation des Isotributylens verwendete, neben Aceton und Essigsäure etwas Trimethylessigsäure entsteht. Letztere Säure wird gar nicht, oder fast gar nicht gebildet, wenn man das Oxydationsgemisch mit mehr Wasser verdünnt. Ebenso hat Hr. Butlerow beobachtet, dass von der festen Säure $C_{11}H_{22}O_2$ mehr gebildet wird, wenn Isotributylen mit einer concentrirten Oxydationslösung behandelt wird, als mit einer verdünnteren.

Die auf diese Weise aufgeklärte Structur des Isotributylens und die von Frl. Lermontoff ausgeführte Synthese dieses Kohlenwasserstoffs führen zu dem Schlusse, dass der Condensationsprocess des Isobutylens zu Isotributylen auf Hydratation und Dehydratation zurück zu leiten ist, d. h. dass der Process, ungeachtet der scheinbaren Verschiedenheit des Reactionsverlaufs, der Umwandlung des Isobutylens in Isodibutylen analog ist.

Hr. Tschelzaff giebt eine Notiz „über Stickstoffbestimmung in den explosiven Salpetersäureestern.“ Der Autor hat die von Champion und Pellet vorgeschlagene Methode, den Stickstoff der organischen Salpetersäureverbindungen zu bestimmen (diese Berichte IX, 1610) in der Art abgeändert, dass er die Zersetzung im Kohlensäurestrome ausführt und die Menge des gebildeten Eisenchlorids nach Fresenius durch Titration mit Zinnchlorür und hernach mit Jod ausfindig macht.

In der Mittheilung des Hrn. Tugolessoff, „über den aus Diamylen entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ “ wird die Ansicht Bauer's bezüglich der Identität dieser Verbindung mit Tereben widerlegt. Nach Hrn. Tugolessoff's Untersuchung ist der besagte Kohlenwasserstoff weder im Stande in Cymol überzugehen, noch bei der Oxydation Terephtalsäure zu geben.

Eine vorläufige Mittheilung des Hrn. W. Winogradoff bespricht die auf Veranlassung des Hrn. Gustavson unternommene Untersuchung „der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf

Chloracetyl.“ Die Reaction verläuft beim schwachen Erwärmen unter Chlorwasserstoffentwicklung. 1 Molekül Aluminiumchlorid wirkt auf 4 Moleküle Chloracetyl unter Entbindung von vier Molekülen Chlorwasserstoff und Bildung einer festen Masse ein. Letztere entwickelt bei der Zersetzung durch Wasser 1 Molekül Kohlensäure. Die wässerige Lösung des Zersetzungsprodukts giebt ein Destillat, aus dem Kaliumcarbonat eine in Wasser aufschwimmende, nach Aceton riechende und mit Kaliumbisulfid eine krystallinische Verbindung liefernde Oelschicht abscheidet. Das eingehendere Studium dieser Reaction und der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Säurechloranhydride im Allgemeinen wird vorbehalten.

Hr. Maltschewsky hat dithionsaures Anilin durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Anilinsulfat und dithionsaurem Barium dargestellt. Beim Hinzusetzen von Aether fallen aus der weingeistigen (98 pCt.) Lösung kleine, fast absolut farblose Nadeln aus, welche beim Stehen an der Luft verharzen, eine braurothe Farbe annehmen und unter Schwefligsäureanhydridentbindung sich langsam zersetzen. Bei 74° zersetzt sich das Salz ohne zu schmelzen in Anilinsulfat und Schwefligsäureanhydrid. Es ist leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist und gar nicht in Aether löslich.

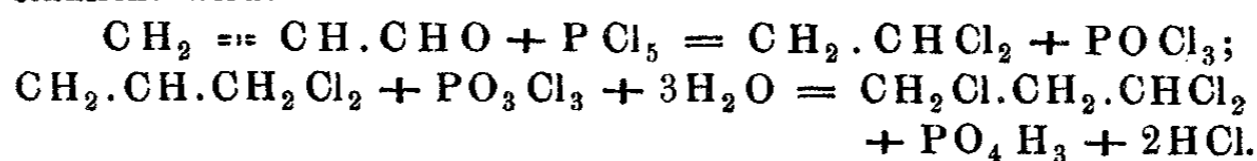
Hr. Tawildaroff macht eine vorläufige Mittheilung „über einige Reactionen des Acroleins und Glycerins.“ Es ist ihm nicht gelungen die Angabe Alsberg's bezüglich der Entstehung von Triäthylglycerin beim Erhitzen von Acrolin mit absolutem Alkohol und Essigsäure zu bestätigen. Glycerin giebt unter dem Einflusse von Kalk, Aceton, eine bei 160° siedende, Verbindung $C_6H_{12}O$ und Gase, welche von Brom nicht absorhirt werden, aber beim Verbrennen Kohlensäure geben. Der Aceton ist gegenwärtig mit dem Studium der Einwirkung von Zinkchlorid auf Glycerin beschäftigt.

Die HH. Beilstein und Jawein besprechen „eine neue Methode, Mangan von Eisen zu scheiden.“ Dieselbe besteht darin, dass man zu der mit Cyankalium übersättigten Lösung Jod hinzugiebt. Das Mangan fällt dabei als Hyperoxyd aus.

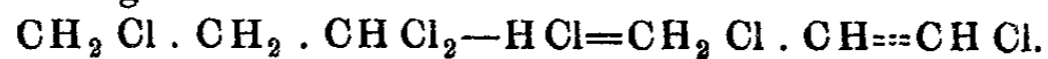
Hr. Wroblewsky schlägt vor, das benachbarte Xylol von seinen Isomeren vermittelst des Acetylderivats zu trennen.

Hr. Krestownikoff macht eine Mittheilung „über β -Chlorpropionsäurealdehyd.“ Derselbe wird, wie schon berichtet (diese Berichte X, 1104), durch Verbindung des Acroleins mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, dünnen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 34.5—35.5° (nach Geuther und Cartmell bei 32°), zersetzt sich beim Aufbewahren, ist sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich und giebt unter dem Einflusse von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) β -Chlor-

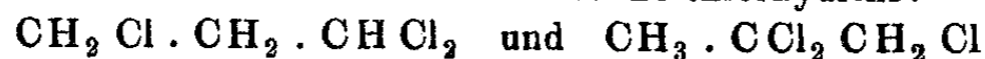
propionsäure. Was die Produkte anbetrifft, welche Geuther durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Acrolein dargestellt hat, so interpretirt Hr. Krestownikoff in folgender Weise ihr Entstehen und ihre Structur. Geuther glaubte bekanntlich ausser Acroleinchlorid noch die gleichzeitige Bildung einer mit demselben isomeren Verbindung des Dichlorglycids und des Trichlorhydrins, welches auch aus dem salzsauren Acrolein entstehen soll, constatirt zu haben. Nach Krestownikoff erscheint die Bildung des Trichlorhydrins auf diesen Wegen als eine unwahrscheinliche und er spricht daher die Ansicht aus, dass Geuther statt der in Rede stehenden Verbindung Isotrichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ in Händen gehabt hat, dessen Entstehen durch nachstehende Formeln leicht versinnlicht wird:



Dafür spricht auch der Umstand, dass die fragliche Verbindung bei einer niedrigeren Temperatur ($144 - 148^\circ$) siedet als Trichlorhydrin (158°), da die Siedepunkte aller Haloids Substitute des Kohlenwasserstoffs, in denen die Haloidatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, niedriger liegen, als derjenigen, welche die Haloidatome auf mehrere Kohlenatomen vertheilt enthalten. Die Bildung des Dichlorglycids versinnlicht Krestownikoff, sich auf die Beobachtung Geuther's, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Chlorpropionsäurealdehyd Chlorwasserstoffentweicht, berufend, durch die Gleichung



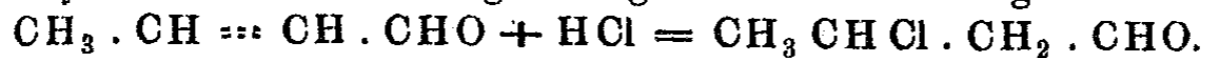
Es ist also anzunehmen, dass Isotrichlorhydrin, welches in reinem Zustande unzersetzt überdestillirt, bei der Rectification in Gegenwart einiger Substanzen Salzsäure abscheidet. Endlich hebt Hr. Krestownikoff hervor, dass die Angaben von Geuther und Reboul bezüglich der Entstehung von Trichlorhydrin aus den isomeren Dichlorglyciden $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{Cl}$ (Siedepunkt 109°) und $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (Siedepunkt 94°) durch Chlorwasserstoffaddition im Widerspruche mit der Gesetzmässigkeit, nach welcher die Verbindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffhaloids substituitionsprodukte mit Haloidwasserstoffsäuren erfolgt, stehen und nicht genügend bewiesen sind. Nach seiner Ansicht ist viel wahrscheinlicher anzunehmen, dass die beiden citirten Chemiker zwei verschiedene Isomere des Trichlorhydrins:



in Händen gehabt haben.

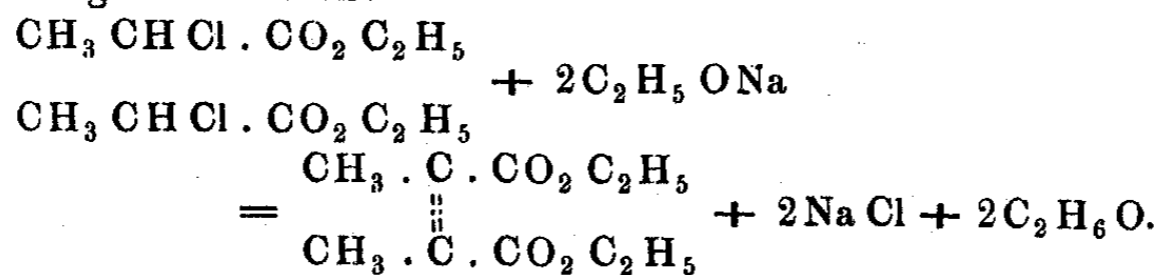
Hr. Karetnikoff hat in der Abhandlung „über β -Chlorbuttersäurealdehyd“ nachgewiesen, dass das Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Crotonaldehyds die genannte Verbindung dar-

stellt, da es unter dem Einflusse von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) β -Chlorbuttersäure liefert. Die Verbindung des Crotonaldehyds mit Salzsäure erfolgt also gemäss der Gleichung:

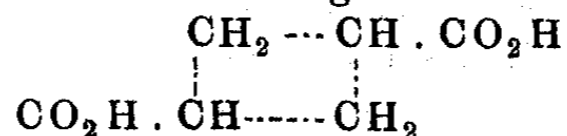


Hieraus folgt nach Karetnikoff, dass bei der Haloidwasserstoffaddition das Haloid an den von dem oxydirten Kohlenatom am weitesten entfernten Kohlenstoffatom gebunden wird, während bei der Substitution das Gegentheil stattfindet. Gegen diese Verallgemeinerung spricht die Beobachtung Hemilian's bezüglich der vorzüglichen Entstehung von α -Derivaten bei der Jod- und Bromwasserstoffaddition von Seiten der festen Crotonsäure, während der Umstand, dass nach Linnemann Acrylsäure bei Haloidwasserstoffaddition ausschliesslich β -Derivate liefert, derselben als Stütze dient. Hr. Karetnikoff ist geneigt, diese Verschiedenheit durch den Einfluss der Temperatur zu erklären.

Die HH. Markownikoff und Krestownikoff geben eine vorläufige Notiz „über Homoitakonsäure.“ Durch Hinzusetzen von bei 200° entwässertem Natriumäthylat oder -methylat zu angewärmtem α -Chlorpropionsäureäther haben die Autoren ausser Alkohol und Aethylmilchsäureäther noch einen anderen Ester, welcher beim Verseifen eine krystallinische, bei 170—171° schmelzende Säure liefert, erhalten. Die Säure ist zweibasisch, hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, und die Entsehung ihres Esters lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die Säure ist folglich ungesättigt und verhält sich zur Adipinsäure ebenso, wie Itakonsäure zur Brenzweinsäure. Bis jetzt ist es jedoch den Autoren nicht gelungen, Bedingungen aufzufinden, um sie mit Haloiden oder Haloidwasserstoffsäuren zu verbinden, und sie halten es für möglich, dass die Säure eine geschlossene Kette



enthält.

Das Studium „der Produkte der trockenen Destillation des phtalsäuren Kalks“ hat Hrn. O. Miller folgendes Resultat geliefert. Es ist ihm gelungen, die Bildung von Benzol, Benzophenon, einer krystallisirenden Verbindung vom Schmelzpunkt 145.5—146°, welche scheinbar mit Hemilian's Diphenylenphenylmethan identisch ist, und einer Substanz, welche bei 243—244° schmolz und dieselben

Eigenschaften hatte, wie der von Thörer und Zincke bei Einwirkung von Natronkalk auf α -Benzpinakon erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ nachzuweisen. Die beiden letzteren Produkte entstehen in einer so geringen Menge, dass von einem eingehenderen Studium derselben nicht die Rede sein konnte. Dieselben Produkte, mit Ausnahme der zuletzt erwähnten Verbindung entstehen auch bekanntlich bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat, welcher Umstand zu der Voraussetzung führt, das phtalsaures Calcium im ersten Stadium der Reaction Calciumbenzoat liefert. Dem Autor ist es jedoch nicht gelungen, die Entstehung von Benzoësäure nachzuweisen. Das Nichtauftreten des Ketons $C_6H_4::CO$, dessen Gewinnung das Hauptziel der ausgeführten Untersuchung war, bestätigt die Meinung Kekulé's bezüglich der Nichtexistenz von Verbindungen $C_6H_4::X$, d. h. solcher Verbindungen, in denen die Gruppe $C_6H_4::$ mit einem elementaren Atom verbunden wäre. Der Autor ist gegenwärtig mit dem Studium der Produkte der trockenen Destillation von Calciumsuccinat beschäftigt.

Hr. L. Schischkoff theilt „über die chemische Zusammensetzung der Milch“ mit. Von der Betrachtung ausgehend, die Milch sei eine Emulsion von Fett in einer gewissen Flüssigkeit, hat Hr. Schischkoff Versuche angestellt, verschiedene Fette zu emulsiren. Eine schwache Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung (2 Th. Salz auf 500 Th. Wasser) emulsirt nur solche Fette, welche, wenn auch in sehr unbedeutender Menge, freie Fettsäuren enthalten. Je reicher das Fett an festen Bestandtheilen ist, desto leichter wird es emulsirt. Um an festen Bestandtheilen arme Fette zu emulsiren, ist es nöthig, die Menge der freien fetten Säuren zu vergrößern. Dabei ist hervorzuheben, dass die Emulsirungsfähigkeit der Flüssigkeit nicht durch den bei gewöhnlicher Temperatur starren Zustand der festen Bestandtheile bedingt wird, da das Fett, welches emulsirt werden soll, vorher in den flüssigen Zustand übergeführt werden muss, sondern durch die von ihrer Zusammensetzung abhängende grössere Anziehung derselben, als der flüssigen Fette, von Seiten der emulsirenden Flüssigkeit. Die alkalische Lösung emulsirt Fette, wenn die kleinsten Theilchen derselben eine genügende Anziehung auf irgend ein Bestandtheil des Fettes ausüben, wobei der übrige Theil des Fettes zu der emulsirenden Flüssigkeit absolut indifferent sein kann. So lassen sich z. B. Terpentinöl, Mineralöl und dergl. leicht emulsiren, wenn man ihnen ein wenig Stearinsäure beigiebt. Ein Fett, welches in einer alkalischen Flüssigkeit nicht emulsirbar ist, wird leicht emulsirt, wenn man in derselben vorher ein anderes Fett emulsirt hat. Das aus der Kuhmilch vermittelst einer Mischung von Alkohol und Aether extrahirte Fett enthält eine gewisse Quantität fetter Säuren und ist deshalb leicht emulsirbar. Die geschmolzene

Kuhbutter, in welcher relativ weniger Säure und feste Fette enthalten sind, emulsirt verhältnissmässig viel schwerer. Der flüssige Theil der Kuhbutter ist fast gar nicht emulsirbar; emulsirt aber sehr leicht, wenn man ihm festes Fett und eine geringe Menge fetter Säuren hinzusetzt. Umgekehrt büsst das mit einer alkalischen Carbonatlösung gewaschene Kubfett die Fähigkeit zu emulsiren gänzlich ein. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die kohlen sauren Alkalien vorzüglich von dem festen Fette der Kuhbutter angezogen werden und mit demselben eine Verbindung eingehen. Was die Natur der Säuren anbetrifft, welche die Emulsirbarkeit des Milchfettes bedingen, so hat Hr. Schischkoff sie bisher mit der nöthigen Genauigkeit nicht constatiren können. Wie aber aus einigen Eigenschaften der Salze und den Schmelzpunkten der Säuren geschlossen werden kann sind unter ihnen Myristin-, Caprin-, Capron- vielleicht auch Butinsäure und noch andere vorhanden. Eine Emulsion ist gut zu nennen, wenn sie glänzend weiss ist, das Glas stark schmiert, sich langsam emporhebt und beim Stehen eine beträchtlich grössere Schicht ausscheidet, als das in Angriff genommene Fett. Unter dem Mikroskop erscheint sie aus kleinen, ziemlich gleich grossen Kügelchen zusammengesetzt. Hieraus ist ersichtlich, dass die Emulsion, in der Zertheilung des Fettes in kleine Kügelchen und in der Fixirung derselben an der Oberfläche der emulsirenden Flüssigkeit besteht. Dies wird durch die molekulare Anziehung irgend eines Bestandtheils des Fettes von Seiten der Flüssigkeit bedingt. Je grösser diese Anziehung ist, desto kleinere Kügelchen werden gebildet, aber desto unbeständiger ist zugleich auch die Emulsion. Das Schütteln begünstigt die Verkleinerung der Kügelchen und beschleunigt dadurch die Zersetzung der Emulsion. Die beständigsten Emulsionen geben Fette, in denen fette Säuren enthalten sind, welche sich schwer mit Alkalien verbinden; denn die Alkalisalze der fetten Säuren ziehen die Fette nur schwach an. Durch andauerndes Schütteln wird die Emulsion gänzlich in Fett und Seife, welche auf einander nicht weiter einwirken, zersetzt. Bei der unvollkommenen Zersetzung entsteht eine Reihe von Zwischenprodukten. Die Emulsion erleidet schon Zersetzung beim Stehen, beim Abkühlen, bei Verdünnung mit Wasser, Alkohol oder Aether und bei Manipulationen, welche die Seifenbildung beschleunigen, so z. B. beim Erwärmen, Hinzusetzen concentrirter Kalilauge und dergl. Im Ueberschusse hinzugesetzte Eiweissstoffe, zersetzen die Emulsion sehr leicht, wobei seifenartige, aus fetten Säuren, Fett, Eiweissstoff und Alkalien oder sogar Salzen bestehende Verbindungen entstehen. Eine solche Verbindung zieht das übrige Fett weit weniger an, weshalb letzteres sich abscheidet. Aus diesen seifenartigen Verbindungen lässt sich das in ihnen enthaltene Fett weder durch Aether, noch Weingeist, wohl aber durch eine Mischung beider

extrahiren. In Gegenwart von Calciumsalzen zersetzen die Eiweissstoffe die Emulsionen weniger leicht, da eine Mischung der Eiweissstoffe mit Kalksalzen und besonders den Phosphaten eine beträchtliche Anziehung auf die Fette ausübt.

Dass die Milch eine Emulsion von Fett in einer Flüssigkeit, welche Eiweissstoffe, Salze und Zucker enthält, ist, hat Hr. Schischkoff dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er aus den natürlichen Componenten der Milch ähnlich zusammengesetztem Fett und gleicher Flüssigkeit eine der Milch sehr ähnliche Emulsion dargestellt hat. Die beim Stehen der Milch vor sich gehenden Prozesse beruhen auf der Entstehung verschiedener neuer Emulsionen. Der Rahm hat je nach der Zeit seiner Entstehung verschiedene Zusammensetzung. Die erste Portion giebt die beste Butter und besteht aus Fett, alkalischen Phosphaten und Albumin, welche eine in Wasser und schwachen Säuren unlösliche Verbindung liefern; später beginnen an Eiweissstoffen und Kalksalzen reichere Verbindungen empor zu steigen. Die letzteren Emulsionen bestehen aus kleineren Kügelchen, enthalten freie fette Säuren und geben eine viel gröbere Butter. Zugleich mit dem Emporsteigen dieser letzteren Emulsionen beginnt die Milch sauer zu werden und in Folge dessen geht alles, was in schwachen Säuren unlöslich ist und hinreichend geringes specifisches Gewicht hat, in den Rahm über. Darin liegt die Ursache, weshalb die letzten Portionen Rahm zuweilen schichtenweise emporsteigen. Beugt man dem Sauerwerden der Milch vor, so wird nur wenig Rahm gebildet. Die Butter besteht aus Fett und einer kalkhaltigen, in Wasser unlöslichen Emulsion. Endlich sei erwähnt, dass der Autor in den Molken einen von Albumin und Casein verschiedenen Eiweissstoff entdeckt hat. Die synthetischen Versuche haben dargethan, dass Casein ohne Albumin nur Milch, aber keinen Rahm giebt. Diese beiden Eiweissstoffe zusammen geben Milch und Rahm, aber der letztere wird nur dann in einer der natürlichen ähnlichen Form erhalten, wenn der dritte erwähnte Eiweissstoff zugegen ist.

373. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon in Burstow. Verbesserungen in der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Verfahren. (Engl. P. No. 2776, v. 11. Juli 1878.) In die Mischung der Rohstoffe kommt nicht ganz die dem Sulfat äquivalente Menge an Calciumcarbonat. Um das unter diesen Verhältnissen gebildete Natriumsulfid in Soda umzuwandeln, wird kurz vor dem Abziehen der Charge noch eine gewisse Menge Calciumcarbonat in Pulverform, zwischen 5 und 20 pCt. der Masse, untergemischt. (Mactear setzt bekanntlich schliesslich Aetzkalk der Charge zu.)

H. Crompton Ashlin und Rich. Pinder Asbridge in Liverpool. Apparate zur Fabrikation von Kochsalz. (Engl. P. No. 2726, v. 8. Juli 1878.) Es ist eine neue Construction von Abdampfpfannen beschrieben. Dieselben sind stark nach unten gebogen. Zwischen je zwei an einander stossende Pfannen ist der Feuerrost angebracht, welcher höher liegt als der Boden der Pfannen. Zwischen zwei Paaren dieser Pfannen befindet sich noch eine oder mehrere von derselben Construction. Die Feuergase umspülen zunächst die Pfannen, welche die Roste zwischen sich haben, und ziehen alsdann an die Seiten der letzterwähnten tiefen Pfannen, welche entfernter von den Rosten sind. In jenen wird feines Salz, in diesen Grobsalz erzeugt. Das zu Boden fallende Salz kommt ausserhalb des Bereichs der Feuerung und die Bildung von Pfannenstein wird vermieden oder verringert. Das Salz wird wie gewöhnlich ausgesogt. Ein anderer Theil der Patentschrift bezieht sich auf einen Zerkleinerungsapparat für die Salzklumpen in Verbindung mit einem vibrirenden Distributor und vibrirenden Sieben. Die mechanischen Verbesserungen sind unerheblicher Natur.

Edwin Pettitt in Cheltenham. Neuerungen in der Eisenerzeugung. (Engl. P. No. 2709, v. 6. Juli 1878.) Dem geschmolzenen Eisen wird, während es sich im Converter befindet, vermittelt eines Windgebläses ein Pulver incorporirt, durch welches dasselbe faserig werden und eine Krystallisation vermieden werden soll. Die Materialien für die trocknen Pulver sind Glas, Schlacken, Hammerschlag, Feldspath, Eisenerze, Manganoxyde, Anthracit, Rohsoda, vornehmlich Hammerschlag, in Mengen von $\frac{1}{2}$ bis 5 pCt.

C. A. F. Meissner in Schöningen. Verfahren, um künstliches Schwefelzink in Kohlensäurestrom zu calciniren. (D. P. No. 6151, v. 13. Juni 1878.) Infolge des Ausschlusses der Luft durch Kohlensäure beim Calciniren wird die Bildung von Zinksulfat vermieden.

C. F. Claus in Wiesbaden. Verfahren zur Bereitung einer aus Schwefelzink und Bariumsulfat bestehenden Farbe unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalien. (D. P. No. 6733, v. 20. Febr. 1879.) Der Erf. stellt eine alkalische Zinklösung her und fällt diese mit Lösungen von den Sulfiden der Alkalien oder des Bariums. Um eine Farbe herzustellen, die aus 1 Aeq. Schwefelzink und 1 Aeq. Bariumsulfat besteht, wird der alkalischen Zinklösung so viel Kalium- oder Natriumsulfat hinzugesetzt, dass die Schwefelsäure dieses Salzes zur Bildung von Bariumsulfat ausreicht. Alsdann wird mit Schwefelbarium gefällt. Auf diese Weise kann jedes beliebige Mischungsverhältniss mit mehr als 1 Aeq. Bariumsulfat hergestellt werden. Sollen 2 Aeq. Schwefelzink neben 1 Aeq. Bariumsulfat in der Farbe enthalten sein, so fällt man zweckmässig nicht ausschliesslich mit Schwefelbarium, sondern 1 Aeq. mit Schwefelkalium. Die in dem

Filtrat enthaltenen Alkalien, bezw. Baryhydrat, wenn mehr Schwefelbarium zur Fällung von Schwefelzink benutzt wurde, als Äquivalente von Kaliumsulfat vorhanden waren, werden wieder gewonnen. Der Niederschlag wird in bekannter Weise getrocknet, geglüht, abgeschreckt und gemahlen.

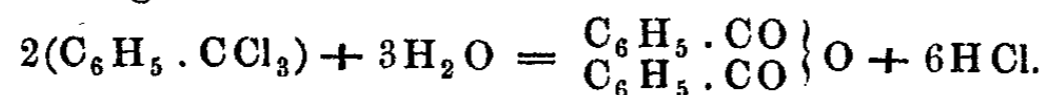
Fr. Scheiding in Münden. Verfahren zur Bereitung von schwefelfreiem Blanc Fixe. (D. P. No. 6722, v. 12. Jan. 1879.) Der Niederschlag von Bariumsulfat, der durch Eintragen von Schwefelbariumlösung in eine durch Zusatz von etwas Schwefelnatrium gereinigte Natriumsulfatlösung entsteht, wird nach dem Auswaschen des Schwefelnatriums mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorgas behandelt. Dadurch wird der freie ausgeschiedene Schwefel, den das Blanc Fixe hartnäckig zurückhält, sicher entfernt.

Patrick Moir Crane und George Moir in Manchester haben ein Engl. P. No. 2769, v. 10. Juli 1878 auf die Unterlassung der Abscheidung der festen Petroleumrückstände aus dem von der Destillation zurückbleibenden Theile erhalten. Während bisher das sogenannte „Paraffin“ durch Kälte und Auspressen aus diesem Destillationsrückstand besonders gewonnen wurde, lassen die Erfinder dasselbe darin und benutzen das Ganze als Schmiermittel.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren aus den grünen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder gechlorten Benzoltrichloriden auf aromatische tertiäre Amine bei Gegenwart von Metallchloriden gebildet werden. (D. P. No. 6714, v. 27. October 1878.) Das Malachitgrün und die analogen Farbstoffe bestehen im wesentlichen aus dem Zinkdoppelsalz einer farblosen Base. Aus dieser oder aus deren Chlorid oder Sulfat wird mittelst concentrirter oder rauchender Schwefelsäure die Sulfosäure dargestellt, deren farbloses Kalksalz beim Ansäuern intensiv grün färbt.

Joseph W. Swan in Newcastle. Verfahren zur Darstellung narcotinfreien Opiums. (D. P. No. 6241, v. 21. Mai 1878.) Das (türkische) Opium wird mehrere Tage hindurch mit einem Lösungsmittel behandelt, welches aus 8 Maasstheilen Chloroform und 1 Maastheil Aether besteht. Das meconsaure Morphinum ist nahezu unlöslich in dieser Mischung, etwas löslicher bei Zusatz von Alkohol, vollständig löslich in einer Mischung von Chloroform und Alkohol ohne Aether. Türkisches Opium, welches nur wenig freie Säure enthält, hat nach der Behandlung mit Chloroform und Aether höchstens noch 1 pCt. Narcotin. Persisches Opium, welches in Folge eines grösseren Säuregehalts das Narcotin fester gebunden hat, wird mit obigem Lösungsmittel unter Zusatz von trockenem Ammoniak behandelt, bis die abfließende Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Fr. Jenssen in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Benzoëssäure und Benzoëssäureanhydrid. (D. P. No. 6689, v. 30. October 1878.) Das Anhydrid wird dargestellt, indem 1 Theil Benzotrichlorid mit 3 Theilen Schwefelsäure von 4.6 pCt. Wassergehalt vermischt wird. Da in Folge der lebhaften Salzsäureentwicklung das Gemisch sich abkühlt, so erwärmt man auf 30°. Das Anhydrid scheidet sich in kleinen Nadeln ab, die aus Benzol umkrystallisirt werden. Folgende Reaction findet statt:



Durch Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser bildet sich Benzoëssäure. Anstatt Schwefelsäure kann auch Phosphorsäure verwendet werden. (Dies Verfahren schliesst sich an eine von A. Oppenheim in diesen Berichten II, S. 213 mitgetheilte Beobachtung, der zu Folge Chlorobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ bei der Behandlung mit Schwefelsäure Bittermandelöl liefert.)

Adolf Schlieper in Montreux conservirt Mehl dadurch, dass er dasselbe durch einen Druck von 100 Atmosphären in Tafelform presst. (D. P. No. 6386, v. 13. December 1878.)

Kennard Knott in London. Verfahren und Apparat zur Conservirung von Fleisch. (D. P. No. 9729, v. 16. März 1878.) Es werden Vorrichtungen beschrieben, durch welche das Fleisch während des Transportes und der Lagerung einer niedrigen Temperatur ausgesetzt bleibt.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juli 1879.



Sitzung vom 28. Juli 1879.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende, auswärtige Mitglied, Hrn. F. Fischer aus Hannover.

Hr. Tiemann verliest darauf das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Carl Rössler, Darmstadt, Frankfurterstr. 44;

Dr. med. Schmelzhopf, Carlsruhe, Zähringerstr. 50;

G. Weiss, stud. phil., Berlin, N.W., Georgenstr. 35.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

R. C. Garton, Woolston bei Santhampton (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);

Victor Felmayer, Chemiker d. Kettenhofer Druckfabrik in Schwechat bei Wien (durch E. v. Sommaruga und H. Wichelhaus);

Dr. Otto Rhausopaulos, Hannover, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule (durch K. Kraut und H. Wichelhaus);

Hans Schreib, stud. chem., Hannover, Misburger Damm No. 20 (durch H. Hübner und P. Jannasch).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

v. Lill, M. Analysen; ausgeführt im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien. Zusammengestellt von —. 2 Sep. Abdr. (Von Hrn. Priwoznik).
Tommasi, Donato. Sulla nonesistenza dell' idrogeno nascente. Parte V. Riduzione del perclorato potassico. Sep. Abdr. (V.)

Berichte d. D. chem. Gesellschaft Jahrg. XII.

Emu Ceka. Die chemischen Elemente. Didaktische Rhapsodien aus den hinterlassenen Papieren des —. Bonn 1879.
 Fresenius, Remigius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. II. Band. Dritte Lieferung. Braunschweig 1879. (V.)

Der Schriftführer:

A. Pinner,

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 27. Juli 1879.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, A. Franck, S. Gabriel, E. Geyger, G. Krämer, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Das Bureau wird beauftragt, den Rector der Berliner technischen Hochschule, Herrn Geheimen Baurath Wiebe, in einem Schreiben zu bitten, der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 13. October ab für ihre Sitzungsabende einen Saal der Bauakademie zur Verfügung zu stellen.

2) Es wird beschlossen, in Anbetracht *a.* der durch den grösseren Umfang der Berichte veranlassten Mehrausgaben der Gesellschaft und *b.* der für das Versenden der Berichte an die auswärtigen Mitglieder zu zahlenden höheren Portosätze in der nächsten ordentlichen General-Versammlung die folgende Statuten-Veränderung zu beantragen, nämlich:

in § 6 der Statuten al. 1—3 statt:

„Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder jährlich 15 M. Die in Berlin wohnenden Mitglieder zahlen ausserdem einen jährlichen Beitrag von 5 M.“

zu setzen:

„Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder jährlich 20 M.“

und al. 10—13 desselben Paragraphen statt:

„Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 200 M. zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit. Eine weitere Zahlung von 100 M. befreit auch von den localen Beiträgen.“

zu setzen:

„Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 300 M. zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit.“

Dieser Antrag soll durch Rundschreiben rechtzeitig zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebracht werden.

3) Es wird beschlossen, das General-Register über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte im Selbstverlage der Gesellschaft erscheinen zu lassen. Die Höhe der Auflage soll 2500 Exemplare betragen. Die Redaction und das Secretariat werden beauftragt, alsbald die erforderlichen weiteren Schritte in dieser Angelegenheit zu thun.

4) Soweit die vorhandenen Vorräthe ausreichen, sollen einzelne Hefte der Berichte an Mitglieder der Gesellschaft zum Preise von 2 M. pro Heft abgegeben werden.

5) Die von dem Bibliothekar vorgelegte Geschäftsordnung für die Bibliothek wird in der nachstehenden Form vom Vorstande genehmigt:

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstr. 35, ist zur Aus- und Zurückgabe von Büchern an allen Wochentagen, Sonnabend ausgenommen, von 11—4 Uhr, sowie Dienstags und Freitags von 6—8 Uhr Abends geöffnet.

§ 2. Ein Ausleihen von Büchern nach auswärts findet nicht statt.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als sechs Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Einzelne Hefte oder ungebundene Jahrgänge von Journalen dürfen im Lesezimmer benutzt, aber nicht entliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach vier Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Casse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämmtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.

§ 10. Der scheidende Bibliothekar hat dem neuernannten alle zur Bibliothek gehörigen Objecte, eine für das verflossene Jahr gültige Liste der Tausch- und Freiexemplare der Berichte, sowie ein Verzeichniss der Defecte zu übergeben, und ihn mit der Anordnung der Bücher in der Bibliothek vertraut zu machen.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

374. H. Wichelhaus: Ueber die Formel des Chinhydrons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gegen meine Chinhydronformel hat sich zuletzt Hr. Nietzki ausgesprochen, indem er Belege für die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ beibrachte, welche mich selbst bedenklich machten ¹⁾. Hr. Nietzki theilte nämlich mit, dass Chinon auf schweflige Säure ebenso regelmässig oxydierend wirke, wie Jod, so zwar, dass man die Menge durch schweflige Säure reducirten Chinons aus der Menge des zum Zurücktitriren des Ueberschusses verbrauchten Jods zutreffend berechnen könne. Derselbe schloss dann weiter (loc. cit.): „Chinhydron muss nun durch schweflige Säure ebenso glatt reducirt werden, wie Chinon; denn es tritt bei Reduction des letzteren als Zwischenprodukt auf“ und fand bei bezüglichen Versuchen genügend übereinstimmende Zahlen. Diese Zahlen passten besser auf die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ als auf die von mir aufgestellte $C_{18}H_{14}O_6$.

Bei Wiederholung dieser Versuche ergaben sich auch mir solche Zahlen, so lange das Eintreten der Bläuung beim Titriren als Beweis angesehen wurde, dass kein Jod mehr gebraucht werde. Letzteres ist aber nicht richtig: in der chinhydronhaltigen Flüssigkeit tritt zunächst eine Bläuung durch Jod ein, welche nur 10—30 Minuten anhält. Dann wird wieder neues Jod unter Entfärbung aufgenommen, und erst nach wiederholtem Zusatze desselben bleibt die blaue Farbe endlich stehen. Vergleicht man dann die verbrauchten Mengen des Oxydationsmittels, so fehlt denselben jede Uebereinstimmung, und es kann daher in Wirklichkeit keinerlei Schluss auf die Molekulargröße des ins Spiel gebrachten Chinhydrons aus solchen Versuchen gezogen werden; die Unterschiede von angewandter und berechneter Menge desselben betragen, wie die folgenden Zahlen zeigen, bis über 23 pCt.

Angewandte Menge Chinhydron	Zugesetzte schweflige Säure	Entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ Jodlösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ Jodlösung	Berechnete Menge Chinhydron	Unterschied zwischen angewandter und berechneter Menge
1) 0.3230	300 ccm	31.5 ccm	6.5 ccm	0.2725	15.63 pCt.
2) 0.2200	200 -	21.0 -	5.6 -	0.16786	23.70 -
3) 0.3500	400 -	42.0 -	12.1 -	0.32591	7.17 -
4) 0.2900	300 -	31.5 -	7.0 -	0.26705	7.91 -

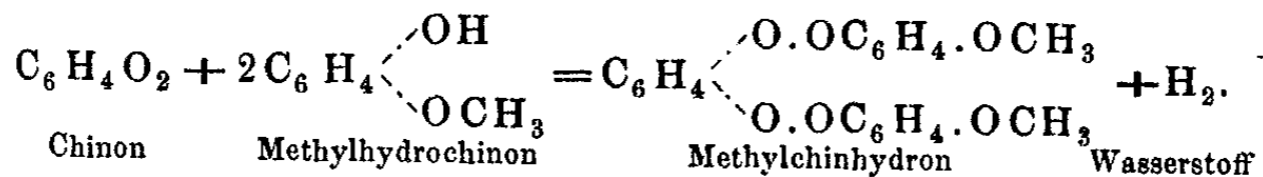
¹⁾ Diese Berichte X, 2003 u. 2005.

Um nun nicht bei der Widerlegung der von verschiedenen Seiten erhobenen Einwände stehen zu bleiben, sondern neue Belege für meine Auffassung bringen zu können, habe ich mich bemüht, dem Chinhydrone Substitutionsprodukte an die Seite zu stellen, deren Zusammensetzung die Frage, ob man ein oder zwei Moleküle Hydrochinon bei der Bildung dieser Art von Körpern auf ein Molekül Chinon zu rechnen hat, unzweideutig beantwortet. Die große Anzahl von Fehlversuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, mag es entschuldigen, dass ich erst jetzt auf die Sache zurückkomme.

Als Material für die Herstellung substituierter Chinhydrone boten sich naturgemäß die bekannten Chlor- und Bromderivate des Hydrochinons bez. Chinons, und zwar war auf ein Chinhydrone aus ungleichen Bestandtheilen hinzuarbeiten. In der That tritt in vielen Fällen, wenn ein gechlortes oder gebromtes Hydrochinon mit Chinon oder ein gechlortes Chinon mit Hydrochinon zusammengebracht wird, Chinhydronebildung ein, auf deren Bedeutung für die Frage ich nachher noch zurückkomme; niemals aber hat es gelingen wollen, ein substituiertes Chinhydrone aus dem Reactionsprodukte zu erhalten. Zu diesem Ziele führte erst die Verwendung von Aethern des Hydrochinons ¹⁾.

Wenn man Monomethylhydrochinon mit Chinon im molekularen Verhältniss, oder besser noch mit einem Ueberschusse des letzteren zusammenreibt und die Masse auf dem Wasserbade schmilzt, so bildet sich Methylchinhydrone und gewöhnliches Chinhydrone in ungefähr gleichen Mengen. Zur Trennung beider benutzt man am Besten Ligroin, welches nur das methylirte Produkt aufnimmt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin erhält man dasselbe rein; es bildet feine, grünlich schwarze, schwach metallisch glänzende Nadeln, oder aus verdünnterer Lösung lange, dünne, glänzende Blätter mit gezackten Rändern, welche im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen; in Wasser löst es sich beim Erwärmen, aber nicht ohne Zersetzung; auch in alkoholischer Lösung ist es nicht beständig.

Nach meiner Auffassung bildet sich dieser Körper in folgender Weise:

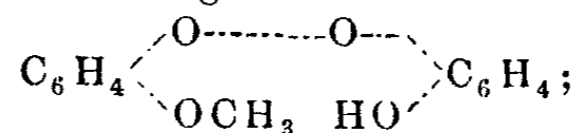


Der während der Reaction allmählig frei gemachte Wasserstoff veranlasst gleichzeitig die Bildung von Hydrochinon, und dieses nimmt

¹⁾ Bezüglich der Darstellung sei bemerkt, dass man, um vorwiegend Monomethyl- oder äthylhydrochinon zu erhalten, nicht wie vorgeschrieben, in zugschmolzenen Röhren, sondern am Rückflusskühler auf dem Wasserbade reagiren lässt. Nachher wird der nebenbei entstandene Dimethyl- oder Diäthyläther durch

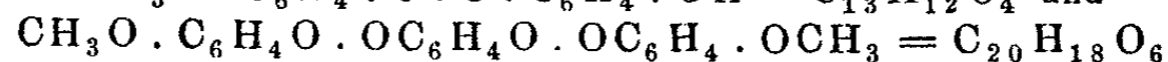
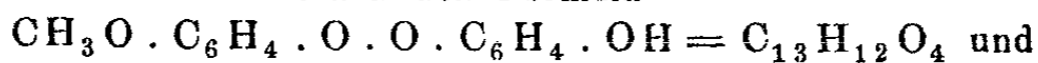
Chinon zur Bildung gewöhnlichen Chinhydrons in Beschlag; sofern daher für die ganze Menge des Methylhydrochinons Material zur Bildung von Methylchinhydron bis zu Ende bleiben soll, muss mindestens noch ein zweites Molekül Chinon für den Nebenvorgang vorhanden sein, d. h. das zweckmässigste Mengenverhältniss ist je ein Molekül oder sogar etwas mehr Chinon auf ein Molekül Methylhydrochinon.

Zunächst erklärt diese Auffassung die gleichzeitige und der Menge nach erhebliche Bildung von Chinhydron, für welche die ältere Formulierung keine Deutung giebt, sei es nun, dass man diese Vorgänge als blosse molekulare Additionen bezeichnet, sei es, dass man unter Annahme der Gräbe'schen Constitutionsformel des Chinhydrons¹⁾ das Methylchinhydron wie folgt formulirt:



denn auch der letztere Körper würde sich durch einfache Addition von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ und C_6H_4 unter Umlagerung der Atome bilden, ohne dass dabei Wasserstoff zur Bildung von Nebenprodukten abgegeben würde.

Ferner konnte zwischen den Formeln



die Analyse wohl entscheiden, und die nachfolgenden Zahlen sprechen unzweideutig für die meiner Auffassung entsprechende Zusammensetzung:

I. 0.3344 g Substanz ergaben 0.1616 Wasser, 0.8302 Kohlensäure.

II. 0.379 g Substanz ergaben 0.1774 Wasser, 0.9422 Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden		Alte Formel	
C_{20}	67.797	67.800	67.709	67.241	C_{13}
H_{18}	5.085	5.201	5.370	5.172	H_{12}
O_6	27.118			27.587	O_4
	100.000			100.000	

Ausserdem liess sich noch auf andere Weise feststellen, ob in dem Methylchinhydron 1 oder 2 methylyrte Gruppen auf je ein Chinon vorhanden sind. Reducirt man nämlich mittelst schwefliger Säure,

Destillation mit Wasserdampf entfernt. Als Schmelzpunkte der reinen Produkte ergaben sich:

bei Methylhydrochinon	53°
- Dimethylhydrochinon	55—56°
- Aethylhydrochinon	66—67°
- Diäthylhydrochinon	71—72°.

¹⁾ Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 146, 61.

so erhält man ein Gemenge von Hydrochinon und Methylhydrochinon, in welchem das letztere, je nach der Zusammensetzung des Methylchinhydrons, ungefähr ebenso viel oder doppelt so viel als das Hydrochinon betragen muss. Die beiden Gemengtheile lassen sich durch Benzol, in welchem Hydrochinon sehr schwer löslich ist, trennen. Natürlich entstehen Verluste, wenn die Trennung durchgeführt wird, bis beide Körper rein sind; aber da es sich um den Unterschied von eins und zwei handelt, so bekommt man immer noch unmissverständliche Zahlen; es lieferten nämlich:

I. 0.96 g Methylchinhydrone 0.258 g Hydrochinon und 0.66 g Methylhydrochinon.

II. 2.01 g Methylchinhydrone 0.56 g Hydrochinon und 1.41 g Methylhydrochinon.

III. 1.797 g Methylchinhydrone 0.442 g Hydrochinon und 1.21 g Methylhydrochinon.

Das bedeutet in Procent- und Verhältnisszahlen, auf 100 Th. reducirtes Methylchinhydrone bezogen:

	Hydrochinon	Methyl- hydrochinon	Verhältniss
I.	26.875	68.750	1 : 2.55
II.	27.862	70.149	1 : 2.51
III.	24.597	67.334	1 : 2.73,

während die Formel $C_{20}H_{18}O_6$: 31 und 70, also 1 : 2.26, die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ dagegen: 47.4 und 53.4, also 1 : 1.13 verlangt.

Diese Thatsachen dürften nun wohl genügen, um die Formeln $C_{20}H_{18}O_6$ für Methylchinhydrone und $C_{18}H_{14}O_6$ für Chinhydrone allen Zweifeln gegenüber festzustellen; doch lassen sich, wie oben erwähnt, noch einige bestätigende Beobachtungen hinzufügen.

Die mit Methylhydrochinone beobachtete Reaction tritt ebenso bei Anwendung von Aethylhydrochinone ein; dagegen sind Dimethyl- und Diäthylhydrochinone ohne alle Einwirkung auf Chinone. Ganz natürlich! Der Vorgang besteht in einem Abstossen von Hydroxylwasserstoffatomen, kann also nur eintreten, wenn solche vorhanden sind.

Diese Wasserstoffatome geben sich bei jeder derartigen Reaction durch Bildung von Reductionsprodukten zu erkennen. Daher entsteht, wie oben erwähnt, gewöhnliches Chinhydrone bei Einwirkung von Chinone auf Chlor- oder Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons; dieser bei Anwendung von Monochlor-, Monobrom-¹⁾, Trichlor- und Tetrachlorhydrochinone durch Bestimmung des Schmelzpunktes des gereinigten Chinhydrons festgestellte Vorgang ist durch blosser Anlagerung oder Atomverschiebung nicht zu erklären. Auch

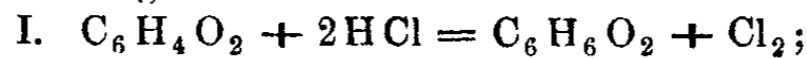
¹⁾ Darstellung s. weiter unten.

bei Einwirkung von Trichlorchinon und Tetrachlorchinon auf Hydrochinon erhält man Chinhydron,

	Gefunden	Berechnet
C	66.15	66.26
H	4.78	4.29,

weil die ersteren oxydirend, d. h. Chinon bildend, wirken und sich selbst in Hydroverbindungen verwandeln (Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon nachgewiesen).

In entsprechender Weise erklärt sich die von Wöhler beobachtete Bildung des Chlorhydrochinons aus Chinon und Salzsäure durch folgende Gleichungen:



Diese Auffassung lässt erwarten, dass derselbe Vorgang bei Anwendung von Bromwasserstoff stattfindet, dagegen nicht mit Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, weil Jod und Schwefel nicht substituierend wirken.

Genauere Beobachtungen haben diese Erwartung vollkommen bestätigt: Jod- und Schwefelwasserstoff bilden nur Hydrochinon, aber keine Substitutionsprodukte desselben; dagegen erzeugt Bromwasserstoff nicht nur Monobromhydrochinon, sondern auch höher gebromte Produkte, zu deren Erklärung die bloße Anlagerung, wie sie Kekulé

durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O Cl} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ andeutet (Lehrb. III, S. 199), wiederum

nicht ausreicht.

Der Verlauf der Einwirkung ist folgender. Nachdem man Chinon in concentrirte Bromwasserstofflösung eingetragen hat, erstarrt die Masse in 24—48 Stunden zu einem weissen Krystallbrei. Derselbe wird abgenutscht, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhält silberglänzende, sehr feine Nadeln, die nach mehrfachem Umkrystallisiren unter Zurücklassung schwerer löslicher Beimengungen das reine Bromhydrochinon darstellen.

I. 0.3423 g Substanz gaben 0.34245 Ag Br,

II. 0.36 g Substanz gaben 0.361 Ag Br,

entsprechend 42.57 und 42.67 pCt. Br. Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2$ verlangt 42.33 pCt. Br.

Das Monobromhydrochinon schmilzt bei 110—112°, ist in kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar, in Chloroform, Benzol und in heissem Wasser löslich. Die wässrige Lösung bräunt sich an der Luft und setzt braune, undeutliche Krystalle ab.

Die erwähnten, schwerer löslichen Beimengungen zeigten bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Benzol einen stetig wachsenden Bromgehalt (48.13 und 56.81 pCt.) bei steigendem Schmelzpunkt.

Zuletzt wurde ein bei 185—186° schmelzendes, in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Produkt erhalten, welches 58.71 pCt. Brom enthielt, also nahezu so viel, wie die Formel $C_6H_4Br_2O$ verlangt (berechnet 59.62 pCt.).

375. L. Claisen: Reaction auf Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1310) bespricht Baeyer eine charakteristische Reaction des Isatins, darin bestehend, dass man letzteres mit Benzol und Schwefelsäure behandelt, wobei intensive Blaufärbung eintritt. Die Reaction, auch von mir schon vor einiger Zeit beobachtet, ist, wie es scheint, nur ein Glied in einer Reihe ausgezeichnet schöner Farbreactionen, welche die Phenylglyoxylsäure nebst ihren Derivaten kennzeichnen und mit deren Studium ich gegenwärtig noch beschäftigt bin. Fügt man zu einer Lösung von Phenylglyoxylsäure in Benzol concentrirte Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch nach kurzem Stehen und Schütteln eine anfänglich tiefrothe, später intensiv blauviolette Färbung an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die aufschwimmende Benzolschicht über, aus welcher er sich beim Verdunsten oder bei Zusatz von Petroläther abscheidet. Ganz ähnlich verhalten sich die Derivate der Säure, ihre Amide und Aether; selbst Benzoylcyanid zeigt die Reaction in überraschend schöner Weise. Metanitrophenylglyoxylsäure liefert eine prachtvoll carmoisinrothe, Orthonitrobenzoylcyanid eine blaugrüne Färbung, ähnlich derjenigen, wie sie durch Behandeln von Isatin mit Benzol und Schwefelsäure erzeugt wird.

Ueber den Verlauf dieser Reactionen, sowie über die Einwirkung von Phenolen und tertiären Basen (Dimethylamin) auf Phenylglyoxylsäure und deren Derivate hoffe ich bald Eingehenderes mittheilen zu können; eine kurze Notiz über diese Versuche schien mir schon jetzt zweckmässig, um Collisionen mit den Arbeiten Baeyer's, sowie denjenigen Graebe's und Bungeners¹⁾ zu vermeiden.

Bonn, 18. Juli 1879.

¹⁾ Graebe und Bungener, Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Phenylglyoxylsäurechlorid. Diese Berichte XII, 1080.

376. A. Wischnegradsky: Ueber Aldehydcollidin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laborat. der kaiserl. Akad. der Wissenschaften zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Studium der Constitution der natürlichen Alkaloide, welches in der letzten Zeit, Dank den Arbeiten vieler Forscher, bedeutende Fortschritte gemacht hat, weist darauf hin, dass viele, vielleicht aber auch alle Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen, mehr oder weniger zusammengesetzte Derivate zweier besondern (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden. In dieser Hinsicht bietet die Untersuchung der Constitution der Basen dieser Gruppen, hauptsächlich aber derer, welche den einfachsten chemischen Verbindungen ihre Entstehung verdanken, manches Interessante. In der Pyridinreihe giebt es wohl nur wenige Basen, welche auf diese Weise entstehen und unter diesen stehen diejenigen obenan, welche durch Condensation der Aldehydammoniak gebildet werden, so z. B. das Pikolin aus Acroleinammoniak, das Collidin aus dem Acetaldehydammoniak u. s. w.

Obgleich schon neun Jahre verstrichen sind, seit Baeyer und Ador diese Basen mittelst der oben erwähnten Reaction gewonnen haben, so bleibt doch die nähere Constitution derselben bis auf die Jetztzeit im Dunkeln. Aus diesem Grunde habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, diese Basen näher zu erforschen.

Für's Erste beschränke ich mich auf die Mittheilung der gewonnenen Resultate, und zwar nur in Bezug auf Collidin. Seine Erforschung ist zwar noch nicht abgeschlossen, ich fühle mich aber gedrungen darüber zu berichten, da das bisher Erhaltene auf die Constitution schon einiges Licht wirft.

Setzt man voraus, dass Collidin ($C_8H_{11}N$) den Pyridinkern (C_5H_5N) enthält, so dürfte dasselbe entweder als propylirtes, oder als methyläthylirtes, oder als trimethylirtes Pyridin zu betrachten sein. Der Oxydationsversuch müsste in diesem Falle als entscheidend gelten, da hierbei die Bildung entweder von Mono- oder Di- oder Tricarboxylderivaten des Pyridins zu erwarten ist.

Baeyer und Ador¹⁾ haben das Collidin der Oxydation durch verschiedene Oxydationsmittel unterworfen und hierbei nur Kohlensäure und nicht näher untersuchte Fettsäuren erhalten. Dass in den Oxydationsprodukten keine vom Pyridin derivirenden Säuren vorkommen sollten, schien mir sehr unwahrscheinlich, weswegen ich mich dafür entschied, die Oxydationsversuche von Baeyer und Ador zu wiederholen. Hierbei erhielt ich eine grosse Quantität einer stickstoffhaltigen Säure, deren näheres Studium es ermöglichte, auf die Constitution des Collidins zu schliessen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 300.

Das Collidin, welches ich bei meinen Versuchen benutzte, wurde aus Aldehydammoniak unter Beobachtung der Bedingungen, welche von Baeyer und Ador genau beschrieben worden sind,¹⁾ dargestellt.

Zur Oxydation wurde diejenige Portion genommen, welche bei 175—177° siedete. Auf je 20 g Collidin wurden 110 g Chromsäureanhydrid in 35procentiger Lösung und ein solches Quantum Schwefelsäure, um das ganze Chromoxyd zu neutralisiren, genommen. Die Oxydation geht nur beim Kochen und auch da sehr langsam von Statten. Nach der Reaction wurde die Mischung mit einem Ueberschuss von Aetzkali versetzt und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat enthielt kein Collidin mehr, hatte aber einen besonderen und unangenehmen Geruch von einer flüchtigen Base, deren Bildung schon von Baeyer und Ador bemerkt worden war. Die Menge der Base war eine so geringe, dass es nicht möglich war, sie näher zu untersuchen. Der Destillationsrest wurde vom Chromoxyd abfiltrirt, neutralisirt und bis zur Trockne abgedampft, der trockne Rückstand mit 65procentigem Spiritus extrahirt und darauf der Alkohol abgedampft, wobei eine bedeutende Ausscheidung des Salzes einer organischen Säure bemerkt wurde. Zur Abscheidung der letzteren wurde die Lösung des Salzes durch Silbernitrat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit etwas Salpetersäure (um sie zu entfärben) gekocht und mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Säure stellt in reinem Zustande weisse, sehr feine, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösliche Prismen dar, ist leicht sublimirbar, wobei sie zum Theil verkohlt und giebt eine röthlich gelbe Färbung mit Eisenvitriol.

Das Silbersalz dieser Säure ist ein weisser, amorpher Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist. Das Kalksalz krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Vielfache Analysen der Säure und ihrer Salze haben gezeigt, dass ihr die Formel $C_8H_7NO_4$ zukommt. Diese Zusammensetzung liess die Vermuthung aufkommen, dass sie nichts Anderes als Methylcarbopyridinsäure, und dass von ihr durch Kohlensäureabspaltung ein Uebergang zum Picolin (Methylpyridin) zu bewerkstelligen sei. Zu diesem Zweck wurde das Kalksalz der Säure der trockenen Destillation unterworfen. Dabei wurde ein alkalisches Destillat erhalten, aus welchem durch Potasche eine ölige, leicht in Wasser lösliche Base ausgeschieden wurde, welche nichts Anderes als Picolin (C_6H_7N) darstellt, was aus dem Siedepunkt und dem Platingehalt des gut krystallisirten Chloroplatinats hervorgeht. Zugleich mit Picolin wurde

¹⁾ Ibid. 297.

eine höchst geringe Menge von Pyridin beobachtet, dessen Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine weitere Veränderung des Picolins bedingt wird.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen ist die Säure als Methyl-dicarbopyridinsäure und das Collidin selbst als trimethylirtes Pyridin $[C_5H_2N(CH_3)_3]$ anzusehen.

Der noch so dunkle Process der Bildung des trimethylirten, dem Benzol analog constituirten Pyridinkerns durch Condensation des Acetaldehydammoniaks, welcher theilweise an die Entstehung des Mesitylens aus Aceton erinnert, bedarf noch eines eingehenden Studiums, womit ich auch im Augenblicke beschäftigt bin. Zugleich lässt es sich wohl denken, dass auch einige andere condensirte Aldehydammoniake, wie z. B. das Coniin Schiff's, das Valeritrin Lubavin's und einige andere einen ganz analogen Condensationsprocess durchmachen und ebenfalls einen Pyridinkern enthalten.

In dieser Hinsicht bieten die Untersuchungen der Constitution der oben erwähnten Verbindungen, mit denen ich mich eben beschäftige, ein bedeutendes Interesse.

St. Petersburg, Juni 1879.

Laboratorium v. Professor Butlerow.

377. M. Fileti u. A. Piccini: Zersetzung des salzsauren Aethylamins durch Einwirkung der Hitze.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung haben wir gezeigt, dass durch einfache Einwirkung der Hitze auf das Chlorhydrat des Phenyläthylamins sich Chlorammonium, Diphenyläthylaminchlorhydrat und Styrol bilden. Wir haben nun auch das salzsaure Aethylamin derselben Einwirkung unterzogen um zu erfahren, ob dasselbe ein ähnliches Verhalten zeigte. (Nach Würtz beginnt es bei 315° zu sieden, wobei es sich in eine bei 260° noch nicht vollständig geschmolzene, amorphe Substanz umwandelt.)

Erhitzt man chlorwasserstoffsäures Aethylamin, so beginnt bei 270° eine Gasentwicklung, welche bei einer nur wenig unter dem Schmelzpunkte des Bleies liegenden Temperatur sehr regelmässig wird; im Kölbchen hinterbleibt dann Chlorammonium, salzsaures Diäthylamin und ein Rest von unzersetzt gebliebener Substanz. Die sich entwickelnden Gase bestehen 1. aus einem Gemische von Ammoniak, Mono- und Diäthylamin, welche wir in neutraler Lösung durch Kaliumnitrit von einander getrennt haben; 2. aus Aethylchlorür, das mittelst Umwandlung in Mercaptan und dann in das Quecksilbermercaptid er-

kannt wurde; 3. aus Aethylen, das wir als Bibromäthylen analysirten.

Die Reaction verläuft also ähnlich der des salzsauren Phenyläthylamins, nur dass ausserdem eine weitere Zersetzung in Ammoniak und Chloräthyl stattfindet. Aus der Thatsache, dass in dem Gasgemische sich freies Mono- und Diäthylamin vorfinden, müssen wir schliessen, dass dieselben bei jener Temperatur durch das bei der Zersetzung gebildete Ammoniak in Freiheit gesetzt werden, obwohl nach Würtz das Monoäthylamin sich in wässriger Lösung energischer verhält als das Ammoniak.

Eine eingehendere Mittheilung über die vorliegenden Versuche veröffentlichen wir in der Gazzetta chimica.

Rom, Juli 1879. Instituto chimico.

378. W. Zorn: Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure sowie des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Nitrosylsilbers, das Ausgangsmaterial zu den Untersuchungen der untersalpetrigen Säure, ist bekanntlich eine zwar einfache, aber sie fordert doch, wenn es sich um grössere Mengen handelt, ziemlich viel Mühe und Aufmerksamkeit, da das langsame Eintragen grösserer Quantitäten Natriumamalgam in die Nitritlösung und die darauffolgende Neutralisation immerhin längeren Zeitaufwand nothwendig macht.

Ich habe mir zwar in jüngster Zeit damit geholfen, dass ich das Natriumamalgam in berechneter Menge in grossen Stücken in die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates gab, die untere Kugel mit der entsprechenden Menge Nitritlösung und die obere Kugel bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser füllte. Regulirt man nun die Reaction durch langsames Ausströmenlassen der dabei entwickelten Gase und vermeidet zu starke Erwärmung durch Einstellen des ganzen Apparates in einen Kübel Wasser, so geht die Reduction sehr viel gleichmässiger von Statten als dies durch Eintragen des Amalgams mit der Hand geschehen kann, und die Ausbeute an Nitrosylsilber ist nicht nur eine fast mühelose, sondern auch wegen der grösseren Gleichmässigkeit der Einwirkung eine günstigere als nach dem früheren Verfahren.

Immerhin ist bei der Bereitung grösserer Mengen der Aufwand an Natrium und Essigsäure ein ganz beträchtlicher und ich suchte daher schon seit langer Zeit nach einer besseren Methode zur Darstellung des Nitrosylsilbers.

Bis jetzt ist keine andere Bildungsweise der untersalpetrigen Säure mit Sicherheit ¹⁾ bekannt. Alle diesbezüglichen Versuche von mir, sowie von van der Plaats ²⁾ waren von negativem Erfolg. Obwohl letzterer (l. c.) unter anderem auch die Reduction von Nitrit durch den galvanischen Strom ohne günstiges Resultat versucht hatte, schien mir es doch von Interesse, die Elektrolyse eines Nitrits oder Nitrats genauer zu untersuchen. Die ersten Angaben über eine solche liegen von Thorpe ³⁾ vor; derselbe fand unter den Reductionsprodukten von Kaliumnitrat keine untersalpetrige Säure, am negativen Pol entwickelte sich nur Wasserstoff; zu demselben Resultat kam auch van der Plaats bei der Reduction von Nitrit.

Beide wandten als Elektroden Platinplatten an.

Als ich eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit durch den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen elektrolysirte, konnte ich am negativen Pol nur eine ganz unbedeutende Gasentwicklung beobachten. Dagegen bildeten sich ganz erhebliche Mengen Ammoniak, während sich untersalpetrigsaures Salz, sowie Hydroxylamin auch nicht in den geringsten Spuren nachweisen liessen.

Ich ersetzte nun das Platin der negativen Elektrode durch Quecksilber, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass sich auf diese Weise zunächst Natriumamalgam bilden müsse und dieses dann auf die bekannte Weise auf die Nitritlösung einwirke.

Der Versuch bestätigte dies vollkommen. Wendet man bei der Elektrolyse von Kalium- oder Natriumnitrit am negativen Pol eine Quecksilberelektrode an, so tritt an demselben nach kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein und Ammoniak wird vorerst nicht gebildet; dieses tritt in grösserer Menge erst auf, wenn in der Flüssigkeit kein Nitrit mehr vorhanden ist. Unterbricht man dann die Operation, neutralisirt die Flüssigkeit mit Essigsäure, so erhält man durch Fällen mit Silbernitrat reichliche Mengen Nitrosylsilbers. Wurde die Elektrolyse nach Beginn der Ammoniakentwicklung noch länger fortgesetzt, so tritt nach dem Versetzen der neutralisirten Flüssigkeit mit überschüssigem Silbernitrat neben der Fällung von Nitrosylsilber stürmisches Aufbrausen der Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Silber

¹⁾ Die Angaben von A. E. Menke (*Journal of the Chemical Society* T. 189, p. 401), dass sich beim Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigsaures Salz bilde, kann ich nicht bestätigen. Bei einer Reihe von Versuchen erhielt ich selbst nach mannigfachen Abänderungen, nach Neutralisiren der Schmelze mit Essigsäure und Fällen mit Silberlösung nie eine Spur Nitrosylsilber, dagegen nur das demselben so äusserst ähnlich aussehende, phosphorsaure Silber.

Ich muss daher die Angaben von Menke zum mindesten als ungenau bezeichnen, wenn ich auch die Möglichkeit ihrer Richtigkeit nicht ganz in Abrede stellen will.

²⁾ Dessen Inauguraldissertation S. 11.

³⁾ *Journ. Chem. Soc. London New. Ser.* 1873, XI, p. 541.

ein. Aber auch wenn die Elektrolyse nicht so lange fortgesetzt wird, bis alles Nitrit zersetzt ist, tritt, wenn auch in weit geringem Grade, Reduction des zur elektrolysirten Flüssigkeit zugesetzten Silbersalzes ein. Es entsteht also bei der Elektrolyse von Nitrit stets Hydroxylamin. Dasselbe wurde ausser durch die Reduction von Silberlösung noch durch die anderen für dasselbe charakterischen Reactionen erkannt. Quecksilberchlorid wird durch die Lösung zu metallischem Quecksilber, Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul reducirt. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass das auf elektrolytischem Wege erhaltene Nitrosylsilber vollständig identisch mit dem auf die frühere Weise dargestellten ist.

Was die Ausbeute an Nitrosylsilber betrifft, so ist dieselbe eine so günstige, dass die neue Darstellungsweise unbedingt der früheren vorzuziehen ist, sie ist zudem ökonomischer, da der elektrische Strom wesentlich billiger als Natrium ist und zur Neutralisation sehr viel weniger Essigsäure nothwendig ist, da nur der weiter zersetzte Theil des Nitrites zu neutralisiren ist.

Aber auch das Hydroxylamin entsteht in so reichlicher Menge, dass man dasselbe, wenn es sich um die Darstellung von Nitrosylsilber handelt, aus der Lösung durch Quecksilberoxyd entfernen muss, da es sonst das zunächst niederfallende Nitrosylsilber zerstört. Es ist ersichtlich, dass auf dem genannten Wege sich keine grossen Quantitäten Hydroxylamin ansammeln können, weil das freie Hydroxylamin in wässriger Lösung rasch in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt. Ich werde versuchen, ob sich durch Elektrolyse von Nitrat in saurer Lösung das Hydroxylamin ebenso vortheilhaft darstellen lässt wie dies bei dem Nitrosylsilber der Fall ist.

Es ist noch zu erwähnen, dass Nitrat bei der Elektrolyse ganz dieselben Produkte liefert wie das Nitrit, nur dauert die Zersetzung noch einmal so lange, weil das Nitrat zuerst zu Nitrit reducirt wird.

Ausser mit dem schon früher vorläufig mitgetheilten ¹⁾ Versuchen über die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Amine, Phenol und Acetessigester, welche theilweise unerwartete Resultate ergaben, bin ich mit der Elektrolyse der freien untersalpetrigen Säure, sowie mit der Untersuchung der Einwirkung des Nitrosylsilbers auf gebromte Fettsäureäther beschäftigt und hoffe bald ausführlich darüber berichten zu können.

Heidelberg, d. 23. Juli 1879.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2217.

379. Oscar Jacobsen: Ueber das Verhalten des Cymols im Thierkörper.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wiederholt der aus Parabromtoluol und Normalpropyljodid entstehende Kohlenwasserstoff als mit dem Cymol durchaus identisch befunden ist, und ich andererseits nachgewiesen habe¹⁾, dass aus Parabromcumol und Methyljodid nicht Cymol, sondern ein leicht davon zu unterscheidender, isomerer Kohlenwasserstoff entsteht, würde ein Zweifel über die Constitution der Propylgruppe im Cymol nicht mehr möglich sein, wenn nicht zwei Beobachtungen vorlägen, die sich mit den durch alle anderen Untersuchungen gewonnenen Ansichten schwer vereinigen lassen.

Die erste betrifft die von Kraut²⁾ nachgewiesene Entstehung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub.

Wie ich bereits mittheilte³⁾, habe ich durch Wiederholung der betreffenden Versuche die von Kraut erhaltenen Resultate nur auf's vollständigste zu bestätigen vermocht.

Eine zweite Schwierigkeit wird der Annahme der Normalpropylgruppe im Cymol durch die Untersuchungen bereitet, welche Nencki und Ziegler⁴⁾ über die Oxydation des Cymols im Thierkörper angestellt haben.

Diese erhielten aus dem nach Cymolgenuss gelassenen Harn von Menschen und Hunden eine bei 115° schmelzende, flüchtige Säure, welche in ihren Eigenschaften so vollständig mit der Cuminsäure übereinstimmte, dass ihre Identität mit dieser kaum zweifelhaft erschien.

Auch diese Versuche habe ich nunmehr wiederholt und mache die von mir erhaltenen Resultate zum Gegenstande dieser Mittheilung.

Das angewandte Cymol, aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen und einmal rectificirt, zeigte einen fast ganz constanten Siedepunkt (173—175°) und liess bei der Verarbeitung zu cymolschwefelsaurem Barium keine Verunreinigung erkennen.

Auf die Benutzung des menschlichen Organismus musste verzichtet werden, da schon nach Genuss des ersten Gramm Cymol die üblen Folgen, von denen Ziegler⁵⁾ berichtet, namentlich Uebelkeit und Schlaflosigkeit, sich in unerwartet hohem Grade einstellten.

Es wurde deshalb ein Hund als Versuchsthier gewählt und dieser zweimal im Laufe von je zwei Tagen mit je 5½ Gramm, im Ganzen also mit 11 Gramm Cymol gefüttert.

1) Diese Berichte XII, 429.

2) Ann. Chem. Pharm. 192, 225.

3) Diese Berichte XII, 434.

4) Diese Berichte V, 749.

5) Archiv f. experim. Pathologie I, S. 67 u. 70.

Eine weitere Cymolfütterung war auch hier wegen bald eintretender, krankhafter Erscheinungen nicht möglich.

Der Hundebarn wurde schwach alkalisch gemacht, auf ein Zehntel seines Volumens verdunstet, mit Salzsäure übersättigt und mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt, so lange dieser noch etwas aufnahm.

In dem so mit Aether behandelten Rückstand liessen sich ausser Spuren von Harnsäure und erheblichen Mengen Kynurensäure keine Säuren auffinden.

Von der ätherischen Flüssigkeit wurde der grösste Theil des Aethers abdestillirt, der Rest wiederholt mit Sodalösung ausgeschüttelt, von der alkalischen Flüssigkeit der Aether abgehoben, der letzte Rest desselben durch Erwärmen verjagt und die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

Es schied sich sofort in sehr reichlicher Menge eine krystallinische, nur sehr wenig gefärbte Säure ab.

Von dieser wurde die Mutterlauge abgesogen, die Säure noch einmal unter Zusatz von sehr wenig Weingeist aus alkalischer Lösung durch Salzsäure abgeschieden und die Mutterlauge mit jener ersten vereinigt.

Da sich aus diesen Mutterlauen keine irgend erhebliche Menge derselben krystallinischen Säure mehr gewinnen liess, wurden dieselben direct einer Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Es verflüchtigte sich dabei in sehr geringer Menge eine theilweise schon im Kühlrohr erstarrende Säure, welche, aus ihrem krystallisirten Bariumsalz wieder abgeschieden, bei 163° schmolz.

Diese Säure erwies sich als Paraxylylsäure. Sie wurde als solche mit Sicherheit erkannt durch Vergleichung der Calciumsalze und durch weitere Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zu Xylidinsäure, deren Zinksalz sich beim Erhitzen aus seiner Lösung abschied. Die Bildung dieser Paraxylylsäure liess auf eine Verunreinigung des angewandten Cymols mit Pseudocumol schliessen, und in der That gelang es, diese Verunreinigung nachzuweisen. Als nämlich eine grosse Menge des Cymols in Sulfonsäure verwandelt und die zuerst krystallisirenden Antheile der letzteren zweimal aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt wurden, traten zuerst die beständigeren, nicht zu verkennenden Pseudocumolsulfonsäurekrystalle von würfelartigem Habitus auf, welche ich früher beschrieben habe¹⁾.

Die in sehr reichlicher Menge aus dem Hundebarn erhaltene, krystallinische Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Barium gelöst und aus der heissen Lösung nunmehr völlig farblos gefällt. Ihre Menge betrug jetzt 4.2 g.

¹⁾ Diese Krystalle der Pseudocumolsulfonsäure sind übrigens nicht Würfel oder stumpfe Rhomboëder, sondern gehören nach der von Bodewig ausgeführten Bestimmung dem monoklinen System an. Vgl. Zeitschr. f. Krystallographie III, S. 381.

Die Säure schmolz in diesem noch nicht ganz reinen Zustande zwischen 155 und 160°. Sie war nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Zu ihrer völligen Reinigung wurde sie in ihr Calciumsalz verwandelt und aus diesem, durch Umkrystallisiren gereinigten, schwer löslichen Salz wieder abgeschieden.

Ihr Schmelzpunkt blieb dann constant bei 168°.

Die Säure erwies sich als stickstoffhaltig. Die Analyse führte zur Formel der Cuminursäure.

Es wurde gefunden in der bei 130° getrockneten Säure:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$
C	65.22 pCt.	65.16 pCt.
H	7.45 -	6.79 - ,

in dem bei 130° getrockneten Bariumsalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba$
N	4.80 pCt.	4.85 pCt.
Ba	23.32 -	23.74 - .

Diese Cuminursäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem verhältnissmässig reichlich löslich. Aus den kalten Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt. Beim langsamen Erkalten ihrer heissen, wässerigen Lösung krystallisirt sie sehr schön in grossen, irisirenden, rhombischen Blättern. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. In Alkohol ist die Säure äusserst leicht, in absolutem Aether ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung hinterlässt sie beim Verdunsten als strahlig krystallinische Masse. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 168°. (Quecksilberfaden ganz eintauchend.)

Das Bariumsalz, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2 + H_2O$, ist in der Kälte ziemlich schwer löslich. Es wird beim Erkalten seiner Lösung als eine weiche, lockere Krystallmasse erhalten, die aus länglichen, rechtwinkligen Blättchen oder fächerförmig vereinigten, flachen Nadeln besteht. 100 Theile Wasser lösen bei $+6^\circ$ 0.45 Theile des wasserfreien Salzes.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich, als das Bariumsalz und stimmt wie dieses in seinem Krystallwassergehalt mit dem entsprechenden Salz der Hippursäure überein. Seine in Siedehitze gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus langen, feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, der nach dem Trocknen eine lockere, asbestartige Masse bildet.

Das Ammonium- und das Kaliumsalz krystallisiren erst aus ihrer syrupdicken Lösung allmählig in langen, feinen Nadeln. Ihre Lösungen geben mit Metallsalzen die folgenden Reactionen:

Schwefelsaures Zink: Krystallinischer Niederschlag, in der Hitze ziemlich leicht löslich und beim Erkalten in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisierend.

Schwefelsaures Mangan: Ebenso.

Schwefelsaures Cadmium: Krystallinischer Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten eine aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehende, lockere Krystallmasse bildend.

Schwefelsaures Magnesium: Nur in sehr concentrirter Lösung krystallinische Fällung. Der Niederschlag krystallisirt aus heissem Wasser in langen, rhombischen Blättchen.

Schwefelsaures Eisenoxydul: Grünlich weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Eisenchlorid: Hell rehbrauner Niederschlag, unlöslich in überschüssigem Eisenchlorid, beim Kochen in ein dunkleres, basisches Salz übergehend.

Schwefelsaures Kupfer: Blauweisser Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten schöne, flache Nadeln oder Blättchen bildend. In Alkalien löst sich der Niederschlag mit dunkelblauer Farbe. Diese Lösung wird in Siedehitze nicht zersetzt.

Salpetersaures Blei: Weisse, flockige, erst in grossen Mengen heissen Wassers lösliche Fällung.

Salpetersaures Silber: Weisser, voluminöser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in mikroskopischen, federförmig vereinigten Nadeln krystallisierend.

Quecksilberchlorid: Keine Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: Flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag.

Eine Cuminursäure hat bereits Cahours durch Einwirkung von Cumylchlorid auf Glycocollsilber dargestellt, aber weder einen Schmelzpunkt angegeben, noch seine Säure sonst näher charakterisirt, so dass die von mir erhaltene sich nicht mit derselben vergleichen lässt. Die kurze Angabe, dass Cahours Säure besonders in heissem Alkohol löslich sei und daraus in Prismen krystallisire, scheint nicht für die Identität unserer Säuren zu sprechen.

Ausgehend von der Annahme der normalen Propylgruppe im Cymol konnte man in der That von vornherein kaum erwarten, dass meine Cuminursäure sich von der eigentlichen Cuminsäure ableite, sondern vielmehr vermuthen, dass sie mit der zuerst von Paternò dargestellten Normalpropylbenzoësäure (Schmelzp. 138—139°) oder vielleicht mit der Paramethylhydrozimmtsäure v. Gerichten's (Schmelzpunkt 103°) zusammenhänge.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, erhitzte ich die Cuminursäure, welche beim blossen Kochen mit Salzsäure nur äusserst langsam angegriffen wird, im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 120—125°, wodurch sich die Säure glatt und vollständig spalten liess.

Der Röhreninhalt wurde dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Der wässerige Rückstand hinterliess beim Verdunsten salzsaures Glycocoll, welches zur sicheren Erkennung in Glycocollkupfer übergeführt wurde.

Aus den Aetherauszügen wurde durch kohlensaures Natrium die entstandene, stickstofffreie Säure aufgenommen und durch Salzsäure gefällt. Sie schmolz bei 115°.

Zur vollständigen Reinigung wurde sie in ihr ziemlich schwer lösliches, sehr gut in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Calciumsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und wieder durch Salzsäure zersetzt.

Der Schmelzpunkt der nunmehr ganz reinen Säure lag bei 116.5°.

Mit Wasserdämpfen liess sich die Säure leicht verflüchtigen. Die so destillirte Säure zeigte genau denselben Schmelzpunkt.

Bei der Analyse wurden gefunden: 73.04 pCt. C und 7.62 pCt. H, während die Formel der Cuminsäure 73.17 und 7.31 pCt. verlangt.

Ihrem Schmelzpunkt nach konnte die Säure mit keinem der bekannten Isomeren der Cuminsäure, sondern nur mit dieser selbst identisch sein. Der Schmelzpunkt der Cuminsäure wird freilich zu 114—115° angegeben; wie ich mich aber überzeugte, schmilzt die Cuminsäure, wenn sie durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes völlig gereinigt ist, ganz wie die aus meiner Cuminursäure abgeschiedene Säure, erst zwischen 116 und 117°.

Mit der Cuminsäure stimmte die letztere auch in ihrer Krystallisationsweise durchaus überein, schied sich namentlich aus ihrer heissen, schwach weingeistigen Lösung in schönen, langen Nadeln aus.

Von den Salzen wurden das Calcium- und das Bariumsalz genauer mit den Cuminsäuresalzen verglichen und ebenfalls völlig übereinstimmend gefunden. Das Bariumsalz bildete grosse, dünne, rhombische Blätter mit einem spitzen Winkel von ungefähr 68°. Es enthielt 2 Mol. Krystallwasser. 100 Theil. Wasser lösten bei 20—23° 1.014 Theil. des wasserfreien Bariumsalzes. (Nach Beilstein und Kupffer wurden von 100 Theilen Wasser bei 20.5° im Mittel 0.996 Theile gelöst.)

Hiernach konnte nicht mehr daran gezweifelt werden, dass die nach Genuss von Cymol im Harn auftretende Cuminursäure sich wirklich von der Cuminsäure ableite.

Immerhin habe ich nicht unterlassen wollen, dies auffallende Resultat auch durch Vergleichung der Cuminursäure selbst mit der aus Cumylchlorid und Glycocollsilber entstehenden zu bestätigen.

Durch Zusammenreiben reiner Cuminsäure mit Phosphorpentachlorid und zweimalige Destillation wurde das Cumylchlorid als eine gelbliche, bei 255—260° siedende Flüssigkeit erhalten.

Ein Gemisch dieses Cumylchlorids mit seinem gleichen Gewicht trocknen, gepulverten Glycocollsilbers erhitzt sich nach kurzer Zeit von selber so stark, dass bei Anwendung von je 15—20 g Substanz ein Theil der Masse aus dem Gefäss herausgeschleudert werden kann.

Am zweckmässigsten ist es, nur je 4—5 g Substanz auf einmal zusammenzureiben und durch ganz gelindes Erwärmen das Eintreten der Reaction zu beschleunigen. In wenigen Minuten ist dieselbe beendet. Die ursprünglich flüssige Mischung wird sehr zähe und erhärtet beim Erkalten fast vollständig. Sie wird mit warmem Alkohol ausgezogen, die Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt und verdunstet. Es bleibt eine etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück. Diese wird in Siedehitze mit kohlenurem Barium und viel Wasser behandelt und die farblose Lösung der Bariumsalze von einer als Nebenprodukt entstandenen, bräunlichen, weichen, harzartigen Masse abfiltrirt. Diese letztere scheint Cumonitril zu enthalten, wenigstens liefert sie beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Ammoniak und Cuminsäure.

Die Lösung der Bariumsalze wird schwach mit Salzsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, bis die in erheblicher Menge regenerirte Cuminsäure übergegangen ist.

Die aus dem Rückstand krystallinisch sich abscheidende Cuminursäure, welche bei jener Destillation durchaus nicht angegriffen wird, ist schliesslich in ihr schwer lösliches Calciumsalz zu verwandeln und aus diesem in nunmehr völlig reinem Zustande wieder abzuscheiden.

Die so dargestellte Cuminursäure glich durchaus der aus dem Hundeharn gewonnenen. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 168°. Die Calcium- und Bariumsalze zeigten ebenfalls die vollständigste Uebereinstimmung, und schliesslich wurden die sämtlichen oben erwähnten Fällungsreactionen verglichen, ohne dass sich die geringste Abweichung ergeben hätte.

Hält man an der nach meiner Ansicht unabweisbaren Annahme fest, dass im Cymol die Normalpropyl-, in der Cuminsäure aber die Isopropylgruppe vorhanden ist, so ist jetzt in der Bildung des Cymols beim Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub ein Vorgang bekannt, bei welchem das Isopropyl sich in Normalpropyl verwandelt, und andererseits in der Bildung der Cuminsäure aus Cymol eine kaum weniger auffallende Umlagerung, bei welcher umgekehrt aus Normalpropyl Isopropyl entsteht.

War nun hinsichtlich dieser Entscheidung, welche ich vorzugsweise im Auge hatte, mein Resultat nicht verschieden von demjenigen, welches Nencki und Ziegler erhielten, so besteht eine auffallende Verschiedenheit darin, dass in meinem Falle der nach Cymolfütterung gelassene Hundeharn die Glycocollverbindung der Cuminsäure, in dem von jenen Chemikern untersuchten aber die Cuminsäure selbst enthielt.

Das letztere Ergebniss konnte im Voraus als das wahrscheinlichere gelten, nachdem sowohl Hofmann¹⁾ wie Kraut²⁾ gefunden hatten, dass nach Genuss fertiger Cuminsäure diese unverändert durch den Harn ausgeschieden werde. Jene Abweichung giebt indess einen neuen Beweis dafür, dass eine und dieselbe aromatische Säure je nach Umständen bald als Glycocollverbindung, bald unverbunden im Harn auftreten kann.

Nencki und Ziegler heben ausdrücklich hervor, dass es ihnen trotz aller Sorgfalt nicht gelungen sei, neben der Cuminsäure eine stickstoffhaltige Säure nachzuweisen.

Ich hatte umgekehrt zu versuchen, die etwaige Anwesenheit kleiner Mengen Cuminsäure neben der Cuminursäure zu constatiren, und dieser Versuch hatte allerdings ein positives Resultat.

Bei dem Umkrystallisiren nämlich des aus der rohen Cuminursäure dargestellten Calciumsalzes erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen eine krystallinische Masse, in welcher augenscheinlich dem cuminursäuren Salz ein anderes, leichter lösliches beigemischt war. Nachdem durch nochmaliges Krystallisiren das erstere möglichst entfernt war, wurde die Mutterlauge mit Salzsäure schwach angesäuert und im Dampfstrom destillirt. Aus dem Destillat liess sich dann eine geringe Menge einer ohne weitere Reinigung bei 114° schmelzenden Säure gewinnen, die alle Eigenschaften der Cuminsäure zeigte.

Da ein Parallelversuch die Gewissheit gab, dass die Cuminursäure sich bei solcher Destillation durchaus nicht zersetze, so war damit erwiesen, dass neben der Cuminursäure eine allerdings fast verschwindend kleine Menge Cuminsäure in dem Harn vorhanden war.

380. P. Latschinoff: Ueber ein bemerkenswerthes Oxydationsprodukt der Cholsäure.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Oxydationsmittel diente mir Kaliumpermanganat oder Salpetersäure. Ich habe mehrere Oxydationsprodukte erhalten, wobei es mir jedoch bisher nicht gelungen ist der Cholesterinsäure von Tappeiner³⁾, $C_{12}H_{16}O_7$, habhaft zu werden. Ebenso war ich nicht im Stande,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 342.

²⁾ Ebendasselbst 98, 360.

³⁾ Ebendasselbst 194, 216.

aus reiner Cholsäure (zur Darstellung derselben diente das Bariumsalz, welches durch Auflösen in Weingeist und Krystallisation gereinigt wurde) feste, fette Säuren¹⁾ zu erhalten. Ich habe mich auch überzeugt, dass diese letzteren, wenn sie der Cholsäure beigemengt sind (wie dies auch in der Galle wirklich statthat), von derselben so hartnäckig zurückgehalten werden, dass es unmöglich ist, sie weder durch Krystallisiren aus Alkohol, noch Auswaschen mit Aether zu entfernen. Eine solche unreine Cholsäure lieferte selbstverständlich auch mir unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat feste, fette Säuren; auf diese Weise habe ich ein Säuregemisch in Krystallen erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 59° liegend gefunden wurde und dessen Verbrennungsversuch folgende Daten geliefert hat: 0.2326 g der Substanz gaben 0.267 g H₂O und 0.6432 g CO₂; oder 12.75 pCt. H und 75.41 pCt. C. Tappeiner erhielt bei der Analyse eines ähnlichen Gemisches 75.2 pCt. C und 12.6 pCt. H (das Mittel aus 2 Versuchen) und fand den Schmelzpunkt bei 53—55°²⁾ liegend. Reine Cholsäure hat mir hingegen kein einziges Mal aus 15 Versuchen auch nur Spuren von festen, fetten Säuren geliefert. Da Tappeiner stets mit reiner Cholsäure operirte „zu den Oxydationen wurde immer nur vollkommen reine, krystallisirte Cholsäure verwendet“³⁾, so erscheinen mir die von ihm erhaltenen und den meinigen widersprechenden Resultate vollkommen unerklärlich und zwar um so mehr, da es schwer ist, die Entstehung der festen, fetten Säuren bei der Oxydation der Cholsäure a priori zu erwarten, weil sie viel sauerstoffärmer als diese letztere sind.

In dieser Abhandlung werde ich nun die sogenannte Choloidinsäure besprechen und lasse die übrigen Oxydationsprodukte vorläufig bei Seite. Diese Säure wurde unter dem Einflusse von Salpetersäure von Theyer und Schlosser⁴⁾ aus der Galle, von Redtenbacher⁵⁾ aus Choloidinsäure und von Tappeiner⁶⁾ aus der Cholansäure erhalten. Wie die Säure selbst, so sind auch ihre Salze sehr unvollständig studirt worden, und die von Redtenbacher vorgeschlagene Formel C₁₆H₂₄O₇ bedurfte einer Bestätigung. Ich habe eine ausführlichere und genauere Untersuchung ausgeführt und bin dabei zu einem wichtigen, mit den Schlussfolgerungen der anderen Forscher nicht übereinstimmenden Schlusse gelangt. Ich habe nämlich gefunden, dass diese Säure mit der Campfersäure isomer und von allen bisher bekannten Isomeren derselben verschieden ist, weshalb ich sie als Cholecamphersäure bezeichnen will.

1) Ann. Chem. Pharm. 227.

2) Ebendasselbst 228.

3) Ebendasselbst 213.

4) Ebendasselbst 50, 243.

5) Ebendasselbst 57, 145.

6) Ebendasselbst 194, 239.

Cholecamphersäure habe ich aus unreiner Cholsäure mittelst Salpetersäure erhalten, obgleich sie zweifelsohne auch unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat entsteht. Die Salpetersäure (spec. Gew. 1.37) wurde in kleinen Portionen unter Erwärmen so lange zu der Cholsäure hinzugesetzt, als noch eine von Entwicklung braunrother Dämpfe begleitete Reaction stattfand. Nach Beendigung der Reaction wurde eine durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Lösung erhalten, welche bis zum Sieden erhitzt und alsdann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurde. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser setzte sich eine dehnbare, harzartige Masse ab, welche nach dem Auswaschen nach und nach fest und spröde wurde. Die erstarrte Masse löste ich in Ammoniak auf und setzte zu der siedenden Lösung Bariumhydroxyd im Ueberschusse hinzu. Nach Entfernung des entstandenen Niederschlages blieb eine Lösung zurück, welche die gesammte Cholecamphersäure in der Form des löslichen Bariumsalzes enthielt. Diese Lösung wurde mit Ammoniumcarbonat versetzt, von dem niedergeschlagenen kohlensauren Barium abfiltrirt, concentrirt und mit Salpetersäure angesäuert. Auf diese Weise erhielt ich einen stark gefärbten, schlammigen Niederschlag, welcher in Gegenwart von Wasser mit Aether behandelt wurde. Dabei wurde ein Theil des Niederschlages vom Wasser, ein anderer vom Aether aufgenommen, die Hauptmasse jedoch, welche stark gefärbte, unreine Cholecamphersäure vorstellte, blieb ungelöst zurück. Nach 8—9 Krystallisationen aus schwachem Weingeist blieb die Säure, wenn auch weit schwächer, noch immer gefärbt, und wurde in diesem Zustande analysirt:

0.1983 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1457 g H₂O und 0.432 g CO₂

	Theyer u. Schlosser (Mittel)	Redtenbacher (Mittel)	Tappeiner (Mittel)	Latschinoff	die Formel C ₁₆ H ₂₄ O ₇
C	58.83 pCt.	58.18 pCt.	58.69 pCt.	59.40 pCt.	58.54 pCt.
H	7.76 -	7.47 -	7.54 -	8.16 -	7.31 -

Da meine Zahlen von denjenigen der anderen Forscher merklich abwichen, so setzte ich voraus, dass die Ursache dieser Abweichung in der Unreinheit meines Präparats zu suchen sei. Deshalb löste ich die Säure, in der Absicht sie zu reinigen, in kochender, schwacher Essigsäure (20—25 pCt.) auf. Nach dem Abkühlen der Lösung setzten sich vollkommen einartige, weisse Krystalle ab. Ebenso rein lässt sich die Säure mittelst der gewöhnlichen Mittel, d. h. mittelst Thierkohle oder der Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, gewinnen. Die Analysen der auf diesem Wege gereinigten Säure haben mir folgende Resultate ergeben:

I. 0.212 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1563 g H₂O und 0.4658 g CO₂.

II. 0.212 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.154 g H₂O und 0.4638 g CO₂.

III. 0.133 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1004 g H₂O und 0.2928 g CO₂.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₄
C	59.91	59.90	60.07 pCt. 60.00 pCt.
H	8.16	8.10	8.34 8.00 - .

Auf diese Weise entspricht die absolut reine Säure der Formel C₁₀H₁₆O₄. Die Untersuchung der Salze bestätigt vollkommen ihre Richtigkeit und zeigte ausserdem, dass die in Rede stehende Säure zweibasisch ist.

Die Cholecamphersäure ist schwer in Wasser und Aether löslich. Von kochendem Wasser wird sie bedeutend leichter aufgenommen, als von kaltem. Beim Abkühlen der kochend gesättigten Lösung scheidet sich die Säure in so feinen Nadeln oder Härchen aus, dass die gesammte Lösung zuweilen, ähnlich der Kieselsäure, wie eine Gallerte erstarrt und das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass etwas herausfliesst. Am besten ist die Säure in Weingeist löslich und zwar sonderbarer Weise leichter im wasserhaltigen, als im absoluten. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich auch Aceton und Essigsäure. Beim Abkühlen der kochend gesättigten, weingeistigen (25—30pCt.) Lösung scheidet sich die Säure in grösseren und besser ausgebildeten Krystallen aus, als aus der wässrigen Lösung. Die Krystalle bestehen aus flachen Nadeln, welche gewöhnlich zu Kugeln oder Körnern gruppiert erscheinen. Bei langsamer Verdunstung können messbare Krystalle erhalten werden. Auf die Zunge gelegt, erscheint die Säure im Anfange geschmacklos, alsdann aber schmeckt sie bitter, sauer und zieht den Mund etwas zusammen. Beim Erwärmen auf 130° erleidet die Säure einen Wasserverlust. Derselbe wurde als Mittel aus 9 Bestimmungen (Maximum = 3.97 pCt.; Minimum = 2.27 pCt.) gleich 2.90 pCt. gefunden und entspricht der Formel C₁₀H₁₆O₄ + $\frac{1}{3}$ H₂O, welche 2,91 pCt. H₂O enthält. Die Formel C₁₀H₁₆O₄ + $\frac{1}{2}$ H₂O verlangt 4.30 pCt. Es ist auch möglich, dass die Säure die Lösungsmittel, d. h. Alkohol oder Essigsäure, zum Theil zurückhält und dieselbe beim Erwärmen abgibt. Die Choloidansäure erleidet nach Redtenbacher bei 100° keinen Gewichtsverlust und beim Erhitzen bis 270° in der Capillarröhre keinerlei Veränderung. Gegen diese Temperatur beginnt sie braun zu werden, schmilzt aber nicht. Weiter bis auf 300° erhitzt, schwärzt sie sich mehr und mehr und lässt, unter Abscheidung eines unbekanntes, flüchtigen Produkts, ein schwarzes, unsmelzbares Gerippe zurück. Ebenso beständig erscheint sie gegenüber concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure; in diesen beiden Säuren löst sie sich bei schwachem Erwärmen auf und wird durch Wasser unverändert aus den Lösungen ausgefällt. Sie dreht die Polarisations-

ebene nach rechts, ich habe aber genaue Bestimmungen des Rotationsvermögens nicht ausgeführt. Die in Rede stehende Säure bildet leicht Salze, unter denen diejenigen der leichten Metalle in Wasser gut, diejenigen der schweren schlecht löslich sind. In Weingeist sind fast alle Salze unlöslich. Einige von ihnen sind krystallinisch, fast alle enthalten Krystallwasser und haben überhaupt einige Aehnlichkeit mit den Salzen der gewöhnlichen Camphersäure.

Das Ammoniaksalz wird leicht von Wasser und Alkohol aufgenommen. Aus der weingeistigen Lösung scheidet der Aether das Salz in der Form eines faserartigen Niederschlages aus. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade geht alles, oder beinahe alles Ammoniak fort.

Das Natriumsalz ist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich. Weingeistige Natronlauge bringt in der alkoholischen Lösung der Säure sofort einen gallertartigen Niederschlag hervor. Der Alkohol muss jedoch concentrirt, fast absolut sein.

Das neutrale Kaliumsalz ist leicht in Wasser löslich; beim Eindampfen krystallisirt es nicht, sondern erstarrt zu einer dehnbaren Masse. Durch absoluten Alkohol wird sie aus der concentrirten Lösung in der Form einer Salbe ausgefällt. In Anbetracht dieser Eigenschaften wurde der Kaliumgehalt dieses Salzes mittelst der Titration bestimmt:

I. 0.3077 g der bei 130° getrockneten Säure verbrauchten 9 ccm Kalilösung oder 0.1196 g K.

II. 0.2208 g der bei 130° getrockneten Säure verbrauchten 6.0 ccm Kalilösung oder 0.0851 g K.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}K_2O_4$
K	28.19 28.01 pCt.	28.25 pCt.

Das saure Kaliumsalz wurde in der Weise bereitet, dass man die Lösung der Säure in zwei Hälften theilte, von denen die eine mit Kaliumhydroxyd gesättigt und alsdann mit der anderen vereinigt wurde. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt, obwohl schwer, beim Verdunsten an der Luft. Absoluter Alkohol scheidet das Salz aus der Lösung aus, jedoch schwer; viel leichter wird das Salz durch Aceton niedergeschlagen. Dabei ist jedes Erwärmen zu vermeiden, denn sonst sintern die Krystalle, welche äusserst feine, zu Sternchen vereinigte Nadeln darstellen, zusammen und verwandeln sich in eine dehnbare Salbe. I. 0.2413 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.101 Pt (nach Mohr's Methode: Kaliumchloroplatinat wurde mit Natriumoxalat geschmolzen), was 16.45 pCt. K entspricht. Die Formel $C_{10}H_{15}KO_4$ verlangt 16.38 pCt. K. II. 0.2667 g des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0.025 g oder 9.37 pCt. Das Salz enthält Krystallisationswasser und zwar nicht weniger als 2 Moleküle; der gefundene Gewichtsverlust fiel zu

klein aus, weil das Salz vor dem Erhitzen im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt worden war. Die Formel $C_{10}H_{15}KO_4 + H_2O$ enthält 7.03 pCt. H_2O , während die Formel $C_{10}H_{15}KO_4 + 2H_2O$ 13.14 pCt. H_2O verlangt.

Bariumsalz. Kocht man die wässrige Säurelösung mit frisch gefälltem Bariumcarbonat, so entsteht ein in heissem und in kaltem Wasser äusserst leicht lösliches Salz, welches durch Weingeist in der Form eines voluminösen, nicht krystallinischen, schlecht filtrirbaren Niederschlags ausgefällt wird. 0.3236 g des bei 130° getrockneten Niederschlags gaben 0.172 g $BaCO_3$ oder 36.96 pCt. Ba. Die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4$ verlangt 40.89 pCt. Ba. Es ist einleuchtend, dass die Säure schwer durch Bariumcarbonat gesättigt wird und auf diesem Wege kein vollkommen neutrales Salz liefert. Um letzteres darzustellen, nahm ich meine Zuflucht zur Titration.

I. 0.1558 g der bei 130° getrockneten Säure haben 8.05 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.1063 g Ba verbraucht.

II. 0.2546 g der bei 130° getrockneten Säure haben 13 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.172 g Ba verbraucht.

III. 0.3124 g der bei 130° getrockneten Säure haben 15.7 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.2072 g Ba verbraucht.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}BaO_4$
Ba	40.79	40.65 40.08 pCt.	40.89 pCt.

Merkwürdiger Weise krystallisirt das auf diese Weise dargestellte neutrale Salz, wie beim Verdunsten der Lösung an der Luft, so auch beim Hinzusetzen von Weingeist. Ueberhaupt lässt sich von allen Salzen der Cholecamphersäure das Bariumsalz am leichtesten rein und in Krystallen darstellen. Um dieses zu erhalten, braucht man nur zu der neutralen, wässrigen Lösung so lange Alkohol in kleinen Portionen und unter Umrühren hinzusetzen, bis das ursprüngliche Volum der Lösung sich verdoppelt. Unter diesen Bedingungen wird fast alles Salz in Krystallen ausgefällt und in der Lösung bleibt nur äusserst wenig zurück. Unter dem Mikroskop stellt der Niederschlag einartige, krystallinische, zu Bündeln vereinigte Nadeln (sechseckige Prismen) dar.

I. 0.4203 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.2453 g $BaCO_3$ ergeben.

II. 0.276 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.161 g $BaCO_3$ ergeben.

III. 0.1901 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.0795 g H_2O und 0.242 g CO_2 ergeben.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}BaO_4$
C	—	— 34.71 pCt.	35.81 pCt.
H	—	— 4.62 -	4.18 -
Ba	40.59	40.57 — -	40.89 - .

Das Salz enthält Krystallisationswasser. Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen auf 130° 18.71 pCt. H_2O (Mittel aus 3 Bestimmungen). Die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4 + 4 aq.$ verlangt 17.69 pCt. H_2O ; $C_{10}H_{14}BaO_4 + 4\frac{1}{2} aq.$ 19.44 pCt. und $C_{10}H_{14}BaO_4 + 5 aq.$ — 21.17 pCt. Da das Salz beim Stehen über Schwefelsäure leicht einen Theil des Krystallisationswassers und zwar 3 Moleküle verliert, so wird wohl die Voraussetzung, das Salz enthalte $4\frac{1}{2}$ oder gar 5 Moleküle Wasser, der Wahrheit am nächsten stehen. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass das Bariumsalz der gewöhnlichen Camphersäure aus Wasser mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen und aus einer mit Alkohol versetzten Lösung mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen krystallisirt.

Das Calciumsalz, dargestellt durch Titration der Säure mit Kalkwasser, ist in kaltem Wasser sehr löslich; die Lösung trübt sich aber schwach beim Erhitzen. Beim Eindampfen krystallisirt das Salz nicht und erstarrt zu einer gummiartigen Masse. Durch Alkohol wird ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag ausgefällt, welcher noch schwerer vom Weingeist aufgenommen wird, als das Bariumsalz. Beim Trocknen an der Luft wird der Niederschlag halb durchsichtig, hornartig. 0.225 g des bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.1254 $CaSO_4$ oder 16.40 pCt. Ca. Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4$ verlangt 16.80 pCt. Ca. Das Salz ist wasserhaltig und verliert beim Trocknen 10.53 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4 + 1 aq.$ enthält 7.03 pCt. H_2O , $C_{10}H_{14}CaO_4 + 2 aq.$ 13.14 pCt. H_2O . Das Salz ist wahrscheinlich nach der letzten Formel zusammengesetzt.

Das Magnesiumsalz wird durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Magnesiumhydroxyd erhalten. Das trockene Salz zerfließt an der Luft. Durch Alkohol wird es schwerer als die vorhergehenden Salze, scheinbar in Krystallen, ausgefällt. Die Darstellung des Kalium- und Magnesiumdoppelsalzes misslang.

Das Kupfersalz wird durch doppelte Zersetzung als ein feiner, blaugrüner Niederschlag, welcher schwer in Wasser löslich ist, erhalten. Der Kupfergehalt desselben ist je nach den Ausfällungsbedingungen verschieden.

I. 0.266 g des durch Einwirkung des neutralen Kaliumsalzes auf überschüssiges Kupfersulfat dargestellten und bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.099 CuO , oder 29.72 pCt. Cu.

II. 0.235 g des Niederschlages, welcher durch Auflösen des vorhergehenden in Ammoniak und durch Kochen der Lösung, um das Ammoniak zu entfernen, dargestellt und bei 130° getrocknet war, gaben 0.1012 CuO oder 34.38 pCt. Cu.

III. 0.2444 g des Niederschlages, welcher durch Zusammenbringen weingeistiger Lösungen der Säure und des Kupfervitriols erhalten und bei 130° getrocknet war, gaben 0.067 g CuO oder 21.90 pCt. Cu. In dem letzteren Niederschlage wurden unter dem Mikroskop stellen-

weise Krystalle beobachtet. Beim Trocknen verlor derselbe 21.32 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}CuO_4$ verlangt 24.25 pCt. Cu.

Folglich ist mir die Darstellung des reinen, neutralen Salzes, welches aller Wahrscheinlichkeit nach krystallinisch ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}CuO_4 + 4 aq.$ (diese Formel verlangt 23.84 pCt. H_2O) hat, nicht gelungen.

Das in derselben Weise wie das vorhergehende Salz gewonnene Bleisalz ist ein nicht krystallinischer, faserartiger Niederschlag.

I. 0.3149 g des aus dem Kaliumsalz und Bleizucker erhaltenen und bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.1746 g PbO oder 51.47 pCt. Pb.

II. 0.391 g des Niederschlages, welcher durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der Säure und des Bleizuckers gewonnen und bei 130° getrocknet war, gaben 0.181 g PbO oder 48.27 pCt. Pb. Die Formel $C_{10}H_{14}PbO_4$ verlangt 51.11 pCt. Pb. Das Salz enthält Krystallisationswasser, denn es verliert beim Trocknen 11.15 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}PbO_4 + 3 aq.$ verlangt 11.54 pCt. H_2O .

Das Silbersalz wird wie die vorhergehenden bereitet und ist ein weisser, faserartiger Niederschlag, welcher nicht vollkommen neutrales Salz vorstellt.

I. 0.2974 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.1458 g Ag.

II. 0.2223 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.1117 g Ag.

III. 0.3116 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.0996 g H_2O und 0.3408 g CO_2 .

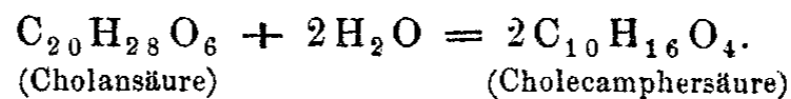
Bei 120° wird das Salz kaum etwas schwarz und erleidet einen sehr geringen Gewichtsverlust, woraus geschlossen werden kann, dass es wahrscheinlich wasserfrei ist. Dieses Salz hatten ohne Zweifel auch Theyer und Schlosser in Händen gehabt, was aus der Vergleichung der analytischen Belege zu ersehen ist:

	Gefunden		Theyer u. Schlosser		Berechnet für $C_{10}H_{14}Ag_2O_4$
C	—	—	29.81	29.59 pCt.	29.98 pCt.
H	—	—	3.54	3.55 -	3.38 -
Ag	49.02	50.25	—	49.02 -	52.17 - .

Von den drei letzten Säuren ist am leichtesten löslich das Silbersalz, alsdann das Kupfer- und endlich am schwersten das Bleisalz.

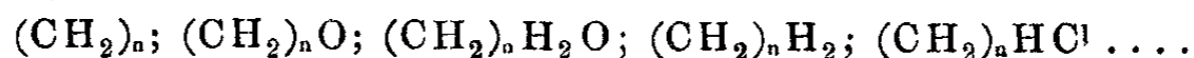
Beinahe alle angeführten analytischen Resultate könnten auch in einer anderen Weise ausgedrückt werden, wenn man annehmen würde, dass die Säure dreibasisch ist und die Formel $C_{15}H_{24}O_6$ hat, welche denselben Procentgehalt wie die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ aufweist. Der Metallgehalt in den neutralen Salzen $C_{10}H_{14}M_2O_4$ und $C_{15}H_{24}M_3O_6$ ist gleichfalls derselbe. Aber die Unfähigkeit

ein, zwei und drei Metallsalze zu liefern, ebenso wie die Existenz des sauren Kaliumsalzes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}KO_4$, nicht aber $C_{15}H_{23}KO_6$ oder $C_{15}H_{22}K_2O_6$, veranlassen mich, die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ zu wählen. Nicht uninteressant ist die Beziehung der Cholecamphersäure zur Cholansäure, aus welcher Tappeiner Choloidansäure erhalten hat:

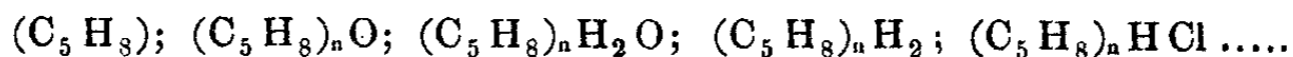


Hieraus scheint hervorzugehen, dass Cholansäure ein Anhydrid der Cholecamphersäure ist. Diese Vermuthung bedarf selbstverständlich einer thatsächlichen Bestätigung, und ich beabsichtige, die verschiedenen Reactionen und Umwandlungen der Cholecamphersäure und ihrer Derivate einem ausführlichen Studium zu unterwerfen, sobald ich über eine genügende Menge Säure zu verfügen im Stande sein werde. —

Bereits vor drei Jahren (diese Berichte X, 413) habe ich die Meinung ausgesprochen, dass ausser der gewöhnlichen, homologen Reihe, deren Glieder man sich als condensirtes Methylen und dessen Sauerstoff-, Wasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Hydratderivate u. s. f. vorstellen kann, d. h.

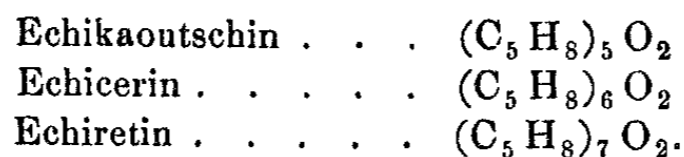


auch andere homologe Reihen existiren können, welche von der gewöhnlichen sich nur durch den Kern unterscheiden werden. Als auf eine wahrscheinliche habe ich damals auf die Reihe hingewiesen, welche als Kern die Gruppe C_5H_8 (Valerylen?) haben würde und folgende Glieder liefern müsste:



Zu dieser Reihe gehören vor Allem die verschiedenen Terpene, Campher und ihre Derivate, weshalb ich schon damals den Vorschlag machte dieselbe als camphohomologe zu bezeichnen. Die Gründe, welche mich zu diesen Speculationen leiteten, waren nicht besonders stark. Es waren vor Allem die Unmöglichkeit oder Schwierigkeit gewöhnliche Homologe des Terpens oder des Camphers darzustellen, und umgekehrt die Leichtigkeit, mit der Camphohomologe, d. h. condensirte Terpene und ihre Derivate entstehen; alsdann eine gewisse Eigenthümlichkeit des chemischen Charakters und des Verhaltens der dieser Gruppe angehörenden Verbindungen, und endlich eine gewisse, freilich äusserst zweifelhafte Gesetzmässigkeit in den Siedepunkten der Camphohomologen. Der Hauptzweck, den ich verfolgte, bestand in der Absicht, einen Zusammenhang zwischen zahlreichen Verbindungen, besonders denen, welche in den Pflanzen vorkommen, aufzufinden und denselben eine passende Stellung in der Reihe der organischen Verbindungen zu ertheilen.

Dass ein Bedürfniss hiernach fühlbar war, ist z. B. aus der Abhandlung von Jobst und Hesse¹⁾, in welcher die Autoren die Zusammensetzung der aus der Ditarinde gewonnenen und augenscheinlich einander verwandten Verbindungen in der folgenden Weise ausdrücken, zu ersehen:



Mir blieb nur eine Verallgemeinerung zu machen und derselben eine möglichst grosse Zahl von Verbindungen zu unterziehen, d. h. die Existenz der camphohomologen Reihe anzunehmen, übrig. In derselben Weise wie Echicerin lässt sich auch das isomere Cynanchoecin (aus Butlerow's Cynanchol) und der Campher aus der *Cubeba* (Hesse) ausdrücken. Der Campher aus *Ledum palustre* (Trapp) entspricht der Formel $(C_5 H_8)_5 H_2 O$; dieselbe Formel hat das isomere Amyrin (Buri); das dem Amyrin verwandte Icazin (Flückiger) lässt sich durch die Formel $(C_5 H_8)_9 H_2 O$ ausdrücken. Betulin entspricht nach den letzten Analysen Franchimont's (aus dem Biacetat) der Formel $(C_5 H_8)_7 O_2, H_2 O$ u. s. w.

Von den Verbindungen, welche in diese Reihe eingereiht werden könnten, interessiren mich am meisten Cholesterin und Cholsäure. Nach den Untersuchungen des Hrn. Walitzky (diese Berichte IX, 1310) erschien mir die Aehnlichkeit des Cholesterins mit dem sogenannten Hydrate des Terpens über jeden Zweifel erhoben, weshalb ich statt der allgemein gebräuchlichen Formel $C_{26} H_{44} O$ die folgende, $(C_5 H_8)_5 H_2 O$, vorschlug. Diese letztere Formel $C_{25} H_{42} O$ ist bereits von Berthelot vorgeschlagen worden, und vor Kurzem erklärte sich auch Hesse²⁾, gestützt auf die von ihm ausgeführten Analysen und Untersuchungen des Rotationsvermögens des Cholesterins, zu Gunsten derselben. In derselben Weise sah ich mich genöthigt für die Cholsäure, welche in einer gewissen verwandtschaftlichen Beziehung zum Cholesterin steht, statt der allgemein gebräuchlichen Strecker'schen Formel $C_{24} H_{40} O_5$, die Mulder'sche $(C_{25} H_{40} O_5)_2 + \frac{1}{2} H_2 O$ oder $[(C_5 H_8)_5 O_5] + \frac{1}{2} H_2 O$, welche den Vorzug hat, dass sie den Zusammenhang der Cholsäure mit Cholesterin deutlich darstellt, zu wählen³⁾. In der Absicht, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, entschloss ich mich, ein Studium der Oxydationsprodukte wie des Cholesterins so auch der Cholsäure in der Hoffnung zu unternehmen, dass bei einer tiefgreifenden Oxydation dieselben Produkte oder denen ähnliche, welche die einfacheren Terpene, z. B. der Campher giebt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 49.

²⁾ Ebendasselbst 192, 178.

³⁾ Es ist zu bemerken, dass der Hyocholsäure, d. h. der Cholsäure aus Schweinegalle, auch Strecker die Formel $C_{25} H_{40} O_4 = (C_5 H_8)_5 O_4$ giebt.

entstehen würden. Von diesem Standpunkte aus halte ich die Bildung der Cholecamphersäure bei der Oxydation der Cholsäure für einen sehr bemerkenswerthen und zu Gunsten der von mir geäußerten Ansichten sprechenden Umstand. Ebenso hat auch die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Oxydation des Cholesterins (diese Berichte X, 83 u. XI, 1941) bejahende Resultate ergeben; so ist z. B. das von mir erhaltene Trioxycholesterin augenscheinlich ein ächtes Camphohomolog des Betulins, und giebt es eben so leicht ein Biacetat wie die letztere Verbindung:

Trioxycholesterin $(C_5H_8)_5O_2, H_2O$

Betulin $(C_5H_8)_7O_2, H_2O$

Biacetat des Trioxycholesterins $(C_5H_8)_5O_2, H_2O + 2C_2H_4O_2 - 2H_2O$

Biacetat des Betulins $(C_5H_8)_7O_2, H_2O + 2C_2H_4O_2 - 2H_2O$.

Auch die Säuren, welche bei der Oxydation des Betulins entstehen, sind den von mir aus Cholesterin erhaltenen Cholestensäuren ähnlich.

St. Petersburg, Forstwirtschaftliches Institut, 8./20. Juli 1879.

381. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die directe Trennung des Mangans vom Eisen.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Bestimmung des Mangans im Stahl, Roheisen u. s. w. war man bisher genöthigt, zunächst das Eisen abzuscheiden und dadurch die Manganbestimmungen in sehr unliebsamer Weise zu verzögern. Um eine vorherige Eisenfällung zu umgehen, hat Classen¹⁾ vor Kurzem vorgeschlagen, das Mangan aus essigsaurer Lösung als Manganoxalat zu fällen. Wir haben uns längere Zeit mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt und zwei Trennungsmethoden aufgefunden, von denen die eine sich durch grosse Einfachheit auszeichnet.

I. Erstes Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass aus einer Lösung von Mangankaliumcyanür durch Jod schon in der Kälte alles Mangan als braunes Oxyd gefällt wird, während Eisencyankaliumlösungen von Jod nicht gefällt werden.

Um nach diesem Verfahren Mangan von Eisen zu trennen, giesst man die Lösung der beiden Metalle in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung. Von letzterer wendet man einen Ueberschuss an. Nach einer halben oder ganzen Stunde hat sich der anfangs entstandene Niederschlag fast ganz gelöst und es bleibt — wenn es nicht an Cyankalium geihlt hat — nur eine geringe Trübung übrig. In den

¹⁾ Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 175.

zahlreichen von uns unternommenen Versuchen ist es uns nie gelungen, eine völlig klare Lösung zu erhalten. Stets blieb ein geringer Niederschlag zurück, der selbst auf Zusatz grosser Mengen Cyankalium nicht in Lösung ging. (Wir benutzten zu unseren Bestimmungen Lösungen von sublimirtem Eisenchlorid und von Mangansulfat.) Das Ungelöste verhielt sich wie Eisenoxydhydrat; es war frei von Mangan. Man filtrirt, löst den Rückstand in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und fügt die klare Lösung zu der Hauptmenge des Eisens und Mangans. Alle aufgeführten Manipulationen sind in der Kälte vorzunehmen, da man aus den Versuchen von Fittig und Eaton ¹⁾ weiss, dass die Lösung des Doppelsalzes von Mangancyanür und Cyankalium in der Hitze einen Niederschlag ausscheidet. Man trägt nun in die Lösung der Cyanüre so lange festes Jod ein, bis die Lösung braun gefärbt erscheint; durch einige Tropfen Alkali entfernt man schliesslich die geringe Menge des freien Jods. Man überzeugt sich von der völligen Ausscheidung des Mangans dadurch, dass man in eine Probe der abgossenen oder filtrirten Flüssigkeit Jod einträgt, sehr gelinde erwärmt und dann Kali- oder Natronlauge zusetzt. Die Flüssigkeit muss völlig klar bleiben.

Das gefällte Manganoxyd filtrirt man ab, löst es nach dem Waschen in Salzsäure, fällt kochend heiss (nach Finkener) mit Schwefelammonium und wägt es als Schwefelmangan. Der Versuch, das gefällte Manganoxyd durch Titriren mit Jodlösung zu bestimmen, misslang. In zwei Versuchen mit je 0.1090 g Mangan (als Sulfat) wurde das gefällte Oxyd mit Salzsäure im Bunsen'schen Apparate gekocht und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Verbrauch wurden an Natriumhyposulfitlösungen Quantitäten, die das eine Mal 96.0 ccm, das andere Mal 55.75 ccm der Normaljodlösung entsprachen oder, auf Manganoxyd berechnet, = 0.0910 Mangan und = 0.0623 Mangan. Augenscheinlich werden durch das Jod aus Mangankaliumcyanür Manganoxysalze von wechselnder Zusammensetzung gefällt.

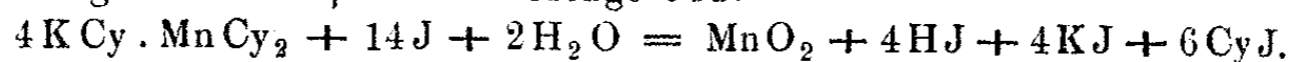
Belege. 1) Wir überzeugten uns zunächst, dass nach obigem Verfahren die Fällung selbst kleiner Mengen Mangan eine vollständige ist. Angewandt 0.0823 g Mn_3O_4 = 0.0593 Mangan, gefunden Schwefelmangan = 0.0597 Mangan.

2) Angewandt 0.1090 Mangan (als Manganchlorid) durch Lösen einer abgewogenen Menge Mn_3O_4 bereitet) und 0.1700 Eisen (als Eisenchlorid), erhalten 0.1738 g Schwefelmangan = 0.1098 g Mangan.

Das einzig Unangenehme an obigem Verfahren ist die grosse Menge Cyankalium, deren man zur Lösung des Niederschlages bedarf. Dadurch wird nämlich auch die zum Fällen des Mangans nöthige Jod-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 157.

menge sehr vergrössert. Theoretisch braucht man nur eine dem Mangansalze entsprechende Menge Jod:



Ausserdem ist aber natürlich alles überschüssige Cyankalium zu zerstören. Wir haben daher verschiedene Versuche angestellt, um die erforderliche Jodmenge möglichst zu verringern, indessen ohne Erfolg. Mineralsäuren sind auszuschliessen, weil sonst das Mangan durch Jod nicht gefällt wird. Durch Essigsäure konnte das freie Cyankalium zerlegt und nachher alles Mangan durch Jod gefällt werden. Dem Niederschlage mischten sich aber Spuren Eisen bei. Dasselbe erfolgte, als wir die Fällung der Cyanüre mit Bromwasser anstatt Jod vornahmen. Wir sind daher schliesslich doch beim Jod stehen geblieben, zumal als wir uns überzeugten, dass man aus den Filtraten durch einfachen Zusatz von roher Salpetersäure fast alles Jod wiedergewinnen kann. Bei einem Versuche, zu dem 37 g Jod verwendet worden waren, erhielten wir 33 g Jod zurück.

Wir bemerken schliesslich, dass man mit einer Eisenoxyd-lösung und Cyankalium viel schneller eine klare Lösung erhält, als wenn das Eisen als Oxydul in Lösung ist.

II. Zweites Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die von uns entdeckte Thatsache, dass Mangansalze beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Kaliumchlorat alles Mangan als Mangansuperoxyd ausscheiden.

Die Ausführung des Versuches ist sehr einfach. Man löst das Mangan- und Eisensalz in gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. = 1.35), erhitzt zum Kochen und trägt unter fortwährendem Sieden allmählig Kaliumchlorat in kleinen Antheilen ein. In kurzer Zeit ist alles Mangan gefällt; in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit darf durch Kochen mit Salpetersäure und Zusatz von Kaliumchlorat kein Niederschlag mehr entstehen. Der Niederschlag wird nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und mit Wasser gewaschen; er enthält stets Eisen beigemengt. In keinem einzigen Versuche ist es uns geglückt, selbst bei Gegenwart von sehr viel concentrirter Salpetersäure, einen eisenfreien Niederschlag zu erhalten. Man kann das gefällte Mangansuperoxyd in Salzsäure lösen, die Lösung verdampfen, den Rückstand in concentrirter Salpetersäure lösen und nun abermals mit Kaliumchlorat kochen. Es fällt jetzt ein Superoxyd aus, dem nur sehr geringe Spuren Eisen beigemengt sind. Für die Bestimmung des Mangans durch Titriren mit Jodlösung sind diese Beimengungen ohne Belang.

Wir stellten zunächst Versuche mit reiner Mangansulfatlösung an. Angewandt wurden je 5 ccm einer Lösung, in welcher der Mangan-gehalt durch Fällen mit Natriumacetat und Bromwasser und Titriren des Mangansuperoxyds mit Natriumhyposulfitlösung im Mittel von vier

Versuchen zu 0.1058 g Mangan bestimmt war. Verbraucht wurden in zwei Versuchen an Natriumhyposulfidlösung Mengen, welche 93.8 ccm und 96.4 ccm einer Normaljodlösung (= 0.005171 g Jod in 1 ccm) entsprachen.

	Angewandt	Gefunden
Mn	0.1058	0.1047 0.1075 (Mittel 0.1061).

Wir nahmen nun die Manganbestimmung in einer Stahlorte vor. Angewandt: 3.0068 g Stahl. Die Substanz wurde in bekannter Weise in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, Graphit und Kieselerde abfiltrirt und nun die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt. In der einen Portion wurde das Eisen zweimal durch Natriumacetat gefällt und dann das Mangan als Schwefelmangan gewogen. In der andern Portion fällten wir ebenso zweimal das Mangan mit Salpetersäure und Kaliumchlorat und bestimmten dann, nachdem die geringe Spur des gelösten Eisens durch Natriumacetat weggeschafft worden war, das Mangan ebenfalls als Schwefelmangan.

	Gefunden bei der Trennung durch	
	Na. C ₂ H ₃ O ₂	HNO ₃ u. KClO ₃
Mangan	1.930	1.963.

Das zweite Verfahren empfiehlt sich durch seine grosse Einfachheit und die Kürze der Zeit, in welcher dasselbe ausführbar ist. Die Fällung des Mangans ist in wenig Minuten beendet und der Niederschlag lässt sich sehr rasch filtriren und auswaschen. Man hat nun alles Mangan und eine kleine Menge Eisen vor sich. Wir haben den Niederschlag einer weiteren Reinigung unterworfen, d. h. ihn in Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gefällt. Es ist aber anzunehmen, dass schon die Titration des ersten Niederschlages durch Kochen mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium u. s. w., zu übereinstimmenden Zahlen führen wird. Jedenfalls bietet die directe Fällung des Mangans so grosse Vortheile dar, dass wir unser Verfahren den Analytikern zur Prüfung empfehlen.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

382. Hugo Schiff: Acetylbestimmung mittelst Magnesia.

(Eingegangen am 28. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Methode der direkten Bestimmung von in alkoholische Hydroxyle eingeführten Acetylgruppen hat Klobukowski bei Rufigallussäure und Barth und Goldschmiedt bei Ellagsäure keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert, während ich im Laufe von zwölf Jahren eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen mit gutem Erfolg ausgeführt habe. Die Magnesiamethode wurde übrigens in einzelnen Fällen durch Bestimmungen mittelst Baryt und in sehr

vielen anderen durch solche mittelst Normalkali controlirt und auch in complicirteren Fällen (Acetylsantonsäure, Sestini 1874) sind meine Methoden mit guten Resultaten angewandt worden. Die Magnesia-methode dient mit Vortheil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder färbende Produkte erzeugen, welche wegen Verdeckung des Lakmusfarbstoffs die nachfolgende Titrirung unsicher machen. Auch durch ihre leichte Ausführung empfiehlt sie sich und da ich glaube, dass die weniger günstigen Resultate anderer Forscher nur an der Art der Ausführung liegen, so gebe ich im Folgenden einige nähere Notizen über diese Bestimmungsmethode.

Man darf sich zunächst weder der käuflichen gebrannten Magnesia noch des Hydrocarbonats (Magnesia alba) bedienen, welche nur sehr schwer entfernbare Alkalicarbonat enthalten. Wie ich bereits früher (Ann. Chem. Pharm. 154, 11) angegeben habe, hat man durch nicht überschüssiges kaustisches Alkali aus eisenfreiem Magnesiumsulfat oder Chlorür gefällte, lange und gut ausgewaschene und als Paste unter Wasser aufzubewahrende Magnesia anzuwenden. Etwa 5 g dieser Paste werden mit 1 bis 1.5 g des fein gepulverten Acetylderivats in ein Kölbchen aus schwer angreifbarem, grünen Glas gebracht, mit wenig Wasser durch leichtes Schütteln zu einem gleichförmigen Brei vereinigt und nach Zufügung von weiteren 80 — 100 ccm Wasser 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Die zuerst gegebene Vorschrift mit 200 — 250 ccm Wasser 10 — 12 Stunden kochen zu lassen hatte sich alsbald als zu weitgreifend ergeben. In vielen Fällen ist die Zersetzung schon nach 2 — 3 Stunden beendet. Man dampft im Kölbchen selbst auf etwa $\frac{1}{3}$ ab und filtrirt nach dem Erkalten mittelst der Saugpumpe in ein konisches Kochfläschchen. Man wäscht mit wenig Wasser nach, fügt Salmiak und Ammoniak zu und fällt durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat. Der nach 12 stündigem Stehen an einem warmen Ort abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt. Bei dem kleinen Flüssigkeitsvolum sind alle diese Operationen rasch beendet. Die Zersetzung mittelst Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei gehörig langem Kochen auch bei nicht löslichen Verbindungen vollständig. Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünnter Lösung von Magnesiumacetat ist so gering, dass eine etwaige Correction, wie ich sie anfangs anzubringen gedachte sich als innerhalb der Versuchsfehler liegend erwies. Die vollständige Zersetzung vorausgesetzt, mögen unter sich abweichende Resultate an der Qualität der angewandten Magnesia liegen, oder vielleicht daran, dass bei den Magnesiabestimmungen die nöthigen Vorsichtsmassregeln nicht gehörig beobachtet wurden. Wo es die Natur der Verbindung erlaubt, ist jedenfalls die Zersetzung durch Normalalkali bei Weitem vorzuziehen, da

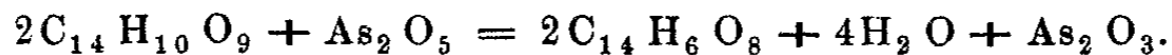
diese Bestimmungsmethode weit weniger Zeit erfordert und auch genauere Resultate liefert, sofern im geeigneten Falle alle Operationen in demselben Kochfläschchen, ohne weitere Filtrationen etc. ausgeführt werden können.

Turin, Universitätslaboratorium.

383. Hugo Schiff: Zur Constitution der Ellagsäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

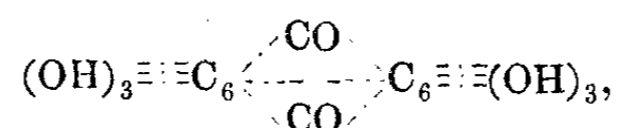
Kocht man Gallussäurelösung mit Arsensäure ein, so bewirkt letztere, ohne dabei reducirt zu werden, eine Verkettung von zwei Mol. Gallussäure. Wird die Masse eingetrocknet und mehrere Stunden auf etwa 160° erhitzt, so wird die Digallussäure, wie J. Löwe zuerst gefunden, unter Reduction der Arsensäure, in Ellagsäureanhydrid übergeführt:



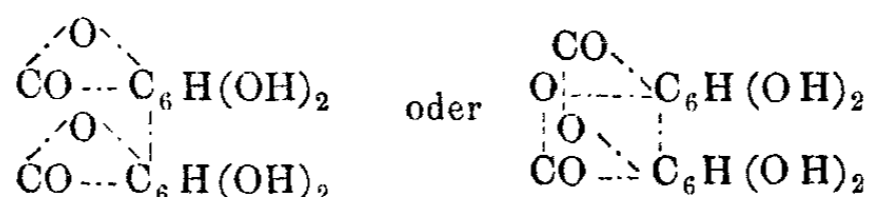
Die Verbindung $C_{14}H_6O_8$ habe ich als ein Anhydrid betrachtet und als Ellagsäure die bei 100° getrocknete Verbindung $C_{14}H_8O_9$ angesprochen. Die von mir vor zehn Jahren aufgestellte Constitutionsformel der Ellagsäure sollte nur den hier angedeuteten Beziehungen Rechnung tragen. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dass sie in mancher Hinsicht unbefriedigend sei. Es war mir nicht gelungen, die Säure zu ätherificiren oder ihr Wasserstoff zu addiren und statt des für das Anhydrid zu erwartenden Diacetylderivats erhielt ich eine Tetracetylverbindung. Ellagsäure kann sich übrigens mit grosser Leichtigkeit bilden, wenn man Galläpfel schimmeln lässt, oder wenn man eine Gerbsäurelösung, mit Galläpfelaufguss versetzt, einige Zeit sich selbst überlässt. Wird der von den Acetylbestimmungen in der Acetylgerbsäure herrührende, magnesiabaltige Filterinhalt langsam an der Luft austrocknen lassen, so färbt er sich grüngelb und enthält dann etwas Ellagsäure. Das Natronsalz, $C_{14}H_7NaO_9$, bildet sich nach Zwenger und Ernst mit grösster Leichtigkeit, wenn man eine mit Natriumcarbonat versetzte, wässrige Lösung von Gallussäureäther auf etwa 60° erwärmt. Bei der Leichtigkeit, womit sich die Gallussäure ätherificirt, kann ich diese Methode zur Darstellung von Ellagsäure empfehlen. Alle diese Reactionen vollziehen sich mit solcher Leichtigkeit, dass sie nicht auf eine directe Verkettung der beiden Benzolkerne hinzudeuten schienen, zumal da solche Verkettungen gewöhnlich energisch wirkende Agentien erfordern. Vielfache erfolglose Versuche, Ellagsäure wieder in Gallussäure oder in Gerbsäure überzuführen, haben mich aber doch schon vor einigen Jahren eine solche Verkettung annehmen lassen, besonders nachdem die zuerst von Jaffé

für die Rufigallussäure vorgeschlagene Formel durch weitere Untersuchungen von Klubokowski besser begründet worden ist.

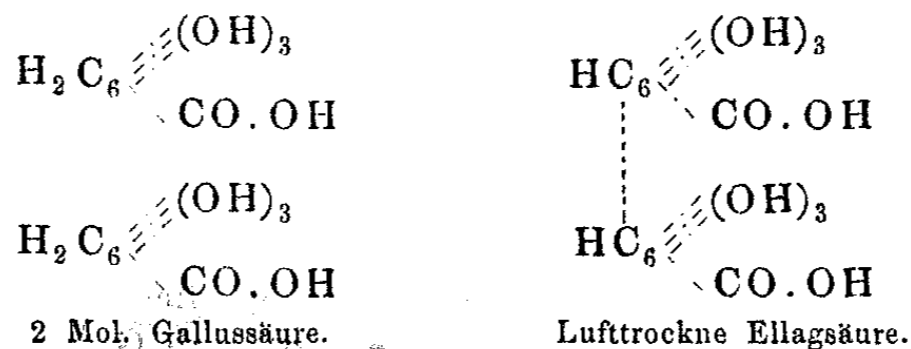
Bei den meisten der in Acetanhydrid leicht löslichen Verbindungen erfolgt die vollständige Acetylierung der alkoholischen Hydroxylgruppen bereits beim kurzen Erhitzen dieser Lösungen in offenen Gefäßen. Die nur sehr wenig in kochendem Acetanhydrid lösliche Rufigallussäure führte mich aber in dieser Weise nur zu einem Tetracetylderivat. Später hat Klubokowski gezeigt, dass die Rufigallussäure sechs Acetylcgruppen aufnehmen kann, wenn man sie längere Zeit mit Acetanhydrid kochen lässt, oder sie mit demselben im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Auch die Ellagsäure ist in Acetanhydrid nur sehr wenig löslich. Mit Rücksicht auf eine Formel



welche der für die Rufigallussäure angenommenen sehr nahe steht, habe ich vor einigen Jahren versucht, ob nicht im geschlossenen Rohr bei etwa 180° sechs Acetylcgruppen eingeführt werden können. Das aus kleinen, glänzenden, schwefelgelben Krystallen bestehende Pulver enthielt 37.5 pCt. Acetyl und deutete also wieder auf ein Tetracetyl-ellagsäureanhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_8$, welches 36.5 pCt. Acetyl verlangt. Daraufhin glaubte ich eine der beiden Formeln



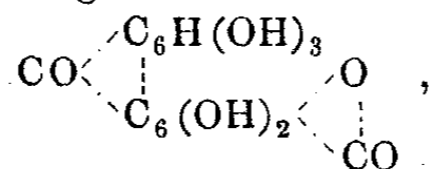
für das Ellaganhydrid annehmen zu sollen. Die erfolglosen Versuche zur Aetherification, zur Wasserstoffaddition, zur Rückbildung von Gallussäure oder Gerbsäure, ferner das Tetracetylderivat finden hierin ebensowohl ihre Erklärung, wie auch die Bildung aus Gallussäure oder Digallussäure mittelst Arsensäure oder jene aus Gallussäureäther in alkalischer Lösung. Bei atomistischer Einfügung der in der lufttrockenen Säure enthaltenen $2\text{H}_2\text{O}$ tritt die Beziehung zur Gallussäure in einfachster Weise hervor:



Obige Formeln lassen erwarten, dass die beim Uebergang in Anhydrid austretenden $2\text{H}_2\text{O}$ sich in gleicher Weise und wohl auch

bei derselben Temperatur bilden sollten. Dies ist nun aber in der That nicht der Fall. Ein Molekül entweicht bei 95—100° mit Leichtigkeit, während ein ebenso schnell statthabender Austritt des zweiten Wassermoleküls erst weit oberhalb 100° erfolgt und das Anhydrid erst gegen 220° zu sublimiren anfängt.

In einer vor Kurzem in diesen Berichten (XII, 1237) veröffentlichten Abhandlung gaben die HH. Barth und Goldschmiedt ein reiches Material zur Beurtheilung der Constitution der Ellagsäure. Sie unterziehen auch die über die Entwässerung der Säure vorliegenden, abweichenden Angaben einer Revision und bestätigen, dass H₂O bei 100° entweiche; das zweite H₂O könne aber langsam bereits bei einer Temperatur austreten (vielleicht im trockenen Luftstrom?), weit unterhalb der von früheren Forschern bis jetzt beobachteten. Die beiden Wassermoleküle entweichen hiernach bei einander näher liegenden, aber immerhin bei verschiedenen Temperaturen und meine frühere Annahme, dass lufttrockene Ellagsäure besser als C₁₄H₈O₉ + H₂O aufzufassen sei, wird hierdurch eher bestätigt. Wenn nun Barth und Goldschmiedt aus ihren interessanten Mittheilungen dennoch den Schluss ziehen, als eigentliche Ellagsäure sei nach den älteren Angaben die Verbindung C₁₄H₆O₈ zu betrachten, so stimmt damit nicht überein, dass die von ihnen entwickelte und in der That mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ausgestattete Formel



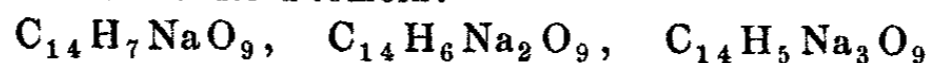
die Ellagsäure doch wieder als ein inneres Anhydrid darstellt und sie darauf hinweisen, wie bei atomistischer Einfügung von H₂O oder 2H₂O die Formel „allerdings entsprechend zu modificiren sei“ (S. 1253).

Für eine derartige Einfügung und entsprechende Modification sprechen aber entschieden die Salze der Ellagsäure und die von Barth und Goldschmiedt gegebene Constitutionsformel hat unter Anderem auch das Verdienst, weit besser als die oben vorgeschlagenen ersehen zu lassen, wie beide Wassermoleküle sich in verschiedenartiger Weise einfügen lassen und wie namentlich ein Molekül leicht Eintritt finden kann, so dass meine frühere Annahme, Ellagsäure sei C₁₄H₈O₉ + H₂O durch die Constitutionsformel von Barth und Goldschmiedt nur an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Man kennt drei Natronsalze der Ellagsäure:

C₁₄H₅NaO₈, H₂O, C₁₄H₄Na₂O₈, H₂O, C₁₄H₄Na₂O₈, NaHO, auch entsprechende Kaliumsalze und namentlich ein sog. basisches C₁₄H₄K₂O₈, KHO. Diesem letzteren entspricht ein basisches Bariumsalz Ba₂(C₁₄H₄O₈)₂, BaH₂O₂ und man kennt ein basisches Bleisalz, welches lufttrocken C₁₄H₂Pb₂O₈, H₂O enthält.

Wenn nun die HH. Barth und Goldschmiedt sagen, ich habe für die Natronsalze die Formeln:



angenommen und zwar „mit Rücksicht auf die aus meinen Arbeiten abgeleiteten Speculationen,“ d. h. wohl mit Rücksicht auf die als Ellagsäure betrachtete, bei 100° getrocknete Säure $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{OH})_4\text{O}_5$, so kann ich dies sehr wohl hinnehmen, denn es handelt sich um den Ausdruck für eine Thatsache, welche gerade in der jetzt von Barth und Goldschmiedt entwickelten Formel des Ellaganhydrids eine viel bessere Erklärung findet als in der früher von mir vorgeschlagenen und jetzt nicht mehr haltbaren Formel. Hatten ja doch die hervorragendsten Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie den Zweck und hat ja doch Hr. Barth durch seine zahlreichen, eigenen Arbeiten mit Erfolg dazu beigetragen, die Chemie aus einer rein empirischen zu einer auf Grund von beobachteten Thatsachen speculirenden Wissenschaft zu erheben. — Wenn nun die HH. Barth und Goldschmiedt weiter sagen, die von mir für die Natronsalze gegebenen Formeln seien „im Widerspruch mit der bekannten Zusammensetzung dieser Salze“ aufgestellt worden, so ist diese Aussage selbst, angesichts der obenstehenden Formeln, im Widerspruch mit den feststehenden Thatsachen. Es muss diese Behauptung auf irgend einem Missverständniss beruhen und ich darf mir wohl erlauben, sie zurückzuweisen.

Die Frage, um die es sich hier handelt, ist offenbar keine andere als diejenige, ob man z. B. die die grösste Contraction zeigende, wässrige Schwefelsäure $\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ und wässrige Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ als



zu betrachten habe; ob man die krystallisirte Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Eisenoxydhydrat nach den Formeln:



zu vergleichen berechtigt sei; ob man in den Alaunen, in anderen Sulfaten und vielen anderen Salzen einen Theil des darin nach festem Verhältniss verbunden enthaltenen Wassers, nicht nur als molekular angeschweisst, sondern als einen in atomistischer Bindung befindlichen, integranten Bestandtheil des Salzmoleküls anzusprechen habe. Viele Chemiker sind solchen Betrachtungen bekanntlich nicht abgeneigt; Speculationen in dieser Richtung haben ja eine gewisse Wichtigkeit erlangt und als eine der heutigen Chemie zukommende Aufgabe betrachtet man es wohl auch, Speculationen darüber anzustellen, in welcher Weise, nach welcher Ordnung und nach welchen allgemeiner erkennbaren Regelmässigkeiten Molekül- und Atomcomplexe als wirkliche Atomsysteme dargestellt werden können.

Die von mir für die Salze der Ellagsäure aufgestellten Formeln entsprechen der Formel der Säure und ihres Anhydrids, sie lassen die basischen Salze und namentlich die sonst nicht vorkommenden, basischen Alkalisalze als normale Ellagate erkennen, sie entsprechen der Zusammensetzung der lufttrockenen, wasserhaltigen Salze; es ist also offenbar, dass die auf einen Widerspruch mit der Zusammensetzung hindeutende Angabe von Barth und Goldschmidt in unberechtigter Weise ausgesprochen worden ist und nicht angenommen werden kann.

Bei einer grösseren Reihe von mit künstlicher und natürlicher Digallussäure vergleichend ausgeführter Reactionen habe ich gefunden, dass beide auch bezüglich der Bildung von Ellagsäure sich gleich verhalten. Lässt man Gallussäurelösung mit 10 pCt. Arsensäure am Rückflusskühler kochen und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine gelbe, gelatinös gestehende Masse. Dieselbe wird direct erhalten, wenn man reinstes Tannin (es enthielt 2.8 pCt. Glycose) in concentrirter Lösung mit 10 pCt. Arsensäure versetzt und die Masse einige Zeit kochen lässt. Reduction der Arsensäure findet dabei nicht statt. Werden dann die ausgetrockneten Massen im Luftbade mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt, so bleibt eine poröse, zimmetbraune Masse zurück. Wird dieselbe zuerst mit Wasser ausgelaugt und dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt gefärbte Ellagsäure zurück, welcher hartnäckig eine Spur von arseniger Säure anhängt. Es zeigte sich nur der Unterschied, dass die natürliche Digallussäure sich insofern schwerer umwandelte, als bei Anwendung gleicher Substanzmengen längere Zeit erhitzt werden musste, um etwa die gleiche Menge von Ellagsäure zu erzeugen. — J. Löwe hat früher beim Kochen von Gallussäurelösung mit Arsensäure eine geringe Menge von Ellagsäure erhalten können. Im Laufe des letzten Jahres hatte ich sehr häufig Gelegenheit, diesen Versuch zu wiederholen, aber es ist mir auch dieses Mal nicht gelungen, mich in die richtigen Bedingungen zu setzen, um durch blosses Kochen der Lösungen Ellagsäure zu erhalten.

Turin, Universitätslaboratorium.

384. Jul. Post: Beiträge zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganmonoxyds, im Hinblick auf das (Braunstein-) Mangan-dioxydregenerationsverfahren.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche wurden ursprünglich in der Aussicht übernommen, das Wesen des sog. Weldonverfahrens näher zu erforschen. Sie sind indess noch nicht abgeschlossen und bean-

spruchen namentlich in dieser Gestalt nicht, als Erklärung des gedachten Processes zu gelten. Es handelt sich vorläufig nur darum, rein theoretisch die Bedingungen festzustellen, unter denen die Oxydation des Manganmonoxyds am raschesten und einfachsten erfolgt. Da in Kurzem eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand erscheinen wird, so sind hier nur kurz die Hauptergebnisse mitgeteilt worden.

Beim Betriebe des Weldonverfahrens wird bekanntlich die Luft mit grosser Gewalt durch den Schlamm hindurchgepresst; nach Lunge erzielt man mit derselben Luftmenge einen besseren Erfolg, wenn man dieselbe schnell, als wenn man sie langsam durchpresst; es wirken daher in England meist zwei Luftdruckmaschinen nebeneinander. Diese Thatsache ist darum überraschend, weil bekanntlich das Manganmonoxyd eine so grosse Neigung besitzt, sich höher zu oxydiren; Cl. Winkler (Untersuchung der Industriegase) benutzt dieselbe als Mittel zur Erkennung des Sauerstoffs. — Ich versuchte nun zunächst das Verfahren im Kleinen nachzuahmen. Aber sowohl beim längeren Durchpressen von Luft wie von reinem Sauerstoff durch die alkalische Flüssigkeit fand nur da, wo die Luft bzw. der Sauerstoff längere Zeit mit der Masse in Berührung war, Oxydation statt, der Haupttheil der Mischung blieb unverändert.¹⁾ Wurde aber frisch gefälltes Manganoxydul in möglichst dünner Schicht (um möglichst innige Berührung mit der Luft zu erzielen) ausgebreitet, so war eine äusserst rasche Oxydation an der raschen Färbung von weiss, zu gelb, zu braun, zu schwarz deutlich wahrnehmbar, die Gegenwart von Aetzkali beschleunigte den Vorgang ersichtlich. Die bedeutendste Beförderung erfuhr der Oxydationsvorgang durch stetiges Umrühren der Masse, da so immer neue Mengen des Oxyduls mit der Luft in Berührung kamen. Es gelang auf diese Weise im Verlauf einer Stunde fast 70 pCt. des Manganoxyduls in Dioxyd überzuführen; die Zahl ist eher zu niedrig als zu hoch gefunden, da bei dem Rühren (in einer Porzellanschale) das Hinausschleudern kleiner Mengen schwer zu vermeiden ist. Wie es scheint, lässt sich eine Steigerung der Ausbeute noch dadurch erzielen, dass man eine kleine Menge Seifenlösung der Masse zusetzt. Durch den gebildeten Schaum wird eine längere und nähere Berührung von Schlamm und Sauerstoff erreicht. Da bei Anwendung von Kalk die Benutzung einer Seifenlösung ausgeschlossen sein würde, so prüfte ich auch die Brauchbarkeit eines mit Kalk längere Zeit behandelten und daher durch Kalkwasser nicht mehr gefällten Seifenwurzelanzuges; auch dieser erwies sich in der angedeuteten Richtung als geeignet.

Bei Anwendung von Kalk geht der Vorgang langsamer und unvollständiger von Statten, weil einmal die Kalklösung keine solche

¹⁾ Zu ähnlichen Ergebnissen sind von Wagner, Jetzler u. A. gekommen.

Zähflüssigkeit besitzt wie Kalilauge, die dem Verhalten einer Seifenlösung ähnlich ist und wenn auch in schwächerem Grade als jene Schaumbildung ermöglicht. Es wurden unter den übrigens gleichen Bedingungen (1 Mol. Kalk im Ueberschuss, Zeitdauer 1 Stunde) nur 55.58 pCt. MnO_2 erhalten (mit Kali 69.15).

Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an, um über den Einfluss der Menge des angewandten Alkalis, der Zeitdauer, der Anwendung von Seife und Saponin, der Erwärmung u. s. w. Aufschluss zu erhalten. Diese Versuche können jedoch nur relativen Werth beanspruchen. Bei einer Anzahl derselben wurde, wie bereits erwähnt, mit Hülfe eines sog. Schaumbesens gerührt. Wie zu erwarten stand, ergaben sich auch unter ganz gleichen Verhältnissen verschiedene Resultate, es war eben nicht möglich, vollständig gleichmässig zu rühren bzw. zu peitschen. Die Schwankungen bewegten sich meist innerhalb eines Procentes z. B. 57.30; 57.76 (Jodprobe). Eine bedeutende Ungleichmässigkeit der Ergebnisse ist dadurch bedingt, dass eine grosse Anzahl der Bestimmungen mit Hülfe der Eisenoxydulsulfatmethode vorgenommen wurde. Diese schien darum für den vorliegenden Zweck geeigneter, weil sie gestattete ohne jeden Zeitverlust d. h. ohne dass nach dem Abschluss des Versuches noch weitere Oxydation stattfinden konnte, die Ermittlung der gewonnenen Mangandioxydmenge vorzunehmen, während die Bunsen'sche Probe Filtration u. s. w. erheischt. Erst ein vor Kurzem angestellter Vergleichsversuch der beiden Methoden ergab nun aber eine Differenz von nahezu 8 pCt. (69.15 mit der Jodprobe, 77.19 nach der Eisenoxydulsulfatprobe). Dieselbe erklärt sich daraus, dass bei der Gegenwart von Salzsäure (von dem Kaliumchlorid herrührend, welches bei der Abscheidung des Manganmonoxyds aus der Manganchlorürlauge entstand) die Endreaction bei der Titrirung mit Chamäleon sehr erschwerte; die Färbung der Flüssigkeit tritt ein und verschwindet alsbald wieder. Um einigermaassen sicher zu gehen, wurde immer die zuerst eintretende, dann freilich rasch verschwindende Färbung gewählt. Es ist daher stets, wie der Vergleich mit der Jodprobe zeigt, zu wenig Chamäleon angewandt und daher zuviel Sauerstoff gefunden worden.

Auch diese Uebelstände dürften indess die aus den bezüglichen Versuchen gezogenen Schlüsse in ihrer Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck nicht beeinträchtigen, denn das Ergebniss der Hauptversuche ist nach der Bunsen'schen Methode ermittelt und es kommt ja nicht darauf an, ob etwa bei langsamerem Rühren 1 oder 2 pCt. weniger resultiren. Beim Peitschen des Manganmonoxyds mit 1 Mol. Alkali wurden innerhalb einer Stunde bei Anwendung eines kleinen Seifenzusatzes 1) 57.3, 2) 57.75, 3) 55.06 pCt. MnO_2 (Jodmethode) erhalten. Bei sorgfältigerem Peitschen (wobei jedoch kleine Verluste statthatten) und ohne Seifenzusatz 69.15 pCt. (Jodmethode). — Es

liegt somit sehr viel an der Art des Peitschens. — Bei Anwendung von 1 Mol. Calciumoxyd und übrigens denselben Verhältnissen wie in dem letztangeführten Versuch ergaben sich 55.58 pCt. MnO_2 (Jodmethode). Wurde jeder Ueberschuss von Alkali oder Kalk vermieden, also reines, in Wasser bezw. Kaliumchloridlösung vertheiltes Manganmonoxyd eine Stunde lang gepeitscht, so gewann man nur 25.98 pCt. MnO_2 (Jodmethode). Es ergibt sich hieraus, dass ein Ueberschuss von Alkali oder Kalk die Ausbeute erheblich erhöht und dass, wie schon oben bemerkt, Alkali geeigneter zu dem Prozesse ist als Kalk.

Die folgenden Versuche wurden alle mit Alkali (nicht Kalk) übrigens mit stets derselben Menge Flüssigkeit angestellt und ihre Ergebnisse mit Hilfe der Eisenoxydulsulfatmethode ermittelt. Unter den sonst ganz gleichen Bedingungen wurden beim blossen Umschwenken der Porzellanschale (zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche) 71.09 pCt. MnO_2 erhalten, während das Peitschen 75.37 pCt. ergab (Eisensulfatmethode). — Alle bislang beschriebenen Versuche fanden bei gewöhnlicher Temperatur statt. Bei 60° unter Seifenzusatz 1 Stunde lang gepeitscht, ergaben sich nur 45.49 pCt., ohne Seifenzusatz 43.05 (Eisensulfatmethode). Der Schaum war im ersten Falle so stark geworden, dass er die Berührung mit der Luft eher erschwerte als beförderte. Ferner und dies gilt auch für den zweiten Fall erschwerte der entweichende Wasserdampf den Zutritt der Luft.

Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht die Wasserverdunstung die Oxydation befördere, möglicherweise bedinge, insofern der Sauerstoff dadurch ozonisirt werde, wurde die Verdunstung des Wassers während des Versuches durch Anwendung einer Kalilauge abgeschnitten, welche nach angestelltem Versuch noch Wasser anzog. Wenn dabei auch nur eine MnO_2 -Bildung von 17.39 pCt. (Eisensulfatmethode) nachgewiesen werden konnte, so fand doch jedenfalls Oxydation statt und die Trägheit derselben rührt höchst wahrscheinlich nur von der starken Concentration der Lauge her; jedenfalls ist die Vermuthung, aus der dieser Versuch entsprang, nicht richtig.

Die folgende Versuchsreihe sollte entscheiden, ob eine Erhöhung des Alkalizusatzes die Ausbeute erhöhe. Um die durch das „Rühren“ bedingten Ungleichmässigkeiten auszuschliessen, wurde das Gemisch auf einer grösseren, runden, ebenen Porzellanschüssel in sehr dünner Schicht mehrere Stunden lang der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Da es sich jedesmal um zwei, unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen anzustellende Vergleichsversuche handelte, so wurden zwei mit Sorgfalt ausgewählte, ganz gleiche Schüsseln benutzt. Beim ersten Versuch erhielt die eine Portion (Schüssel) einen Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Kali, die zweite von 1 Mol. Nach fünfständigem Stehen

ergab die zweite Portion (1 Mol. Kali) 3.34 pCt. MnO_2 mehr als die erste (Eisensulfatmethode). Bei einem zweiten Versuche empfing die erste Schüssel wiederum $\frac{1}{2}$ Mol., die zweite dagegen 2 Mol. Kali. Die Differenz zu Gunsten der zweiten betrug diesmal nur 2.09 (Eisensulfatmethode), die Erhöhung des Alkalizusatzes hatte somit nichts genutzt. Um zugleich Aufschluss über den Einfluss der Dicke der Schicht auf der Schüssel zu gewinnen, wurde die Menge der Flüssigkeit durch Wasserzusatz in einem Falle $\frac{1}{3}$ grösser genommen als in einem übrigens ganz gleich angeordneten zweiten. Die Berührung mit der Luft war aus diesem Grunde eine gehemmtere und die Ausbeute daher eine um 0.86 pCt. (Eisensulfatmethode) geringere.

Um den Einfluss der Zeit bei der Oxydation zu ermitteln, wurden die beiden Schüsseln ganz gleichartig beschickt (1 Mol. MnO , 1 Mol. KOH) und die Ausbeute bei der einen nach 4, bei der zweiten nach $8\frac{1}{2}$ stündigem Stehen ermittelt. Es waren im letzteren Falle 8.52 pCt. MnO_2 (Eisensulfatmethode) mehr gebildet worden. Die Versuche in dieser Richtung werden noch weiter fortgesetzt, namentlich um den Einfluss des atmosphärischen Kohlendioxyds einerseits, des Alkalis andererseits auf den Verlauf des Processes kennen zu lernen.

Von Wichtigkeit für diejenigen Regenerationsverfahren, bei denen Kalk angewandt wird, ist vor allem die Frage, über das Lösungsvermögen von Calciumoxyd in Chlorcalciumlösungen (s. o.). In der Literatur ist nur die Angabe zu finden, dass beim Kochen von Calciumoxyd mit Chlorcalciumlauge ein krystallisirendes Oxychlorid entsteht. Es wurde daher das Lösungsvermögen von Wasser, dann von einer der beim Weldonprocess gebräuchlichen Chlorcalciumlauge entsprechenden (vom gleichen spec. Gew.), weiter dieser selbst (sie enthält neben Calciumchlorid kleine Mengen von Mangan- und Magnesiumsalzen, dagegen kein Alkali), ferner einer schwächeren und einer stärkeren Chlorcalciumlösung geprüft. Die in zwei (zur Controle unternommenen) Versuchen gefundenen Ergebnisse stimmten recht gut überein und werden durch die folgende Tabelle übersichtlich dargestellt.

Die Löslichkeit des CaO beträgt:

	in	bei 20°	bei 60°
Wasser		0.14	0.12
Lauge von 1.068 spec. Gew.		0.17	0.27
- - 1.138		— 0.04	0.36
- - 1.138 (Weldon)		— 0.21	[0.37]
- - 1.280		— 0.23	— 0.93.

Bei dem [eingeklammerten] beim Weldonprocess üblichen Verhältniss ist die Löslichkeit somit am grössten (etwa dreimal so gross wie in

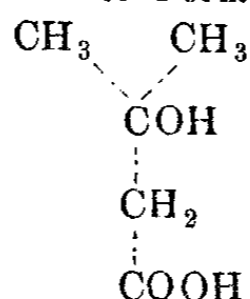
Wasser.¹⁾ Auffallenderweise entzieht in vielen Fällen Kalk der Chlorcalciumlösung Bestandtheile (vermuthlich zur Bildung von Oxychlorid) wodurch die negativen Coëfficienten sich erklären lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 18. Juli 1879.

385. W. von Miller: Ueber Hydroxyisobutylameisensäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte XI, 2216) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Dimethylacrylsäure aus einer β -Oxyisobutylameisensäure von der Formel



entstehe. Eine Säure von dieser Constitution hatten aber A. und M. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 185, 162) durch Oxydation des synthetisch dargestellten Allyldimethylcarbinols gewonnen. Da nun mittlerweile A. Semljanitzin und A. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 197, 73) aus dieser künstlichen Oxyvaleriansäure meine Dimethylacrylsäure erhalten haben, indem sie auf den Aethylester der ersteren Phosphor-trichlorid einwirken liessen und den entstandenen Dimethylacrylsäure-ester verseiften, so handelte es sich nur noch darum, die Identität meiner Hydroxysäure mit der von M. und A. Saytzeff beschriebenen nachzuweisen.

Ich oxydirte synthetisch dargestellte Isobutylameisensäure wie früher und isolirte und reinigte die entstandene Hydroxysäure mit der grössten Sorgfalt. Sie stellte wie die Saytzeff'sche Säure einen Syrup dar, der in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Von den verschiedenen Salzen, welche M. und A. Saytzeff dargestellt hatten, eignete sich vorzugsweise das Kupfersalz zum Vergleiche.

Das Kupfersalz meiner Säure schied sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, grossen Krystallen ab, die nach der Untersuchung des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen System angehörten. Sie verloren bei 100° 2 Mol. Krystallwasser und ihr Kupfergehalt entsprach einem hydroxyvaleriansauren Kupfer.

	Gefunden			Berechnet
Wasser	10.58	10.96	10.85 pCt.	10.81 pCt.

¹⁾ Weldon betont überhaupt die Löslichkeit des Kalkes in Chlorcalciumlösung.

	Gefunden	Berechnet
Kupfer des bei 100° getr. Salz.	21.10 pCt.	21.21 pCt.
Kupfer des wasserhalt. S. . .	18.37 -	18.92 - .

Ich hatte das Kupfersalz in etwa 10 Fractionen krystallisiren lassen und sämtliche Fractionen zeigten in der Krystallform vollständige Identität. Die aus diesem Kupfersalze frei gemachte Säure liess sich mit Leichtigkeit in Dimethylacrylsäure überführen.

Das Kupfersalz, welches A. und M. Saytzeff aus ihrer Oxyvaleriansäure erhielten, gehörte dagegen dem hexagonalen System an und war krystallwasserfrei. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob diese Verschiedenheit nicht daher rühre, dass wir das Kupfersalz unter verschiedenen Temperaturverhältnissen hatten krystallisiren lassen. Es zeigte sich in der That, dass man beim Abdampfen einer Lösung des krystallwasserhaltigen, rhombischen Salzes auf dem Wasserbade die hexagonalen, wasserfreien Krystalle erhielt und dass diese in die rhombischen, 2 Mol. Wasser enthaltenden umgewandelt werden konnten, wenn man eine Lösung derselben bei 12 — 15° im Exsiccator abdampfte.

Die Hydroxysäure, welche demnach bei der Oxydation der Isobutylameisensäure mit übermangansaurem Kali entsteht und der Bildung der Dimethylacrylsäure vorausgeht, ist die β -Oxyisobutylameisensäure, und es kann nur diese sein, da es mir trotz sorgfältigster Nachforschung nicht gelang, noch eine zweite Hydroxysäure nachzuweisen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass Duvillier (Compt. rend. T. LXXXVIII, p. 913) ebenfalls Dimethylacrylsäure erhalten hat, als er das Produkt der Einwirkung von Brom auf Isobutylameisensäure in den Aethylester überführte und diesen mit Natriumäthylat behandelte. Neben dem Dimethylacrylsäureäthylester bekam er auch Aethoxyisobutylameisensäureäthylester.

Die Annahme Duvillier's, dass die Dimethylacrylsäure aus α -Bromisobutylameisensäureäthylester entstanden sei, steht im Widerspruch mit den Untersuchungen von Schmidt und Sachtleben (Ann. Chem. Pharm. 193, 110), die in keiner Weise von der α -Bromisobutylameisensäure aus zur Dimethylacrylsäure gelangen konnten. Ich glaube, man wird nicht weit fehl gehen, wenn man annimmt, dass Duvillier ein Gemisch der α - und β -Bromverbindungen hatte, aus welcher ersterer die Aethoxyverbindung entstand, während letztere den Dimethylacrylsäureäthylester lieferte.

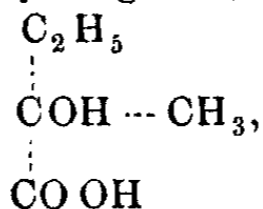
München, Erlenmeyer's Laboratorium.

386. W. von Miller: Ueber Hydroxyäthylmethylelessigsäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich es früher für möglich hielt, dass die Neubauer'sche Angelicasäure aus der in der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol neben der Isobutylameisensäure enthaltenen Aethylmethylelessigsäure entstanden sei, so hatte ich mir diese letztere Säure nach der Methode von Sauer (Ann. Chem. Pharm. 188, 257) dargestellt, um sie ebenfalls mit übermangansaurem Kali zu oxydiren.

Ich führte die Oxydation unter den gleichen Verhältnissen, wie bei der Isobutylameisensäure aus. Nach sorgfältiger Reinigung hinterblieb die Hydroxysäure als Syrup, der indess über Schwefelsäure im Vacuum bald krystallinisch erstarrte. Diese Säure fand ich nach genauer Vergleichung sowohl der Säure selbst als ihrer Salze identisch mit der α -Hydroxyäthylmethylelessigsäure,



die ich mir nach den Angaben von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 136, 9) dargestellt hatte. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt übrigens nicht bei 63° , wie diese Forscher angeben, sondern bei 68° .

Neben dieser Säure konnte ich keine weitere Hydroxysäure nachweisen.

Bei der Destillation dieser Säure mit Schwefelsäure entstand keine Methylkrotonsäure, sondern es fand Zersetzung nach anderer Richtung statt, wohl aber ging ein Theil der Hydroxysäure bei gesteigerter Temperatur unzersetzt über.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche werde ich demnächst in den Annalen folgen lassen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

387. K. Birnbaum: Ueber ein neues Salz einer Iridiumbase.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die meisten Untersuchungen über Iridiumbasen stammen aus einer Zeit, in der man dieses Metall noch nicht ganz rein in Händen hatte. Abgesehen von den Salzen, welche Skoblikoff¹⁾ darstellte und die sich von dem in reinem Zustande noch nicht bekannten Iridiumchlorür ableiten, ist man für die übrigen derartigen Verbin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 275.

dungen kaum im Stande, eine Constitutionsformel aufzustellen. Es scheint mir von Wichtigkeit, die Chemie der Iridiumbasen neu zu bearbeiten; als erstes Resultat solcher Studien veröffentliche ich vorliegende Abhandlung.

Als Ausgangspunkt für meine Untersuchung nahm ich das Doppelsalz von schwefligsaurem Iridiums sesquioxyd mit Natriumsulfit, welches ich früher¹⁾ beschrieb. Ich wählte dieses Salz, weil es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in reinem Zustande darstellen lässt.

Ich versuchte durch Abrauchen dieses Doppelsulfites mit Salzsäure die schweflige Säure auszutreiben und reine Chlorverbindungen in Lösung zu bringen. In der That entwich schweflige Säure, als das Salz mit concentrirter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht wurde. Die Krystalle der ursprünglichen Substanz lösten sich auf, die Flüssigkeit färbte sich roth. Farblose Krystalle, welche sich dabei abschieden, bestanden aus Chlornatrium. Wiederholt wurde die abgerauchte Salzsäure durch eine neue Menge ersetzt, bis keine Veränderung an dem Inhalte des Kölbchens mehr zu bemerken war.

In die so hergestellte rothe Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen Ammoniak eingeleitet bis zur Sättigung. Dadurch wurde ein von einzelnen rothen Punkten durchsetzter, hellgelblichweisser, krystallinischer Niederschlag erzeugt, die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an. Das abgeschiedene Krystallpulver wurde mit gesättigtem, wässrigen Ammoniak gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt. Im Wasser löste sich die Masse beim gelinden Erwärmen ziemlich leicht auf. Aus dieser Lösung schieden sich beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure oder besser, wenn man sie unter eine Glocke neben einer gesättigten, wässrigen Lösung von Ammoniak aufstellte, farblose, stark glänzende Krystalle aus, die bei der letzten Art der Krystallisation bis zu 2—3 mm Länge erhalten wurden. Sie besaßen die Form von sehr spitzen Rhomboëdern. Aus der Mutterlauge kamen nachher gelb gefärbte Krystalle. In diesen gelang es Chlor und schweflige Säure neben Iridium und Ammoniak nachzuweisen, die von ihnen erhaltene Menge war aber zu gering, um eine quantitative Analyse damit durchführen zu können.

Trotz des wiederholten Abrauchens mit concentrirter Salzsäure war es also nicht gelungen, die schweflige Säure ganz zu verdrängen. Es bilden sich hier sehr complicirt zusammengesetzte Verbindungen, wie sie Claus²⁾ und in neuerer Zeit auf meine Veranlassung K. Seubert³⁾ untersuchte. Fügt man zu der oben erwähnten, durch Einwirkung von Salzsäure auf das ursprüngliche Sulfit erhaltenen rothen Flüssigkeit, wenig Ammoniak, bis zur Neutralisation, so scheiden sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 183.

²⁾ J. pr. Chem. 42, 348.

³⁾ Diese Berichte XI, 1761.

nach kurzer Zeit Krusten von schön roth gefärbten Krystallen aus, die vollständig das Aussehen besitzen von den von Seubert bearbeiteten Combinationen. Man scheint so leichter zu diesen Salzen zu kommen, als durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Iridiumsalmiak. Mit dem Studium dieser Verbindungen, zu denen offenbar auch die oben erwähnten, gelben Krystalle gehören, bin ich noch beschäftigt. Hier will ich nur berichten über die Zusammensetzung der farblosen Rhomboëder.

Die farblosen Krystalle behalten an der Luft ihren Glanz, über Schwefelsäure verwittern sie. Sie erwiesen sich als ganz frei von Chlor, sie enthielten als sauren Bestandtheil allein schweflige Säure.

0.550 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0.078 g
= 14.19 pCt. Wasser,

0.550 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.6091 g BaSO₄
= 0.210 g SO₃ = 38.18 pCt.,

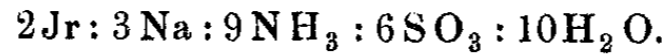
0.550 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.1654 g Jr = 30.07 pCt.,

0.590 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.1762 g Jr = 29.86 pCt.,

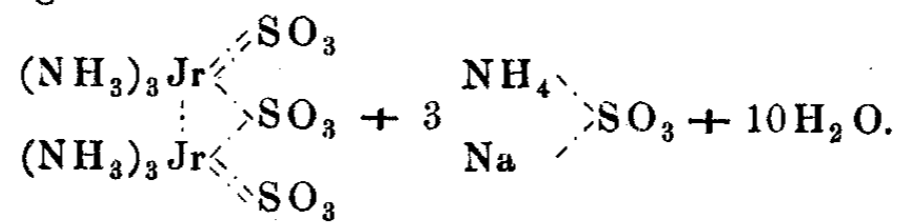
0.590 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.0665 g Na₂SO₄
= 0.0305 g Na = 5.18 pCt.,

0.3854 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.0477 g NH₃ = 12.3 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomverhältniss



Es ist nicht möglich, dass hier ein einfaches Doppelsalz von Sulfiten vorliegt, die sechs Moleküle der schwefligen Säure wären nicht im Stande, die Affinitäten des Iridiums, Natriums und des Ammoniaks zu sättigen. Man wird zu der Annahme geführt, dass hier das Sulfit eines Iridammoniums vorliegt, welches an 2 Atome Iridium 6 Moleküle Ammoniak gebunden enthält. Die Constitution der Verbindung würde demnach folgende sein:



	Berechnet		Gefunden		
Jr	385.48	30.3	30.07	29.86	—
6 NH ₃	102	8.02	—	—	12.3
3 NH ₄	54	4.25	—	—	—
3 Na	69	5.4	—	—	—
6 SO ₃	480	37.8	38.18	—	—
10 H ₂ O	180	14.2	14.19	—	—
	1270.48	99.97			

Die ursprüngliche Substanz, Jr₂(SO₃)₃ + 3Na₂SO₃, ist also durch die Einwirkung der Salzsäure nur in soweit verändert, dass

das neutrale Natriumsulfit in saures verwandelt wurde. Durch Zusatz von Ammoniak ist dann dieses saure Salz neutralisirt, zugleich hat sich dabei aber Ammoniak an Iridium gelagert, so dass die schweflige Säure mit dem Iridammonium $[(\text{NH}_3)_6 \text{Ir}_2]$ in Verbindung trat.

Herr Dr. L. Wulff hatte die Freundlichkeit, die Krystallform der farblosen Verbindung näher zu untersuchen und theilte mir mit, dass dieselbe aus Rhomboëdern besteht, deren Polkantenwinkel $66^\circ 30'$ betragen, während die Flächen an den Mittelkanten einen Winkel von $113^\circ 30'$ mit einander bilden. An einigen Individuen waren die Spitzen der Rhomboëder durch die Endflächen abgeschnitten, so dass die Krystalle den Habitus von sechsseitigen Säulen erhielten. Die meisten Flächen der Rhomboëder waren schwach concav.

Karlsruhe, im Juli 1879.

388. K. Birnbaum und M. Mahn: Ueber das Verhalten des wasserfreien Calciumoxyds gegen Kohlensäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass trocknes Calciumoxyd und trocknes Kohlensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander reagiren, dass aber diese beiden Substanzen sich bei höherer Temperatur mit einander zu verbinden im Stande sind. So hat A. Petzhold¹⁾ beobachtet, dass wasserfreier Kalk im trocknen Kohlensäurestrom auf Weissgluth erhitzt, Kohlensäure absorbirt; so hat A. R. Schultschenko²⁾ festgestellt, dass trocknes Calciumoxyd bei Temperaturen, welche mit dem Quecksilberthermometer beobachtet werden können (bis 360°C.), trockne Kohlensäure nicht aufnimmt. Dagegen fand H. Rose³⁾, dass der wasserfreie Kalk noch weit unter der Rothgluth trockne Kohlensäure binde, indessen nicht ganz bis zur Bildung des gesättigten Salzes. A. Vogel⁴⁾ beobachtete, dass Calciumoxyd beim Glühen über der einfachen Weingeistlampe etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kohlensäureanhydrid aufzunehmen im Stande sei. Auch H. Debray⁵⁾ fand, dass Kalk erst bei dunkler Rothgluth beginnt, Kohlensäureanhydrid zu absorbiren. Er neigt der Ansicht zu, dass der Kalk bei Ueberschuss von Kohlendioxyd und bei genügendem Druck sich mit diesem vollständig sättige. Während durch diese Arbeiten bewiesen ist, dass Kalk und Kohlensäureanhydrid nahe unter der Rothgluth sich mit

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 17, 464.

²⁾ Dingl. p. J. 205, 345.

³⁾ Poggend. Ann. 86, 280.

⁴⁾ Jahresber. f. Chem. 1858, 126.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 302.

einander verbinden können, beobachteten auf der andern Seite Erdmann und Marchand ¹⁾, dass schon bei 400° Calciumcarbonat beginnt Kohlensäureanhydrid abzugeben, eine Thatsache, welche von H. Rose ²⁾ bestätigt wurde. Die Unterscheidung von Debray, dass er die Tension der Kohlensäure beim Erhitzen des Calciumcarbonats im Quecksilberdampf gleich Null setzt, beim Erhitzen im Schwefeldampf (440° C.) aber als unmerklich (insensible) bezeichnet, scheint darauf zu deuten, dass auch er eine Temperatur von wenig über 400° für genügend hält, die Zersetzung von Calciumcarbonat beginnen zu lassen.

Die Verbindung von Kalk mit Kohlensäureanhydrid und die beginnende Trennung dieser beiden Substanzen von einander findet demnach bei nahezu derselben Temperatur statt, über 360° erst, bei „dunkler Rothgluth“ tritt Vereinigung der beiden Körper ein, wenig über 400° beginnt das Calciumcarbonat sich zu zersetzen. Unter diesen Verhältnissen schien es uns nicht ohne Interesse zu sein, einige Versuche durchzuführen, um etwas genauer die Temperatur festzustellen, bei der die Absorption von Kohlendioxyd durch Kalk beginnt und zu ermitteln, ob dabei eine bestimmte Verbindung von Kalk und wasserfreier Kohlensäure gebildet wird.

Der von uns benutzte Kalk wurde dargestellt durch heftiges anhaltendes Glühen von rein weissem Marmor in einem Platintiegel. Wiederholt wurde das gebrannte Produkt mit Wasser gelöscht und wieder geglüht, schliesslich bis zum constanten Gewicht. Der Kalk löschte sich mit Wasser sehr leicht und löste sich in Salzsäure auf, ohne jede Kohlensäureentwicklung. Zu jedem Versuche wurde die abgewogene Menge frisch geglüht, bis zum constanten Gewicht.

Der Apparat war so eingerichtet, dass wir reines trocknes Kohlensäureanhydrid unter gewöhnlichem Luftdruck auf den Kalk einwirken liessen. Die in einem sehr langsamen Strome aus Marmor mit reiner Salzsäure entwickelte Kohlensäure, wurde durch eine Lösung von Kupfervitriol geleitet, um etwa mitgerissene Salzsäure zu beseitigen, sie wurde dann in mehreren Flaschen durch Schwefelsäure getrocknet. So vorbereitet trat sie in das Gefäss, in dem der Kalk sich befand. Sie verliess dieses Gefäss durch ein Chlorcalciumrohr, welches die Luftfeuchtigkeit abhalten sollte und trat schliesslich über Quecksilber in die Luft. Das Austrittrohr der Kohlensäure tauchte eben in das Quecksilber ein, so dass seine Oeffnung nur abgeschlossen war, einen nennenswerthen Druck brauchte das Gas hier nicht zu überwinden, aber eine etwa eintretende Absorption des Gases durch den Kalk konnte an dem Aufsteigen des Quecksilbers in dem Rohre erkannt werden.

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 50, 237.

²⁾ Poggend. Ann. 86, 108.

Wir wiederholten zunächst die Versuche von Schulatschenko und überzeugten uns, dass eine abgewogene Menge von Kalk im trocknen Kohlensäurestrom, im Paraffinbade auf 160—320° C. erwärmt, ihr Gewicht nicht verändert. Der Versuch war hier so durchgeführt, dass der Kalk in einem Porzellanschiffchen in ein Porzellanrohr geschoben wurde, durch welches ein langsamer Kohlensäurestrom trat, während es ringsum von erhitztem Paraffin umgeben war. Es war nicht unmöglich, dass durch den Kohlensäurestrom unter diesen Verhältnissen der Innenraum der Röhre etwas abgekühlt wurde. Wir benutzten daher zu den weiteren Versuchen kleine, aus böhmischem Glase geblasene Ballons mit ziemlich langem Halse und tauchten diese nach der Einfüllung des Kalk so weit, als es der den Hals verschliessende, doppelt durchbohrte Kork erlaubte, in die betreffenden Bäder ein. Durch passend angebrachte Deckel und Schirme über den Bädern wurde eine Abkühlung des Kolbens von aussen möglichst verhindert. Auch hier beobachteten wir, dass das Gewicht des mit Kalk beschickten Kolbens sich nicht veränderte, als er, während ein Strom von trockner Kohlensäure hindurchgeleitet wurde in ein Bad von bei 230° und bei 290° schmelzenden Legirungen von Zinn und Blei oder in reines geschmolzenes Blei (326.2° nach Person)¹⁾ eingetaucht wurde.

Eine Absorption von Kohlensäureanhydrid durch das Calciumoxyd, eine Gewichtszunahme des Kölbchens war erst zu beobachten, als wir dasselbe in geschmolzenes Zink (415.3° Person) eintauchten. Um eine Ueberhitzung des Zinks sicher zu vermeiden, wurde die Flamme unter dem Zinkbade so regulirt, dass immer die oberste Schicht des Zinks eben im Erstarren begriffen war, dass sich aber doch niemals eine feste Decke auf dem Metalle bilden konnte. Folgende kleine Tabelle enthält die wichtigsten unserer bei dieser Temperatur angestellten Beobachtungen:

Gewicht des Kalks vor der Erhitzung	Dauer der Einwirkung	Gewichtszunahme	Kohlendioxyd auf 100 Theile Kalk
1.095 g	5 Stunden	0.045 g	4.1
0.373	8	0.045	4.1
0.373	5	0.017	4.5
0.302	13	0.046	15.2
0.302	21	0.041	13.6
0.256	40	0.081	31.6
0.256	50	0.117	45.7
0.256	60	0.054	21.1

Selbstverständlich wurde vor der Wägung des Kölbchens nach der Absorption die in dem Gefässe gebliebene, gasförmige Kohlensäure

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1847/48, 81.

stets durch Luft ersetzt, nach der Beendigung jeder Versuchsreihe wurde festgestellt, dass die Gewichtszunahme durch aufgenommene Kohlensäure bedingt war.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Schmelzhitze des Zinks als die Temperatur bezeichnet werden kann, bei der das wasserfreie Calciumoxyd beginnt, unter gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure aufzunehmen. Bei dieser Temperatur wird indessen vom Kalk keine bestimmte Menge Kohlensäureanhydrid absorbiert, eine constante Verbindung von Kalk und Kohlendioxyd bildet sich hier nicht. Im Allgemeinen wird um so mehr Kohlensäure aufgenommen, je länger die Einwirkung der Substanzen auf einander andauert. Das von uns beobachtete Maximum der Kohlensäureabsorption beträgt etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäuremenge, welche der Kalk zur Bildung des neutralen Carbonates bedürfte (auf 100 Theile CaO, 78.57 Theile CO₂).

Auffallend ist es, dass bei zwei Versuchen die Menge des absorbierten Kohlensäureanhydrides bei längerem Erhitzen wieder abnahm. Es liegt der Gedanke sehr nahe, dass eine beginnende Dissociation der Grund dieser Erscheinung sein könnte. Für diese Annahme spricht die in der oben citirten Arbeit von H. Rose niedergelegte Beobachtung, dass 2.485 g Calciumcarbonat schon bei 200° im Luftstrom einen Gewichtsverlust von 0.004 g Kohlensäure erlitt, dass dieser Austritt von Kohlensäure aber erst zunahm, als die Substanz in einem Platintiegel erhitzt wurde, der in einem zweiten Platintiegel stand, und nun der Apparat so stark geheizt wurde, dass der äussere Tiegel stark rothglühend war, „also die Temperatur im inneren Tiegel wohl 400° überstieg“. Unter diesen Verhältnissen verlor dieselbe Substanz weitere 0.004—0.005 g Kohlensäureanhydrid.

In der oben angeführten Abhandlung geben Erdmann und Marchand an, dass der Austritt von Kohlendioxyd an dem Calciumcarbonat bei 200° beginne, bei 400° aber überschreite die aus 14 g Calciumcarbonat ausgetriebene Menge der Kohlensäure nicht 0.0093 g.

Wir wiederholten auch diesen Versuch. Ein Präparat von gefällttem Calciumcarbonat, das nach der Vorschrift von H. St. Claire-Deville zum Zweck des Aufschliessens von Silicaten bereitet war, und welches nach dem Trocknen bei 120° 43.98 pCt. Kohlensäure enthielt, sich also als durchaus rein erwies, wurde benutzt. 0.780 g dieser scharf getrockneten Substanz verloren, als sie in einem langsamen Strom von trockner Luft im Zinkbade erhitzt wurden, nach 10 Stunden 0.011 g Kohlensäureanhydrid und dieser Gewichtsverlust nahm nicht mehr zu bei weiterem Erhitzen auf dieselbe Temperatur.

Durch diese Beobachtung wird bestätigt, dass selbst das fertig gebildete neutrale Calciumcarbonat bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nicht ganz beständig ist. Es kann daher nicht auffallen, dass

bei dem obigen Versuche, bei dem der Gehalt der den Kalk umgebenden Atmosphäre an Kohlensäureanhydrid vielleicht nicht ganz constant war, Schwankungen im Kohlensäuregehalte des entstandenen Carbonates hervortraten. Offenbar befindet sich das Calciumcarbonat bei der Schmelztemperatur des Zinks schon innerhalb der Dissociationsgrenzen, aber die vollständige Zersetzung des Salzes wird auch bei Entfernung der frei werdenden Kohlensäure bei dieser Temperatur verhindert durch die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk.

Diese Versuche über die Wirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Oxyde werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Karlsruhe, im Juli 1879.

389. F. Hoppe-Seyler: Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Jeder Versuch zur Erklärung der Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen fordert mit Nothwendigkeit die Annahme einer ergiebigen Quelle der Activirung des Sauerstoffs innerhalb der Organismen. Ausgehend von dieser unumgänglichen Hypothese habe ich zunächst unter etwas einfacheren Verhältnissen, wie sie bei der Fäulniss auftreten, Aufschlüsse zu finden gesucht und mich bald überzeugt, dass die Bildung von freiem Wasserstoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dass dagegen bei Zutritt von Sauerstoff zu faulenden Flüssigkeiten nicht allein der nascirende Wasserstoff oxydirt wird, sondern auch energische Oxydationsprocesse eintreten. Die einfachste Erklärung dieser Thatsache war die Annahme, dass der nascirende Wasserstoff, indem er selbst mit Sauerstoff in Verbindung tritt, die Erregung eines oder mehrerer anderer Sauerstoffatome hervorrufe ¹⁾. Es war nun ausserdem zu schliessen, dass, wenn dies bei den Fäulnissprocessen der Fall sei, auch überall, wo Wasserstoff bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff frei wird, die Activirung des Sauerstoffs erfolgen müsse. Um hierüber Gewissheit zu erhalten und zugleich die Möglichkeit anderer Erklärungen auszuschliessen, wandte ich mich an die leicht zersetzliche, von Graham entdeckte und vorzüglich untersuchte Verbindung von Palladium mit Wasserstoff, die man durch Elektrolyse oder durch Erwärmen von Palladiumblech in einem Strome von reinem Wasserstoffgas leicht erhält. Graham hat bereits die energische reducirende Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums beschrieben; ich habe nicht nöthig anzuführen, dass ich seine Angaben in meinen Versuchen bestätigt fand, nur möchte

¹⁾ vergl. Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 12, S. 1.

ich hervorheben, dass ein reichlich mit Wasserstoff beladenes Blech in atm. Luft oder Wasser gebracht zunächst schnell, allmähig immer langsamer Wasserstoff verliert, einen Theil aber viele Monate zurückhält und dass die reducirende Wirkung des Bleches mit der Geschwindigkeit des Wasserstoffverlustes in geradem Verhältniss zu stehen scheint. In demselben Verhältniss fand ich die Einwirkung des Bleches auf indifferenten Sauerstoff. Aus Graham's Versuchen ist bekannt, dass Palladium bei gewöhnlicher Temperatur kein Sauerstoffgas aufnimmt und man kann sich leicht davon überzeugen, dass ein ausgeglühtes Blech in ein abgeschlossenes Sauerstoffvolumen gebracht dasselbe nicht ändert. Der Sauerstoff wird auch durch das Metall nicht activ gemacht, während ein mit Wasserstoff genügend beladenes Blech, in Sauerstoffgas eingeführt, nicht allein schnell Wasser bildet, sondern die energischsten Oxydationen daneben auszuführen im Stande ist. Durch den am Blech frei werdenden Wasserstoff wird bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft Indigolösung gelbgefärbt und zerstört, neutrale Lösung von Jodkalium und Amylum in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt, dann allmähig das Amylum zerstört, Ammoniak wird in salpetrigsaures Ammoniak verwandelt. Interessant ist die Erscheinung der Reduction und Oxydation in übereinander stehenden Schichten, wenn ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech von genügender Länge in einem Probirglase in sehr verdünnte Indigolösung gestellt wird; nach einiger Zeit ist die Lösung unten durch Reduction entfärbt, oben durch Oxydation gelbgefärbt, in der Mitte unverändert blau; später verschwindet die Mittelschicht. Die Geschwindigkeit des Eintretens dieser Erscheinungen hängt von der Sättigung des Bleches mit Wasserstoff ab. Auch im besten Falle erfordern aber alle diese Reactionen viel Zeit.

Benzol mit dem Palladiumwasserstoff und etwas Wasser bei Luftzutritt geschüttelt und stehen gelassen wird allmähig unter Bildung verschiedener Körper oxydirt. Die Flüssigkeit, nach dieser Behandlung destillirt, lässt einen nicht flüchtigen, mit Aetzkali sich stark bräunenden Körper zurück; auch das Destillat färbt sich mit Aetzkali gelb. Destillirt man von dieser alkalischen Mischung das unzersetzte Benzol ab und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht ein wenig Phenol über, welches im Destillat durch Bromwasser in bekannter Weise erst milchig gefällt wird; die bald sich ausbildenden, seideglänzenden Krystalle zeigen die Eigenschaften des Tribromphenols, wurden aber nicht ganz rein gewonnen; die Analysen gaben 1 pCt. zu wenig Kohlenstoff, ebenso zu geringen Bromgehalt, etwas erhöhten Wasserstoffgehalt (1.6 pCt. statt der berechneten 0.9 pCt.). Chinon habe ich unter den Oxydationsprodukten des Benzols vergeblich nachzuweisen gesucht.

Toluol, mit etwas Wasser der Einwirkung eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechs und gleichzeitig der atm. Luft ausgesetzt, lieferte einen durch Bromwasser fällbaren, phenolartigen Körper (der Bromniederschlag verwandelte sich nicht in Krystalle), daneben entstand eine geringe Menge einer Säure, welche Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, kratzenden Geruch beim Erhitzen, Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Alkohol und in Aether der Benzoësäure besaßen.

In einer weiten Glasröhre mit sehr gut eingeriebenen Glashähnen und Glasstopfen auf weiter Mündung wurde mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser eingebracht in eine sehr sauerstoffreiche Mischung von reinem Stickstoff und Sauerstoff. Durch das sorgfältig gereinigte Rohr, dessen Hähne und Stopfen ohne Fett vortrefflich schlossen, wurde Sauerstoff schon längere Zeit vor Einbringen des Blechs aus einem Glasgasometer eingeleitet und vor dem Eintreten in das Rohr mehrfach mit reiner concentrirten Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen. Die nach einem oder zwei Tagen der Einwirkung entleerte geringe Wasserquantität zeigte keine Einwirkung auf neutrale mit Amylum versetzte Jodkaliumlösung, sehr baldige Blaufärbung nach Ansäuern mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Dieser Versuch ist mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt und scheint zu ergeben, dass durch den mittelst nascenten Wasserstoff activirten Sauerstoff selbst Stickstoff zu salpetrigsaurem Ammoniak in geringer Quantität übergeführt werden kann. Ich hatte dies Resultat nicht erwartet und kann meine Zweifel noch jetzt schwer überwinden, werde auch den Versuch mit allen Vorsichtsmaassregeln noch öfter wiederholen, auch mit anderen Reagentien die Entscheidung zu finden suchen.

Nach den geschilderten Resultaten, von denen ich einen Theil bereits früher publicirt habe ¹⁾, war nicht allein anzunehmen, dass der nascenten Wasserstoff (natürlich nur am Orte, wo er als Atom aus einer Verbindung gelöst wird) stets unter allen Verhältnissen die Fähigkeit habe, Sauerstoff in Activität zu versetzen, wenn er ihm begegnet, ehe er mit andern Atomen in Verbindung getreten ist, sondern dass auch andere Stoffe, welche mit Begierde den indifferenten Sauerstoff sich anzueignen vermögen, dieselbe Einwirkung ausüben. Vom Phosphor ist dies seit Schönbeins Untersuchungen bekannt; nur hatte man den Zusammenhang der Ozonbildung u. s. w. mit der Oxydation des Phosphors nicht erkannt. Eine sehr interessante derartige Beobachtung hat mir mein Freund Hr. E. Baumann mitgetheilt. Er fand, dass eine Lösung von Pyrogallussäure mit Aetzkali beim Schütteln mit Luft alsbald Ammoniak zu salpetriger Säure oxydirt.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. II, S. 22.

Vom Natrium sind meines Wissens keine derartigen Wirkungen bekannt. Ich habe das Metall gleich auf eine harte Probe gestellt. Fein zerschnittene Natriumscheibchen wurden in offenen Flaschen mit mässig weiter Mündung mit der bei 65 bis 75° siedenden, mehrmals rectificirten Fraction des Petroläthers übergossen, so dass sie mit der Flüssigkeit befeuchtet der Luft zugänglich waren, dann unter öfterem Schütteln stehn gelassen, bis der Petroläther verdunstet war, mit neuer Portion dieser Fraction des Petroläthers in der Reibschale zusammengerieben, wieder in die Flasche gebracht u. s. w. bis das Natrium bis auf Spuren oxydirt war (es nimmt dies lange Zeit in Anspruch). Das weisse Pulver wurde vorsichtig unter Vermeidung der Entzündung kleiner Mengen sich noch entwickelnden Wasserstoffs in Wasser eingetragen und erst die alkalische Lösung zur Hälfte abdestillirt, dann der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und abermals destillirt. Mit den ersten Wassertropfen, welche aus der sauren Flüssigkeit überdestillirten gingen kleine Oeltropfen über. Das Destillat wurde mit Baryt gesättigt, zum Theil auch in das Kalksalz verwandelt. Das Vorhandensein der Capronsäure war nicht zweifelhaft aber die Quantität zu gering zur Analyse. Das gesammte Barytsalz der einen Darstellung gab die analytischen Werthe C 30.53; H 5.04; Ba 44.89. Für buttersaures Salz berechnet C 30.87; H 4.50; Ba 44.05. Dies Gemenge schien Essigsäure und Capronsäure, vielleicht auch Buttersäure zu enthalten. Auch höhere Glieder der Reihe der fetten Säuren, welche nicht mit dem Wasser bemerkbar überdestilliren, werden in geringer Menge gebildet. In den Krusten, mit welchen das Natrium sich beim Liegen unter Steinöl überzieht, sind wie ich mich überzeugt habe, recht wohl darstellbare Quantitäten höherer Glieder der Reihe der fetten Säuren enthalten, wie dies von vornherein zu erwarten war. Als Zwischenprodukte bei der Oxydation der Petrolkohlenwasserstoffe entstehn Alkohole, welche aus der alkalischen, wässrigen Lösung abdestillirt, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure schnell zu Säuren oxydirt werden. Die Kohlenwasserstoffe selbst werden bekanntlich nur sehr langsam und schwierig durch chromsaures Salz und Schwefelsäure angegriffen. Ob bei den geschilderten Versuchen das Natrium selbst bei seiner Oxydation oder der nascirende Wasserstoff aus der Feuchtigkeit der Luft die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ausgeführt hat, habe ich nicht untersucht.

Alle diese geschilderten Oxydationen erfolgen langsam und die Produkte der Oxydation organischer Stoffe zeigen dieselbe unangenehme Erscheinung, wie bei der Anwendung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Braunstein; es treten gleich verschiedene Produkte neben einander auf und ein Theil scheint gleich bis zu Wasser und Kohlensäure oxydirt zu werden. Bei der Anwendung der letztgenannten Oxydationsmittel ist es eben auch der nascirende Sauer-

stoff, welcher einwirkt. Voraussichtlich wird sich kein Unterschied in der Wirkung erkennen lassen, mag man den durch nascirenden Wasserstoff activirten Sauerstoff oder Braunstein oder chromsaures Kali zur Oxydation verwenden, wenn nicht die übrigen begleitenden Verhältnisse Unterschiede hervorrufen.

390. F. Hoppe-Seyler: Ueber das Chlorophyll.

Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Aus Grasblättern, denen durch mehrtägige Behandlung mit Aether das Wachs entzogen ist, erhält man durch heissen Alkohol eine Lösung von zwei Farbstoffen, welche beide ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten werden. Der eine in Alkohol sehr schwer, auch in Aether nicht leicht lösliche Farbstoff scheidet sich bei mässiger Concentration in sehr schön grünlich weiss silberglänzenden vierseitigen meist verzogen quadratischen Tafeln aus, die im durchfallenden Lichte schön roth erscheinen, während der andere beim Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether oder heissem Alkohol in mikroskopischen gewundenen Nadeln und Blättchen von dunkelgrüner Farbe im auffallenden, brauner Farbe im durchfallenden Lichte erhalten wird. Die sehr schönen Krystalle des erstgenannten Körpers sind offenbar identisch mit der von Bougarel¹⁾ unter dem Namen Erythrophyll bezeichneten Substanz, deren weitere Untersuchung derselbe sich vorbehalten hat. Ueber den anderen krystallisirten Farbstoff, welcher nach seinen Lichtabsorptionen in nächster Beziehung zum Chlorophyll der lebenden Pflanzen stehen muss, sind mir noch keine Angaben bekannt. Seine Krystalle haben die Consistenz von weichem Wachs, sind schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether oder Chloroform. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen zeigen sehr intensiv die bekannte, rothe Fluorescenz des Chlorophylls mit Licht von der Brechbarkeit des Spectralraumes zwischen den Linien B und C, im durchfallenden Lichte zeigt die spectroscopische Untersuchung den Hauptabsorptionsstreifen des Chlorophylls an der genannten Stelle des Spectrums, die Streifen im Gelb und Grün sind relativ ein wenig stärker als in frisch bereiteten Chlorophylllösungen. Die Absorption des Lichtes zwischen B und C im Spectrum ist so intensiv, dass dieser Absorptionsstreifen noch deutlich wahrgenommen wird, wenn die Lösung nur 1 mg Farbstoff im Liter Flüssigkeit enthält und bei zerstreuten Tageslicht mit einem Browning'schen

¹⁾ Arch. d. Pharmacie 1878. Bd. 10. S. 71.

Spectroskop in 3.5 cm dicker Schicht untersucht wird. Diese Intensität der Einwirkung auf das Licht liefert den Beweis, dass es sich nicht um Krystalle handelt, die durch einen beigemengten Farbstoff gefärbt sind; der feste Rückstand der Mutterlaugen und des kalten Alkoholauszugs der noch nicht reinen Krystalle besitzt bei Weitem geringere absorbirende Kraft für dies rothe Licht.

Beim Stehen über Schwefelsäure verliert der Farbstoff sehr unbedeutend an Gewicht (wahrscheinlich Spuren von Aether und Alkohol), kann dann ohne Gewichtsänderung auf 110° erhitzt werden. Bei höherer Temperatur schmilzt er zunächst ohne Gewichtsänderung, stärker erhitzt tritt Aufschäumen ein, beim Glühen bleibt schwer verbrennliche Kohle. Die bisher ausgeführten Analysen, noch gering an Zahl aber in ihren Werthen gut unter einander übereinstimmend, haben die Zusammensetzung im Mittel C 73.4; H 9.7; N 5.62; O 9.57; P 1.37; Mg 0.34 pCt. ergeben. In wie weit der Gehalt an Phosphor und an Magnesium dem Farbstoff selbst zukomme oder trotz Behandlung mit Alkohol, zum Theil sogar Krystallisiren aus heissem Alkohol, auf Beimengung von Lecithin und dergl. beruhe, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Unter dem Mikroskope sieht man in der Krystallisation keine Verunreinigung.

Da dieser Farbstoff, dem ich vorläufig den Namen Chlorophyllan geben möchte, nicht allein in nächster genetischer Beziehung zum Chlorophyll steht, sondern auch die bewegliche Atomgruppe des letzteren noch enthält, welche durch irgend eine Lichtart das Spectrum (wenn auch in verschiedener Intensität) erregt mit der Wellenlänge des Spectralraums B bis C schwingt und in der lebenden Pflanze offenbar die wichtige chemische Function der Zerlegung der Kohlensäure ausführt, so verspricht ihre Untersuchung für die Physiologie der Pflanzen sehr wichtige Resultate.

Man wird ausserdem schon jetzt im Stande sein, annähernde Bestimmungen des Chlorophyllgehaltes in Pflanzentheilen durch eine Titrirung mit spectroscopischer Endreaction auszuführen.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung des Chlorophyllans beschäftigt und werde zunächst die Gewinnung, Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Farbstoffs in Kurzem in der Zeitschrift für physiologische Chemie ausführlicher beschreiben.

391. W. Ramsay: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Correspondenz von Hrn. R. Gerstl aus London (diese Berichte XII, 1024), befindet sich ein Auszug einer von mir der Chemical Society of London mitgetheilten Abhandlung, in welchem folgende Fehler vorkommen.

Der Satz: „Sein Volum wird durch Wägen des in das Kügelchen eingefüllten, kochenden Wassers bestimmt“ soll lauten: „Das Volum wurde bestimmt, indem das mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllte Kügelchen gewogen wurde, und alle nöthigen Correctionen (Ausdehnung des Glases u. s. w.) eingeführt durch Wägen des mit Wasser bei seinem Siedepunkt gefüllten Kügelchens.“

Der Satz: „Stickstoff in Ammon“ u. s. w. sollte heissen: „Stickstoff in Amon 1.36, in Cyanverbindungen 8.3, in Basen der Pyridinreihe, ungefähr 4.0 und in Pyrrol 9.12. Diese Zahlen representiren das Volum von siedender Flüssigkeit, aus 10000 Volumina der respectiven Gase erhalten.“

Auch sei es mir erlaubt, folgende Berichtigungen zu machen. (Diese Berichte XII, 1359.)

Bildungswärme von Anilin, Picolin u. s. w. statt: „Die Oxydationsmischung bestand aus 3 Theilen chlorsaurem und 1 Theil salpetersaurem Kali und einer geringen Menge Schwefelsäure“ lies: „einer geringen Menge Schwefel.“

Seite 1360 statt: „Glycerin 1364 Calorien“ lies: „Glycerin — 1364 Calorien“.

Die Erste dieser Abhandlungen findet sich ausführlich in dem Journal of the Chemical Society of London, 1879, Juli.

Glasgow, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

392. C. Willgerodt: Zur Erklärung.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn ich bislang zu der von R. Fittig¹⁾ gegebenen „Erklärung zur Harnsäureformel“ geschwiegen habe, so geschah dies in der Absicht, die unerquickliche Sache der Vergessenheit anheimzugeben. Ich hatte mich mit Hrn. Fittig brieflich zu verständigen gesucht und aus seinem Schreiben entnommen, dass auch er die Formel schon vor der Veröffentlichung in seinen Vorlesungen gegeben hat.

Zu meinem Bedauern muss ich nun lesen, dass es dem Hrn. A. Baeyer²⁾ gefällt, die Sache ohne allen Grund wieder aufzufrischen und mich zu überzeugen, dass seine Auffassung des ganzen Vorganges eine irrige ist.

Die Fittig-Willgerodt'sche Harnsäureformel ist nicht ein blindes Formelspiel, sondern die Frucht reiflichen Nachdenkens, sie ist aufgestellt worden auf Grund exacter, wissenschaftlicher Arbeiten unserer Vor- und Mitarbeiter. — Da sie von zwei

¹⁾ Diese Berichte XI, 1792.

²⁾ Ebendasselbst XII, 1319.

Forschern fast gleichzeitig und selbstständig gegeben wurde, so steigt die Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit; überschätzen konnte ich dieselbe aber schon aus dem Grunde nicht, weil die Medicus'sche Formel vorlag.

Dass Hr. A. Baeyer nun gerade die in Rede stehende Harnsäureformel als abschreckendes Beispiel zur Belehrung der HH. Baumann und Tiemann¹⁾ verwenden will, muss als vollständig verfehlt angesehen werden. Auch die Betonung exacter, wissenschaftlicher Arbeiten halte ich an dieser Stelle für überflüssig; kein Naturforscher wird es leugnen wollen, dass dieselben den ersten Rang in der Wissenschaft einnehmen; jeder Forscher wird aber auch die dadurch erzielten Errungenschaften zur Ausbildung der theoretischen Wissenschaft verwenden, also auch zur Ausbildung der Formel.

Dass sich Hr. Baeyer zu dem Satze bekennt: „Die Chemie wird durch Aufstellung von Formeln nicht gefördert“, muss ich ihm verdenken. Ein die Wissenschaft fördernder Einfluss muss der Formel zugestanden werden, weil sie der Inbegriff, die Zusammenziehung exacter, wissenschaftlicher Arbeiten ist oder doch zu solchen führen kann und führen soll. Die chemische Formel ist aller Zeiten ein Bild (wenn auch ein unvollkommenes) des herrschenden, wissenschaftlichen Standpunktes gewesen, und dass sie selbst in ihrer Unvollkommenheit Früchte getragen hat, ist nicht zu leugnen.

Wundern muss ich mich schliesslich darüber, dass Hr. Baeyer, nachdem er den Fittig'schen Zuruf citirt hat, vier Seiten später verschiedene Formeln für das Dichlorchinolin aufstellt und die Aufstellung der Formel für Indigblau unterlässt „auf die Gefahr hin, in der Construction der richtigen Formel von Andern überholt zu werden.“ Sollte in solchem Handeln nicht eine Inconsequenz liegen, und weiter, sollte Hr. Baeyer hier schliesslich selber gerade dem Principe, das er vertreten will, untreu geworden sein?

Freiburg i. B., 20. Juli 1879.

393. Georg Fraude: Ueberchlorsäure, ein neues Reagenz auf Alkaloide.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

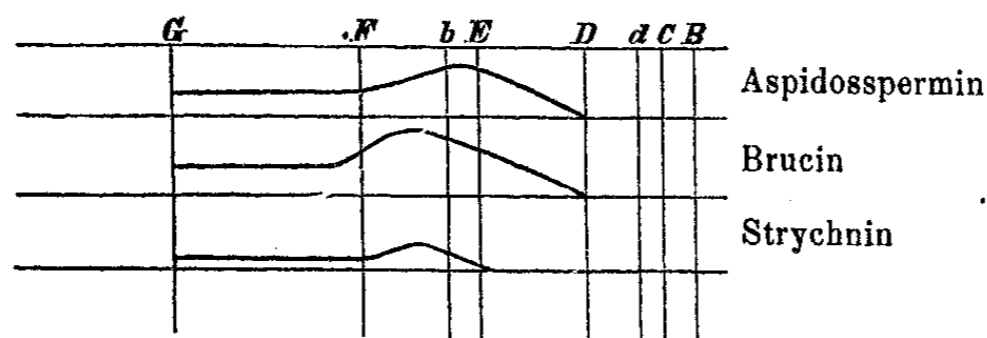
Die speciellen Reactionen der Alkaloide, welche auf Entstehung charakteristischer Farbenercheinung beruhen, leiden an den Uebelstand, dass dieselben meist nur von kurzer Dauer sind, und dass das Untersuchungsmaterial so verändert wird, dass es für spätere Bestätigung untauglich wird. Es ist daher von Wichtigkeit, für diese

¹⁾ Diese Berichte XI, 1670.

Körperklasse Reactionen zu besitzen, die, was die Empfindlichkeit anbetrifft, Nichts zu wünschen übrig lassen, andererseits ein bleibendes Object gewähren, welches wie z. B. bei der Arsenreaction als positives Beweismaterial dient. Gelegentlich der weiteren Untersuchung des Aspidospermins habe ich eine Beobachtung gemacht, welche für einige Alkaloide diesen Bedingungen entspricht.

Kocht man einige Minuten minimale Mengen Aspidospermin mit einigen Kubikcentimetern wässriger Ueberchlorsäure vom spec. Gew. 1.13 — 1.14 wie sie überall im Handel zu beziehen ist, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Die Farbe erinnert sehr an die einer Fuchsinlösung, dieselbe ist sehr beständig und kann wochenlang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne dass man eine Veränderung bemerkt.

Es lag nahe, die Wirkung der Ueberchlorsäure auf andere Alkaloide zu untersuchen. Die Wirkungen der Säure wurde studirt auf die Alkaloide der Chinagruppe: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin; auf die Opiumbasen: Morphin, Codein, Papaverin; ferner auf Veratrin, Coffein, Atropin wie Nicotin und Coniin, bei allen diesen zeigen sich keine Farbenercheinungen, dagegen treten dieselben auf bei den Strychnosalkaloiden. Unter gleichen Bedingungen wie beim Aspidospermin färbt sich beim Brucin die Flüssigkeit dunkel madeirafarbig, beim Strychnin röthlich gelb. Diese Lösungen sind ferner durch Absorptionserscheinungen ausgezeichnet. Die beifolgende Zeichnung der Spectren der ziemlich verdünnten Lösungen des Aspidospermins und Brucins und der etwas concentrirteren des Strychnins gewähren ein Bild derselben, und ist die Aehnlichkeit der Curven hervorzuheben.



Wir besitzen hier also eine Reaction, welche in der Hand eines Jeden zur Erkennung und Unterscheidung, wie zur bleibenden Bestätigung dieser Alkaloide dient. Kocht man kleine Mengen der Alkaloide (0.05 g) mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure (30ccm) einige Stunden, so werden die Farben heller und gehen endlich in ein mehr oder weniger intensives Gelb über. Die Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösungen der Alkaloide in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kaliums versetzt und kocht, ich gebe jedoch der ersteren Methode den Vorzug, weil

die Oxydation leicht zu weit geht bei kleinem Ueberschuss des Kaliumchlorats.

Aspidospermin und Brucin werden leichter von der Ueberchlorsäure angegriffen wie Strychnin und geben schon in der Kälte bei zwölfstündigem Stehen schwache Farberscheinungen. Die gebildeten Farbstoffe werden durch Zinkstaub und schweflige Säure schon in der Kälte entfärbt. Bromwasser bringt in den gefärbten Flüssigkeiten braune Niederschläge hervor. Kohlensaures Natrium fällt bräunliche, beim Strychnin heller gefärbte Basen, wenig löslich in Aether, die sich in verdünnten Säuren wieder mit den entsprechenden Farben lösen. Anilin fällt ebenfalls braune Flocken. Die Farbstoffe sind unlöslich in den meisten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, es löst aber Nitrobenzol ziemlich beträchtlich den aus Aspidospermin gebildeten.

Was die Empfindlichkeit der Reaction anbetrifft, so kann man sich aus folgenden Versuchen eine Vorstellung davon machen. 1 ccm wässrige Aspidosperminlösung, welche circa 0.0002 g Base enthält, zeigt, mit 2 ccm Ueberchlorsäure gekocht, deutliche Rothfärbung, 0.5 ccm Brucinlösung, welche circa 0.0006 g Brucin enthält, wird mit 1.5 ccm Säure deutlich rothbraun.

1 ccm wässriger Strychninlösung, kochend heiss bereitet, welche circa 0.0004 g Strychnin enthält, giebt mit 2 ccm Säure deutliche Gelbfärbung. Ich möchte schliesslich noch darauf hinweisen, dass Jodsäureanhydrid, in conc. Schwefelsäure suspendirt, welches Reagenz von Selmi¹⁾ für Strychnin angewandt wurde, auch mit Aspidospermin, Brucin, Morphinum, Curarin bemerkenswerthe Reactionen zeigt. Brucin, mit dem Reagenz zusammengerieben, färbt sich intensiv orangegelb, Morphinum anfangs tief violett, dann hellbraun. Bringt man einen Tropfen Curarinlösung zu einigen Tropfen des Reagenz, so färbt sich die Lösung schön rosa.

Es eignen sich die Ueberchlorsäurereactionen der Alkaloide, (circa 5 cg Alkaloid und 25—30 ccm Säure), namentlich wenn sie gleichzeitig angestellt werden, zu Vorlesungsversuchen.

394. Georg Fraude: Ueber Aspidospermin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.
(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die erste Mittheilung über Aspidospermin²⁾ theile ich zunächst mit, dass nach einer Notiz, welche sich in einer Arbeit³⁾ über die Quebrachogerbsäure der *Quebracho Colorado* von

¹⁾ Diese Berichte XI, 1691.

²⁾ Ebendasselbst XI, 2189.

³⁾ Estudio sobre el Acido Quebrachatanico del Quebracho Colorado por. Pedro. N. Arrata. (Artículo publicado en los „Anales de la Sociedad Científica Argentina“) 1879.

Hrn. Pedro N. Arrata in Buenos Aires findet, der genauere Name der Stammpflanze der von mir untersuchten Rinde *Aspidosperma Quebracho „blanco“* Schlechtd. ist, und dass das Aspidospermin eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften zeigt, als ein in der *Quebracho Colorado* enthaltenes.

Was die Zusammensetzung des Aspidospermins anbetrifft, so haben erneute Analysen, die mit sehr reinem Material angestellt worden sind, die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}N_2O_2$ bestätigt. Die Verbrennungen wurden im geschlossenen Rohr vorgenommen; im offenen Rohr wurden bei der Kohlenstoffbestimmung stets niedere und unter sich nicht übereinstimmende Werthe erhalten.

Es wurden gefunden

C	74.2	74.28	74.25 pCt.
H	verungl.	8.45	8.60 - .

(Theoret. verlangt: C 74.58; H 8.47.)

Es steht hiermit in guter Uebereinstimmung die Analyse des für obige Formel berechneten Platinsalzes.

Betreffs der Darstellung ist zu erwähnen, dass hohe Temperaturen möglichst zu vermeiden sind, und dass bei erneuten Darstellungen aus den Laugen, aus denen durch Natriumcarbonat die Hauptmenge des Alkaloids abgeschieden worden ist, noch beträchtliche Mengen gewonnen wurden, durch Fällen mit der jetzt verhältnissmässig billig im Handel zu beziehenden Phosphorwolframsäure. Das phosphorwolframsaure Aspidospermin wird, nachdem die Flüssigkeit abcolirt ist, noch feucht mit Barytlaug behandelt, überschüssiger Baryt mit Kohlensäure gefällt, und der bei mässiger Temperatur getrocknete Niederschlag in geeigneten Apparaten mit Alkohol extrahirt. Ein wiederholtes Behandeln des in verdünnter Schwefelsäure gelösten, unreinen Alkaloids mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff ist unter Umständen nöthig.

Was die Löslichkeit anbetrifft so löst sich:

1 Th. fein zerriebenes, krystallisirtes Aspidospermin in 6000 Th. Wasser von $14^{\circ} C$. Die Lösung besitzt einen noch deutlich bitteren Geschmack.

1 Th. in 48 Th. 99procentigem Alkohol von $14^{\circ} C$.

1 Th. in 106 Th. wasser- und alkoholfreiem Aether von $14^{\circ} C$.

Zur Erkennung und Unterscheidung dient vor Allem die in der vorhergehenden Mittheilung besprochene Reaction mit Ueberchlorsäure. Ferner ist bemerkenswerth die Reaction mit conc. Schwefelsäure und Bleisuperoxyd. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure und bringt einige Körnchen des Hyperoxyds hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in kirschroth über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung, die sich einige

Zeit erhält und die die grösste Aehnlichkeit mit der bekannten Strychninreaction zeigt. Es muss dahingestellt bleiben, ob dieselbe wirklich durch Strychnin oder ein ähnliches Alkaloid, welche das Aspidospermin längere Zeit begleiten, hervorgerufen wird. Jedenfalls aber hat man durch diese Reaction ein Mittel in der Hand, die Reinheit des Alkaloids zu constatiren. Wendet man Jodsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure an, so zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten. Kaliumbichromat, als Oxydationsmittel angewandt, bewirkt eine etwas andere Erscheinung. Bringt man zu dem mit Schwefelsäure verriebenen Alkaloid einen Tropfen der Lösung des Salzes, so zeigt sich eine braune Zone, die langsam in Olivengrün übergeht. Alle diese Reactionen haben mit denen der Strychnosbasen die grösste Aehnlichkeit. Lässt man auf in Wasser fein vertheiltes Aspidospermin Chlorgas wirken, so zeigen sich keinerlei Farbenercheinungen wie beim Chinin, dagegen wird dasselbe in eine weisse, flockenartige Masse verwandelt, die sich nicht mehr in Salzsäure löst.

Es erinnert dieses Verhalten wieder sehr an das schon von Pelletier beobachtete des Strychnins. Derselbe schlug Chlor als Reagens auf Strychnin vor. Der gleiche Körper wird auch erhalten, wenn man das Alkaloid mit conc. Chlorwasser einige Zeit in verschlossenen Gefässen im Dunklen stehen lässt.

Der gebildete chlorhaltige Körper fängt schon bei 145° C. an unter Bräunung sich zu zersetzen. Aehnlich dem Chlorwasser wirkt auch wässerige Bromlösung, dieselbe wird entfärbt, und das Alkaloid verwandelt sich in einen gelben, voluminösen Körper, der nach längerer Zeit weiss wird.

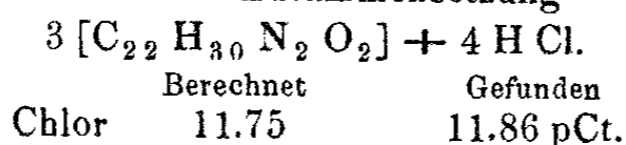
Was die Darstellung der Salze anbetrifft, so ist es mir bisher nicht gelungen, trotz mannigfach variirter Versuche, ein solches vollständig krystallinisch zu erhalten.

Schwefelsaures Aspidospermin wurde so dargestellt, dass zu schwefelsäurehaltigem Wasser ein Ueberschuss der Base gebracht wurde, die Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und zur Trockne gebracht. Bei einer gewissen Concentration zeigen sich büschelförmig vereinte Nadeln, die aber von der syrupösen Hauptmasse nicht getrennt werden können. Bei weiterem Eindampfen und Trocknen bei 125° C. erhält man das Sulfat als einen durchscheinenden, harten, harzartigen, zerreiblichen Körper, löslich in sehr wenig Wasser, fernerhin löslich in Alkohol. Die Analyse eines mehrfach gelösten, nach dem Filtriren wieder zur Trockne gebrachten Präparates ergab Zahlen, welche annähernd für das neutrale Salz $2[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2] + \text{H}_2\text{SO}_4$ passen.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	9.92	10.60 pCt.

Salzsaures Aspidospermin. Das Chlorid, welches durch Auflösen des Alkaloids in salzsäurehaltigem Wasser hergestellt wurde,

zeigt dem Sulfat ähnliche Eigenschaften. Aus der Chlorbestimmung ergibt sich ein Salz von der Zusammensetzung



Chromsaures Aspidospermin. Aus ziemlich verdünnten Lösungen der Base werden sowohl durch das gelbe wie rothe chromsaure Kalium gelbe Salze gefällt, die sich an der Luft unter Grünfärbung oxydiren.

Ueberchlorsaures Aspidospermin wird aus nicht zu verdünnten Lösungen mit wässriger Ueberchlorsäure erhalten.

Es fallen fernerhin aus salzsaurer Lösung:

Platinchlorid: einen gelbflockigen Niederschlag; kocht man diesen Niederschlag oder auch reines Aspidospermin mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, so färbt sich die Lösung tief violett.

Kaliumquecksilberjodid: gelbliche Flocken.

Rhodankalium: einen weissen, flockigen Niederschlag.

Jod in Jodkalium: braune Flocken.

Pikrinsäure: einen gelben Niederschlag.

Tannin: einen weissen Niederschlag.

Zu erwähnen ist fernerhin, dass wenn man zur salzsauren Lösung überschüssige Fehling'sche Lösung bringt und kocht, dieselbe reducirt wird. Die Rinde der *Aspidosperma Quebracho blanco* ist noch nicht im Handel zu beziehen, doch wäre es wünschenswerth, wenn seitens der Alkaloidfabrikanten die Darstellung des Alkaloids in die Hand genommen würde, da nach den Untersuchungen des Hrn. Fr. Penzoldt, die derselbe in der Berl. klinischen Wochenschrift 1879, No. 19 veröffentlicht: „wir in der Quebrachorinde ein Mittel besitzen, welches ohne störende Nebenwirkungen verschiedene Formen der Athemnoth in verschiedenen Krankheiten der Lunge und des Circulationsapparates auf Stunden vermindert oder beseitigt.“

Am Schlusse der ersten Mittheilung wies ich auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Aspidospermins mit den Basen der Chinin-Gruppe hin. Ob es den Strychnosbasen, mit denen es einzelne charakteristische Reactionen gemeinsam hat, zuzuzählen ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

395. S. Tanatar: Maleinsäure aus Bichloressigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Die Constitution der Fumarsäure wird allgemein durch die Formel $\text{COOH} \text{---} \text{CH} \text{===} \text{CH} \text{---} \text{COOH}$ ausgedrückt. Für diese Formel sprechen wie die von Kekulé ausgeführte Ueberführung derselben in die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, so auch die Entstehung der-

selben aus der (aus β -Bibrompropionsäure entstehenden) β -Bromacrylsäure durch Einwirkung von Cyankalium, wie Werigo und ich gefunden haben. Aus manchen Gründen kann man aber beide Reactionen nicht als endgültigen Beweis der oben beschriebenen Structur der Fumarsäure gelten lassen. Daher habe ich versucht, die Bichloressigsäure durch Eliminirung von 4 Chlor in Fumarsäure überzuführen, wobei sich die Reste der zwei Moleküle der Bichloressigsäure vereinigen sollen.

Zuerst kochte ich eine alkoholische Lösung von reinem, nach der Methode von Wallach bereiteten Bichloressigsäureäther mit dem sogenannten molekularen Silber. Bei der Temperatur des siedenden Alkohols bildet sich aber keine Spur von Silberchlorid, wenn man auch das Kochen mit aufsteigendem Kühler tagelang fortsetzt.

In der Hoffnung, dass Bijodessigsäureäther leichter Jod abgeben würde, setzte ich zu der Mischung noch eine berechnete Menge von Jodkalium hinzu, um die Ueberführung von Bichloressigsäureäther in die entsprechende Jodverbindung und die Eliminirung von Jod gleichzeitig vor sich gehen zu lassen, da sonst bei der Einwirkung von Jodkalium allein auf die alkoholische Lösung von Bichloressigäther nur eine sehr kleine Menge Bijodessigsäureäther sich bildet, und bald ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo dann weiter kein Umtausch zwischen Chlor und Jod vor sich geht. Die Reaction geht aber nicht in der erwünschten Richtung, es bildet sich viel Chlorsilber, aus dem siedenden Alkohol werden beim Erkalten grosse, weisse, gut ausgebildete Krystalle abgeschieden, die nichts anderes als die Doppelverbindung von Silber- und Kaliumjodid sind, und in der Lösung bleibt bichloressigsaurer Kali nebst kleinen Mengen von unzersetztem Aether zurück. Wahrscheinlich setzen sich Jodkalium und Silber zuerst in Jodsilber und Kaliumhydrat (oder Alkoholat) um, welches letzteres den Aether zersetzt.

Da es mir nicht gelang, beträchtliche Mengen von Bijodessigsäureäther darzustellen, so habe ich Bichloressigsäureäther mit molekularem Silber in zugeschmolzenen Röhren auf 220° C. (bei niedrigeren Temperaturen bemerkt man keine Reaction) erhitzt, wobei sich viel Chlorsilber bildet. Die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen Druck. Es kann also nicht eine durchgreifende Zersetzung des Aethers die Ursache der Bildung von Chlorsilber sein, da keine Gase sich bilden, und überhaupt keine Zersetzung zu bemerken ist.

Der leicht gelblich gefärbte Inhalt der Röhren wurde mit Alkohol gewaschen und filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Wasser eine schwere, ölarartige Flüssigkeit ausgeschieden, die grösstentheils aus unverändertem Bichloressigsäureäther nebst noch einem höher siedenden Aether besteht. Beim Fractioniren destillirt zuerst der Bichloressigsäureäther, dann steigt das Thermometer bis 210° C. und

im Kolben bleibt nur ein geringer, zum Theil verkohlter Absatz zurück. Wegen der zu geringen Menge konnte ich aus diesen höher siedenden Bestandtheilen keinen reinen Körper isoliren. Ich zersetzte diesen Aether mit heisser Barytlösung, wobei ein unlösliches Barytsalz niederfiel. Barytwasser wurde so lange zugesetzt, bis der Aether verschwand und die Lösung dauernd schwach alkalisch reagirte. Durch einige Tropfen Essigsäure wurde dann die Flüssigkeit angesäuert. Nach dem Erkalten vermehrte sich die Menge des abgetrennten Barytsalzes, das nach allen seinen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung sich als maleinsaurer Baryt erwies.

Aus dem Barytsalze wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether die freie Säure selbst erhalten und nach allen Eigenschaften als Maleinsäure constatirt.

Aus der Maleinsäure habe ich mittelst Calciumcarbonat maleinsauren Kalk und maleinsaures Ammoniak dargestellt. Die Lösung des Ammonsalzes fällt weder Bleilösungen noch Eisenchlorid, mit Silbernitrat giebt sie ein unlösliches Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft. Sogar die freie Säure giebt eine Fällung mit Silbernitrat.

Wenn man nach dem Abdestilliren von Bichloressigsäureäther die Destillation nicht weiter führt, und die im Kolben rückständige, gelbe Flüssigkeit wie oben mit Barythydrat zersetzt, so bekommt man ebenso nur Maleinsäure, die nur zuerst in das Kalksalz übergeführt, dann durch essigsauren Baryt gefällt werden muss, um rein erhalten zu werden.

Da bei diesem Verfahren das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei verhältnissmässig hoher Temperatur nöthig ist, wobei die Umwandlung von Fumarsäureäther in den (unbekannten) Maleinsäureäther sehr wahrscheinlich ist, so habe ich die Einwirkung von metallischem Natrium auf Bichloressigsäureäther versucht. Auf trockenen Bichloressigäther wirkt Natrium sehr heftig ein und zersetzt denselben vollständig. Weit ruhiger geht die Reaction in der ätherischen Lösung vor sich. Wenn man Bichloressigäther in ganz trockenem Aether löst und dann allmählig und in kleinen Stücken Natrium hineinbringt, so scheidet sich viel Chlornatrium aus und die Mischung bräunt sich, indem sich zugleich viel Harz bildet. Nachdem eine berechnete Menge Natrium hineingethan ist, filtrirt man die ätherische Lösung und destillirt sie. Zuerst geht der Aether, dann eine kleine Menge Essigäther über; das Thermometer steigt allmählig bis zum Siedepunkte des Bichloressigäthers und nach dem Uebergange desselben ebenso allmählig bis 220° C. Gleichgültig hierbei, ob man diesen höher siedenden Antheil destillirt oder nicht, man bekommt immer daraus auf die oben angegebene Weise Maleinsäure.

Der zwischen 100 — 120° C. siedende Antheil ist ein in Wasser mehr als in Bichloressigäther löslicher, ätherartiger Körper von an-

genehmem Geruch. Dieser ätherartige Körper löst sich langsam in lauwärmer Barytlösung. Wenn man die klare Lösung filtrirt, so trübt sie sich (ohne Zutritt von Luft) durch Ausscheiden von kohlen saurem Baryt; beim Erwärmen geseht die Flüssigkeit zu einem Brei infolge des Ausscheidens der grossen Menge kohlen sauren Baryts. Die Natur dieses Körpers konnte ich bis jetzt nicht aufklären.

Schliesslich führe ich die Resultate der Barytbestimmungen im maleinsauren Baryt, die mit Portionen verschiedener Bereitung gemacht sind, an.

- 1) 0.1590 g Barytsalz gaben 0.1393 g $\text{BaSO}_4 = 51.45$ pCt. Ba) berechnet
 2) 0.243 - - - - 0.2089 - - - = 50.79 - Ba (51.09 pCt.
 3) 0.276 - - - - 0.2015 - $\text{BaCO}_3 = 73.18$ - BaCO_3 und
 die Theorie erfordert 73.28 - BaCO_3 .

Fumarsaurer Baryt müsste 54.63 pCt. Ba enthalten, da maleinsaurer Baryt, bei 100^0 getrocknet, noch ein Molekül Wasser enthält, fumarsaurer Baryt aber wasserfrei ist.

Ich bin jetzt mit der Aufklärung und weiteren Erforschung dieser Reaction beschäftigt, um zu entscheiden, ob die Maleinsäure das normale Produkt dieser Reaction ist, oder die sich zuerst bildende Fumarsäure bei einer der Versuchsbedingungen sich in Maleinsäure umwandelt.

Universitätslaboratorium zu Odessa, 12./24. Juli 1879.

396. Hugo R. v. Perger: Amidoanthrachinon aus Anthrachinonmonosulfonsäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Die Nummer 12 dieser Berichte, welche am 28. Juli d. J. ausgegeben worden ist und mir gestern zukam, bringt Seite 1418 eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Bourcart betitelt: „Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäuren“.

Da ich im Vereine mit Hrn. E. Dittrich seit geraumer Zeit über denselben Gegenstand arbeite und mit Hrn. J. Fischer (Chemiker der ersten öst. Alizarinfabrik G. Pržibram u. Comp.) begonnen habe, die Einwirkung des Ammoniaks auf Anthracensulfonsäuren zu studiren, so sehe ich mich gezwungen, die von mir und Hrn. Dittrich bis heute gewonnenen Resultate über Einwirkung des Ammoniaks auf Anthrachinonmonosulfonsäure schon jetzt bekannt zu geben. Frühere Arbeiten über Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin ¹⁾ und über α -Diamidoanthrachinon ²⁾, speciell die von mir angeführte Reaction der Bildung von α -Diamidoanthrachinon aus Binitroanthrachinon ³⁾

¹⁾ Journ. für pract. Chemie [2] 15, 224 und 18, 126.

²⁾ Daselbst [2] 19. Heft 5.

³⁾ Daselbst [2] 19. Heft 5.

durch Ammoniak, liessen es möglich erscheinen, dass auch die Sulfonsäuren des Anthrachinons und Anthracens durch Ammoniak verändert werden, und dass in einem solchem Falle Produkte entstehen, deren Constitution einen neuen Einblick in die Beziehungen der Derivate des Anthrachinons zu einander gewähren kann.

Da die Anthrachinonmonosulfonsäure leicht zu beschaffen und rein zu erhalten ist, ihre Beziehungen zum Alizarin und α -Monoxyanthrachinon genau gekannt sind, so hielten Hr. Dittrich und ich es vor Allem nöthig, diese Sulfonsäure in ihrem Verhalten gegen Ammoniak eingehend zu studiren. Die vorläufigen Mittheilungen Hrn. Bourcart's über denselben Gegenstand stimmen mit unseren bisherigen Resultaten so wenig überein, dass wir um so leichter unsere Arbeit publiciren können ohne den Vorwurf fürchten zu müssen, als wollten wir Hrn. Bourcart's Mittheilungen zu den unseren machen.

Wir haben durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfonsäure oder des anthrachinonmonosulfonsauren Ammoniums mit Ammoniak gleich wie Hr. Bourcart einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten.

14 Röhren mit je 2 g Anthrachinonmonosulfonsäure und je 25 ccm Ammoniak (25 pCt. NH_3 enthaltend) 5 Stunden lang bei 190°C . erhitzt, gaben etwa 4 g der krystallisirten Substanz (Ausbeute 14.3 pCt. vom Rohstoff). Mit dem Ammonsalz haben wir Ausbeuten von 18 — 19 pCt. erhalten.

Die gewonnenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Um aus denselben ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, bedarf es oftmaligen Krystallisirens. Die schön rothen Krystalle lösen sich in kalter, noch leichter in heisser concentrirter Salzsäure; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine, grauweisse Kryställchen der salzsauren Verbindung, welche durch Wasser sogleich zersetzt wird.

Giesst man die salzsaure Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers, so scheiden sich prächtig orange bis mennigrothe Flocken aus, welche gesammelt, gewaschen und getrocknet im Kohlensäurestrom sublimirt, kleine, dem sublimirten Alizarin nicht unähnliche, rothe Nadeln gaben, deren Schmelzpunkt zu 291°C . gefunden wurde. Die Analyse des Produktes gab 76.36 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden schöne, rothe Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 294°C . (Kohlenstoffgehalt = 76.2 pCt.).

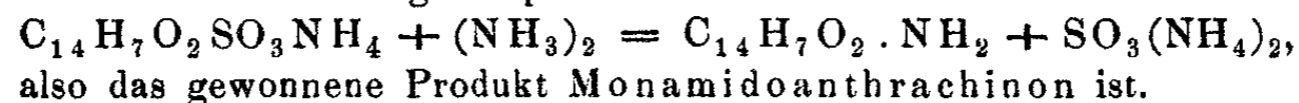
Eine andere Partie der Rohkrystalle wurde in Salzsäure gelöst, aus der Lösung, welche durch eine Asbestfilter vorher filtrirt worden war, wurde durch Wasser das Produkt gefällt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Schmelzpunkt 297°C .; die Analyse gab 75.94 pCt. Kohlenstoff. Der aus Benzol neuerdings krystallisirte Stoff gab:

Schmelzpunkt 298° C. und 75.57 pCt. Kohlenstoff. Durch fortgesetztes Krystallisiren gelang es uns endlich, ein Produkt zu erhalten, welches den Schmelzpunkt 302° C. besass und folgendes Resultat bei der Analyse ergab.

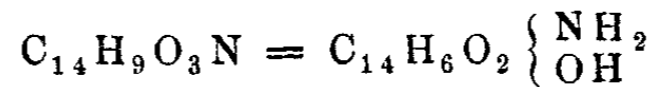
Aus 0.1271 g reiner Substanz erhalten 0.351 g CO₂ und 0.0496 g H₂O,
 - 0.1580 g - - - - - 0.4358 g CO₂ und 0.0602 g H₂O,
 - 0.1482 g Substanz, auf Stickstoff geprüft, wurden 0.141 g Platinsalmiak erhalten.

Aus 0.1320 g Substanz, auf Stickstoff geprüft, wurden 0.1261 g Platinsalmiak erhalten.

Diese Resultate führen zur Vermuthung, dass der bei Einwirkung des Ammoniakes auf Anthrachinonmonosulfonsäure sich abspielende Process der Gleichung entspricht:



Hr. Bourcart stellt für sein gleichfalls bei 301° C. schmelzendes, stickstoffhaltiges Produkt die Formel



auf, ohne analytische Daten zu geben.

Ergebniss der Analysen von	Berechnet für		Berechnet für Hrns. Bourcart's Resultat,	
	H. Dittrich und mir.	Amidoanthrachinon, C ₁₄ H ₉ O ₂ N = C ₁₄ H ₇ O ₂ NH ₂ ,		C ₁₄ H ₉ O ₃ N
C	75.31	75.22	75.337	70.292
H	4.33	4.24	4.036	3.765
N	5.97	5.99	6.280	5.857
O	—	—	14.350	20.086
			100.00	100.000.

Hrn. Bourcart's Ansicht über die Zusammensetzung des Körpers dürfte, vorausgesetzt, dass bei langem Erhitzen der Monosulfonsäure mit Ammoniak nicht andere Produkte sich bilden (Hr. Bourcart erhitzte 48 Stunden lang bei 180° C.), nicht zutreffend sein. Dafür spricht schon der Umstand, dass die vorliegende Verbindung in Alkalien unlöslich ist; ein in Alkalien unlösliches Amidoxyanthrachinon ist nicht gut vorstellbar, wenn man berücksichtigt, dass sowohl das von Hrns. C. Liebermann und H. Troschke dargestellte α -Amidoxyanthrachinon, als das von mir gefundene β -Amidoxyanthrachinon mit violettrother Farbe, das von mir und Hrns. Dittrich aus der Anthraflavinsäure bisher gewonnene Amidoderivat mit kirschrother Farbe in Alkalien löslich ist. Zu dem kommt noch das interessante Verhalten des Körpers gegen Stickstofftrioxyd, über welches Hr. Bourcart nur sehr flüchtige Andeutungen machte.

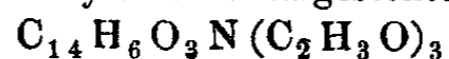
Leitet man in die alkoholische Lösung des Amidoderivates Salpétrigsäure ein, so scheiden sich braungelbe Flocken aus, und die

ursprünglich rothe Lösung wird ganz lichtgelb. Durch Filtriren trennt man die Fällung von der Flüssigkeit und bringt sie in Alkohol; beim Erhitzen derselben verändert sich die Farbe, es entsteht ein schön gelb gefärbter, stickstoffhaltiger Körper, welcher bei 238° C. schmilzt. Das Produkt, das Hr. Bourcart erhalten hat, schmilzt bei 240° C. und soll die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_3N(NO_2)$ haben. Bei fortgesetzter Einwirkung des Stickstofftrioxydes auf die alkoholische Lösung des Amides färbt sich die flockige Fällung immer lichter, kocht man diese mit Alkohol und fällt mit Wasser aus, so zeigt die getrocknete Masse den Schmelzpunkt 254 — 256° C., sie ist lichtgrau gefärbt, bei Destillation derselben erhält man unreines Anthrachinon (Schmelzpunkt 263° C.) und aus diesem lässt sich leicht durch Lösen in Eisessig, Kochen mit etwas Chromsäure, Fällern mit Wasser und Sublimation chem. reines Anthrachinon (Schmelzpunkt 273° C.) gewinnen.

Wenn die durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd erhaltene, gelbe Fällung statt mit Alkohol mit Wasser gekocht wird, so nimmt sie eine licht gelbe Farbe an, und Barytwasser löst dann den grössten Theil derselben mit rothrauner Farbe auf. Die Lösung giebt, mit Salzsäure versetzt, eine licht gelbe Fällung von reinem α -Monoxyanthrachinon, das leicht durch Schmelzen mit Alkalien in Alizarin übergeführt wird.

Ein derartiges Verhalten beim „Abbau“ macht unsere Ansicht über die Constitution des „stickstoffhaltigen Körpers“ wahrscheinlicher, als die des Hrn. Bourcart, welcher denselben als in Alkalien „unlösliches“ Amidoxyanthrachinon auffassen möchte.

Hr. Bourcart hat auch eine Acetylverbindung des Körpers dargestellt. Die für das Acetylderivat aufgestellte Formel

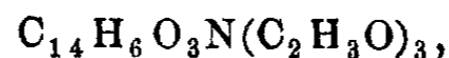


stimmt auch nicht mit unseren Resultaten, wohl aber der Schmelzpunkt 257° C., mit dem, welchen wir für die Acetylverbindung gefunden haben.

Durch Erhitzen des Amidoanthrachinons mit Essigsäureanhydrid erhält man leicht eine in Alkohol und Aether lösliche, gelb gefärbte Acetylverbindung; um dieselbe rein zu erhalten, bedarf es wiederholter Krystallisation. Wir fanden erst einen Kohlenstoffgehalt von 73.91 pCt., bei weiterer Reinigung gewannen wir ein Produkt mit 73.1 pCt. Kohlenstoff und durch fortgesetzte Krystallisation wurde eine Substanz erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab.

Aus 0.129 g Substanz wurden 0.334 g CO_2 und 0.0506 g H_2O , aus 0.708 g Substanz wurden 0.0835 g Platinsalmiak erhalten.

Der Formel, welche Hr. Bourcart für die Acetylverbindung aufgestellt hat



würden entsprechen:

Von H. Dittrich und mir gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$	H. Bourcart
C 72.72	72.452	65.753
H 4.358	4.151	4.109
N 4.849	5.283	3.835
O —	18.114	26.303
	<u>100.000</u>	<u>100.000</u>

Die von uns bisher gefundenen Zahlen sprechen für die Formel
 $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$,
für ein monacetylrtes Amidoanthrachinon.

Aus vorstehenden, kurzen Mittheilungen ist wohl genügend ersichtlich, dass uns die Reaction des Ammoniaks und der Anthrachinonsulfonsäuren längst bekannt ist, dass wir zu Resultaten gelangt sind, welche zum weiteren Studium der Wirkung des Ammoniaks auf Sulfonsäuren einladen, und es scheint daher begreiflich, dass wir nur ungern auf weiteres Arbeiten auf diesem Gebiete verzichten. Da Hr. Bourcart bereits Mittheilungen über die Wirkungen des Ammoniaks auf eine der beiden Anthrachinonbisulfonsäuren gemacht hat, so werden wir über diese Reaction, deren Resultate ebenfalls nicht ganz mit unseren vorläufigen Versuchen übereinstimmen, nicht weiter arbeiten, allein das Studium der Wirkung des Ammoniaks auf die Anthracensulfonsäuren und Alizarinsulfonsäuren glaube ich mir vorbehalten zu dürfen.

Zum Schlusse unserer Mittheilungen erlauben wir uns noch auf einen Umstand hinzuweisen, welcher die Hauptursache der Verzögerung unserer Publication bildete. Bekanntlich haben die HH. R. Böttger und Th. Petersen ein Mononitroanthrachinon durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anthrachinon dargestellt ¹⁾ und aus demselben durch Einwirkung von Schwefelammonium u. s. w. ein Amidoanthrachinon gewonnen, dessen Schmelzpunkt nach Angabe der beiden Chemiker bei 256° C. gelegen ist. Die Beschreibung, welche Hr. Böttger und Th. Petersen von diesem Amidoderivat gaben, passt mit Ausnahme des zu niederen Schmelzpunktes und der Unlöslichkeit des Amides in Salzsäure ganz auf das von mir und Hrn. Dittrich beschriebene α -Amidoanthrachinon. Es lag uns daher daran, das Amidoanthrachinon nach der Methode der HH. Böttger und Petersen darzustellen, allein unsere Versuche scheiterten schon bei Erzeugung des Mononitroanthrachinons. Sechsmal habe ich versucht, reines Mononitroanthrachinon zu gewinnen, als Produkt der Reaction wurde stets ein Gemenge von Anthrachinon, Binitroanthrachinon und einem Körper erhalten, welcher durch Essigäther leicht extrahirt wird und bei 165° C. zu schmelzen beginnt. Wurde das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

Reactionsprodukt gewaschen, getrocknet und sublimirt, so wurde der Schmelzpunkt, je nach Dauer der Wirkung der Salpetersäure (183° C., 200° C., 210° C.), sehr verschieden gefunden.

Hr. R. Böttger, an welchen ich mich in Folge dieser negativen Resultate um Aufschluss wendete, war so liebenswürdig, mir die Bereitung des Nitroproduktes mitzuthemen, allein es gelang mir auch dann nicht, Mononitroanthrachinon zu gewinnen. Ich muss es derzeit dahin gestellt sein lassen, was Ursache an den negativen Resultaten war, die uns leider nicht gestatteten, die Identität oder Verschiedenheit der beiden Amidoanthrachinone zu constatiren.

Brünn, 1. August 1879.

397. H. de la Motte: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure auf Zuckersäure.

(Eingegangen am 4. August.)

In diesen Berichten (XII, 1271) findet sich eine Arbeit von Charles John Bell: „Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen“ veröffentlicht, in der die Bildung derselben Chlormuconsäure aus Zuckersäure beschrieben wird, die zuerst Liès-Bodart¹⁾ aus Schleimsäure auf dieselbe Weise erhalten hatte.

Ich bemerke hierzu, dass ich schon vor einiger Zeit zu denselben Resultaten gelangt bin, die ich in einer Dissertation²⁾ niedergelegt habe, und die ich hier noch einmal kurz wiederzugeben mir erlaube.

Ich erhitzte vollkommen reines, zuckersaures Kali mit 6 Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Retorte allmählich, anfangs unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, bei späteren Versuchen ohne denselben über freiem Feuer, bis bei etwa 70—80° eine lebhaftere Einwirkung beider Körper stattfand, indem die flüssig gewordene Masse in's Sieden gerieth unter Entbindung grosser Mengen von Salzsäuregas. Nachdem die heftige Einwirkung etwas nachgelassen hatte, setzte ich vorsichtig Wasser hinzu, wobei sich am Boden eine weisse Masse absetzte, die ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus kochendem Wasser mit Hilfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisirte, und die sich beim Erkalten als lange, feine Nadeln wieder abschied.

Ein Verkohlen oder auch nur Schwärzung, wie Wichelhaus³⁾, habe ich bei der Reaction nicht bemerkt, selbst als das Thermometer in der Retorte auf 120° gestiegen war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ Untersuchungen über die Zuckersäure, Halle 1878.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 250.

Die Analyse der bei 100° getrockneten, chlorhaltigen Säure ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6H_4Cl_2O_4$	I.	II.	III.
C	34.12	33.92	34.04
H	1.89	2.25	2.06
Cl	33.65	33.51	33.30

Ausserdem habe ich aber constatirt, was merkwürdigerweise alle Forscher übersehen haben, dass die Chlormuconsäure, sowohl die aus Zuckersäure, als auch die aus Schleimsäure noch 2 Moleküle Krystallwasser enthält, wie folgende Wasserbestimmungen der lufttrocknen Substanz zeigen:

	aus Zuckersäure	aus Schleimsäure
I.	14.60	14.55
II.	14.75	14.54
III.	14.29	14.59.

Die Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$, verlangt 14.57 pCt. Wasser.

Auch durch andere vergleichende Untersuchungen noch habe ich mich von der Identität der aus Zuckersäure erhaltenen Chlormuconsäure mit der aus Schleimsäure überzeugt, so namentlich durch die völlige Uebereinstimmung ihrer Salze, so wie durch die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihr gleiches Verhalten bei der Sublimation etc. Durch nasirenden Wasserstoff dieselbe in Hydromuconsäure und diese schliesslich in Adipinsäure überzuführen, habe ich unterlassen, da ich doch nur zu denselben Resultaten gelangt sein würde, wie zuerst Bode¹⁾ und Wichelhaus²⁾ und späterhin Marquardt³⁾ und Limpricht⁴⁾.

Schliesslich versuchte ich noch auf eine andere Weise von der Zuckersäure zur Adipinsäure zu gelangen, nämlich durch directe Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure.

Da jodwasserstoffsäures und saures zuckersaures Kali entweder gar nicht oder nur unter totaler Zersetzung des letzteren auf einander einzuwirken scheinen, so versuchte ich es mit der Zuckersäure selbst. Ich erhitzte beide im zugeschmolzenen Rohre unter Zugabe von rothem Phosphor nach und nach auf 140 — 150°, kochte den Röhreninhalt nach dem Oeffnen mit kohlen-saurem Blei, filtrirte und schüttelte das Filtrat mit Aether aus, welcher beim Verdunsten die Adipinsäure in weissen, federartig gruppirten Krystallen hinterliess, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser der Elementaranalyse unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Diese Berichte II, 385.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 263.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$		Gefunden	
C	49.31	48.79	49.06
H	6.85	7.14	7.37
O	43.84	—	—

Diese beiden Analysen differiren zwar erheblich von einander, indem die erste $\frac{1}{2}$ pCt. Kohlenstoff, die andere ebenso viel Wasserstoff zu wenig finden liess, doch konnte ich wegen der äusserst geringen Ausbeute an Adipinsäure — der grösste Theil der Zuckersäure hatte eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, wie ich an dem Auftreten grosser Mengen Kohlensäure wahrnahm — nur so kleine Mengen zur Analyse verwenden, dass der Fehler wohl nur der Ausführung zuzuschreiben ist. Den Schmelzpunkt fand ich nach vielen Bestimmungen regelmässig bei $148-149^{\circ}$.

Auch die Krystallform, sowohl der Säure selbst, als auch ihrer Salze, sowie ihr Verhalten bei der Sublimation, stimmte mit dem der Adipinsäure völlig überein, so dass ich keinen Augenblick zweifle, dass ich die Adipinsäure mit allen ihren Eigenschaften unter Händen gehabt habe. Nebenbei entstanden noch einige andere Körper in geringer Menge, die ich aber nicht näher zu charakterisiren vermochte.

Durch diese Thatsachen ist nun zwar noch kein genügender Erklärungsgrund für die Isomerie der Zucker- und Schleimsäure gegeben, doch aber fügen sie unserer Kenntniss über beide wichtige Momente hinzu. Dass beide Säuren eine verschiedene Constitution haben werden, daran ist wohl nicht zu zweifeln, worin aber diese Verschiedenheit zu suchen ist, darüber können wir bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen.

Während Charles John Bell meint, die Isomerie beider sei in der Verschiedenheit der $[CH(OH)]_4$ -Gruppe zu suchen, glauben Chichester A. Bell und E. Lapper¹⁾, sie beruhe nur in der verschiedenen Stellung der Hydroxylgruppen, die Stellung der Kohlenstoffatome sei in beiden dieselbe.

Wie dem aber auch sei, sicheren Aufschluss hierüber können wir nur von späteren Untersuchungen erwarten.

Mit vorstehenden Untersuchungen habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Heintz schon im Jahre 1876 im Universitätslaborium zu Halle beschäftigt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1861 u. 1961.

398. S. Cannizzaro und G. Carnelutti: Ueber einige Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 4. August.)

Nachstehend geben wir in Kürze einige der Ergebnisse unseren Untersuchungen über das Santonin, indem wir uns vorbehalten, in einer späteren Abhandlung ausführlicher darüber zu berichten.

Wird Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, mit rothem Phosphor gemischt und mit einem Ueberschusse concentrirter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) längere Zeit hindurch im Sieden erhalten, so addiren sich an dasselbe zwei Wasserstoffatome und es entsteht eine energische, einbasische Säure, welche wir, da dieselbe ein Sauerstoffatom weniger enthält als die isomeren Santonsäuren, santonige Säure benannt haben.

Diese Säure krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei $178-179^{\circ}$, löst sich schon in der Kälte in den Lösungen der kohlensauren Alkalien und giebt wohlkrystallisirte Salze. Wird die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Bariumsantonits erwärmt, so scheidet sich ein Theil des Salzes, in wahrscheinlich wasserärmeren Zustande, krystallinisch ab.

Der Methyläther der santonigen Säure, nach den üblichen Methoden bereitet, schmilzt bei 82° , der entsprechende Aethyläther bei 117° .

Wird Aethylsantonit in ätherischer Lösung mit Natrium längere Zeit im Wassbade erwärmt, so scheidet sich allmählig eine weisse, krystallinische Natriumverbindung ab, welche, mit Wasser zusammengebracht, sich sofort zersetzt, indem der ursprüngliche Santonigsäure äther regenerirt wird und zugleich Natriumhydrat in Lösung geht; wird diese Natriumverbindung hingegen mit Aethyljodür behandelt, so bildet sich, indem sich Jodnatrium absetzt, ein krystallinisches, jedoch schwer zu reinigendes Aethylderivat. Wird dieses nun mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt werden kann. Man erhält so eine in äusserst zarten, langen Nadeln krystallisirende Säure, die bei 118° schmilzt, und deren Analyse zur Formel einer äthylsantonigen Säure führte. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dass in der santonigen Säure eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden sei, weitere Versuche, mit denen wir uns eben beschäftigen, werden diese Frage ausser Zweifel setzen.

Erhitzt man santonige Säure im Bleibade, so schmilzt dieselbe Anfangs, entwickelt später Wasserdämpfe und gesteht dann beim Erkalten zu einem spröden, unkrystallisirbaren Harze, wahrscheinlich einem Anhydride. Es löst sich weder in Aether, noch in Alkohol, und nur langsam beim Erwärmen in einer alkoholischen Kalilösung.

Aus letzterer Lösung scheidet Salzsäure einen Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren in kleinen Blättchen erhalten wird, die bei 155° schmelzen. Es ist dies ein Isomeres der santonigen, die isosantonige Säure, deren Aethyläther bei 125° schmilzt. Ein abweichendes Verhalten zeigt diese Säure auch in der Form ihres Aethyläthers. Wenn man dessen ätherische Lösung mit Natrium erwärmt, so bleibt dieselbe auch nach vielstündigem Erhitzen vollkommen intakt.

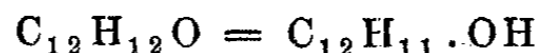
Wird nun die santonige Säure sowohl als die isosantonige, mit einem Ueberschuss von Barythydrat gemischt, in einem Metallbade über die Schmelztemperatur des Bleies in Glasröhren erhitzt, so schmilzt die Masse und es entwickelt sich gleichzeitig ein brennbares Gas. Der gelblich weisse Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgezogen, filtrirt und durch das Filtrat ein Kohlensäurestrom geleitet. Er scheidet sich gleichzeitig mit dem kohlen sauren Baryt eine phenolartige Substanz ab, welche durch siedenden Alkohol ausgezogen werden kann. Durch Versetzen dieser alkoholischen Lösung mit Wasser setzte sie sich in leichten Blättchen ab, die bei 135° schmelzen, jedoch schon bei 100° zu sublimiren beginnen. Dieser phenolartige Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, ferner in Kali-, Natron- und Barythydratlösungen, aus welchen ihn Kohlensäure wieder abscheidet. Aus sehr concentrirter Natronlauge kann seine Natriumverbindung in Krystallen erhalten werden.

Erwärmt man dieses Phenol in methylalkoholischer Natriumlösung mit Jodmethyl längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann nach dem Verjagen des Alkohols den Rückstand im Wasserdampfstrom, so geht im Destillate das Methylderivat dieses Phenols als öliger Körper über, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und nach dem Reinigen den Schmelzpunkt bei 68° zeigt.

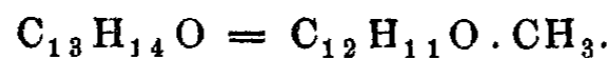
Das entsprechende Aethylderivat, auf ähnliche Weise bereitet, konnte jedoch auch selbst nicht durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden.

Das Acetylderivat, durch Erhitzen des Phenols mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat bereitet, schmilzt bei 78° und krystallisirt in weissen Blättchen.

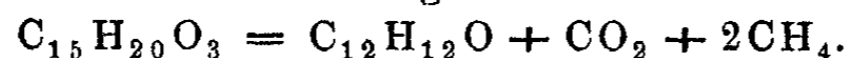
Die Analysen des Phenols und seines Methylderivats führen zu den Formeln:



und



Die Zersetzung der zwei isomeren, santonigen Säuren würde also nach folgendem Schema vor sich gehen:



Dieses Phenol hat die Zusammensetzung eines Naphtols, das von einem Aethyl- oder einem Dimethylnaphtalin sich ableiten würde. Wir sind eben beschäftigt, seine Zersetzungsprodukte zu studiren, um zu erfahren, in wie weit diese Vermuthung ihre Richtigkeit hat.

Rom, Istituto chimico im Juli 1879.

399. Pasch. Freda: Ueber die angebliche Digallussäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Hr. Hugo Schiff glaubte den Nachweis geliefert zu haben, dass die natürliche Gerbsäure hauptsächlich aus Digallussäure bestehe, und dass letztere künstlich auch mit allen Eigenschaften des natürlichen Tannins aus der Gallussäure mittelst Einwirkung des Phosphoroxchlorids oder der Arsensäure erhalten werden könne. Zum Behufe der Darstellung der Digallussäure befolgte ich genau die von Schiff als beste empfohlene Methode; ich erbitzte nämlich wässerige oder alkoholische Lösungen von Gallussäure, welche mit 10 pCt. Arsensäure versetzt waren und fällte dann daraus das Arsen durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff. Constant gelangte ich jedoch zu dem Resultate, dass (so viel ich auch die Menge der hinzugefügten Arsensäure als die übrigen Bedingungen variierte) wenn das Arsen vollständig niedergeschlagen war, die gelöst gebliebene Substanz keine gerbsäureähnlichen Eigenschaften mehr besass, d. h. sie gab weder mit Chinin- oder Cinchoninsalz- noch mit Leimlösungen Niederschläge; die gelöste Substanz war ganz einfach regenerirte Gallussäure.

So lange jedoch das Arsen nicht vollständig ausgeschieden ist, zeigt die in Lösung befindliche Substanz die Eigenschaften des Tannins: sie fällt nämlich sowohl Chininsalz- als Leimlösungen u. s. w.

Um die in dieser Substanz enthaltene Menge Arsen zu ermitteln, wurde eine concentrirte, wässerige Lösung derselben (die Analysen beziehen sich auf Produkte, welche sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung bereitet waren) mit Salzsäure gefällt, der amorphe Niederschlag durch Abgiessen gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Die Analysen ergaben:

Arsen	8.09	8.59 pCt.
Kohlenstoff	45.71	45.85 -
Wasserstoff	4.19	4.23 - .

Dieser arsenhaltige Körper schmilzt bei 125—130°¹⁾ und seine wässerige Lösung hat scheinbar die Eigenschaften der Gerbsäure.

¹⁾ Der Schmelzpunkt kann nicht durch successives Erwärmen bis auf die Schmelztemperatur bestimmt werden, da die Substanz sich hierbei röthet, zusammenbackt und nicht schmilzt.

Befreit man ihn jedoch vollständig vom Arsen, so verliert er diese Eigenschaften, indem Gallussäure zurückgebildet wird¹⁾.

Schiff ist nun neuerdings auf die Darstellung der Digallussäure mittelst Arsensäure zurückgekommen; er beschreibt hierbei einen Versuch, durch welchen Jedermann sich überzeugen kann, dass durch Arsensäure dargestellte Digallussäure sich nicht wie eine Gallussäureverbindung mit 8 pCt. Arsen verhalte. Hierzu stellte er sich das Chininsalz der Arsenverbindung (die er arsenhaltige Digallussäure nennt) dar, wäscht dasselbe aus, zerstört dann die Substanz mittelst Salpetersäure und bestimmt im Rückstande das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia. Er findet hierbei jedoch so minimale Spuren von Arsen, dass er es nicht der Mühe werth hält, dieselben quantitativ zu bestimmen. Bei genauer Wiederholung des Versuches fand ich jedoch darin 7.37 pCt. Arsen. Schiff versichert überdies noch, dass durch Lösen dieses Chininsalzes in Alkohol und Fällen desselben mit Wasser die angeführten Spuren von Arsen noch um ein Weiteres verringert werden können. Auch diesen Versuch wiederholte ich, fand aber in einer solchen wiedergefällten Chininverbindung 8.39 pCt. Arsen.

Schiff giebt ferner an, dass durch Behandlung der alkoholischen Lösung des arsenhaltigen Chininsalzes (er nennt es arsenhaltiges gerbsaures Chinin) mit Schwefelwasserstoff das ganze Arsen eliminirt werden könne und dass eine Substanz hinterbleibt, welche alle Eigenschaften des natürlichen Chinintannats besitzt.

Bei Wiederholung dieses Versuchs leitete ich in die alkoholische Lösung dieser arsenhaltigen Chininverbindung Schwefelwasserstoff, um das Arsen zu fällen. Obwohl ich nicht im Stande war, die letzten Spuren davon zu entfernen, wurde die Chininverbindung in Wasser suspendirt, etwas verdünnte Kalilauge hinzugefügt und auf circa 30° erwärmt, um die Lösung zu beschleunigen. Ich fällte nun mit verdünnter Salzsäure und filtrirte; das Filtrat gab mit Leimlösung keinen Niederschlag, auch nicht nach Hinzufügung von Salmiak, der, wie bekannt, diese Fällungen befördert. Als ich jedoch das gerbsaure Chinin aus natürlicher Gerbsäure und die noch arsenhaltige Chininverbindung einer ähnlichen Behandlung unterzog, konnte ich mit Leimlösung eine reichliche Fällung erhalten.

Vorstehende Versuche setzen es mir nun ausser Zweifel, dass der durch Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure entstehende Körper, welcher einige der Eigenschaften des natürlichen Tannins besitzt, nichts weiter ist als eine arsenhaltige Gallussäureverbindung, aus welcher man durch Entziehung des Arsens wieder die Gallussäure regeneriren kann.

¹⁾ Nähere Angaben hierüber finden sich Seite 363 im VIII. Bd. der Gazzetta chimica italiana.

Es kann hiernach die von Schiff als Digallussäure bezeichnete Substanz nicht erhalten werden.

Ich kann es hier nicht verschweigen, dass ein ähnlicher Zweifel mir auch bezüglich der mittelst Phosphoroxchlorid dargestellten Digallussäure gekommen ist, umsomehr als Schiff selbst gesteht, dieselbe noch niemals phosphorfrei in Händen gehabt zu haben. Statt sie mit wohlbestimmten Eigenschaften zu charakterisiren, vermuthet er nur deren Existenz und deren Identität mit dem natürlichen Tannin in Folge einiger indirecter Versuche. Hierüber kann ich jedoch nichts behaupten, da ich mich von der Richtigkeit der Untersuchungen Schiff's durch Wiederholung seiner Versuche weder überzeugt habe, noch es fernerhin zu thun gedenke.

Einen ausführlicheren Bericht über vorstehende Arbeiten werde ich in Kürze in der Gazzetta chimica veröffentlichen. Da die Resultate dieser Untersuchungen mir zur Genüge beweisend zu sein scheinen und Jedermann dieselben leicht wiederholen kann, so gedenke ich nicht wieder auf dieses Thema zurückzukommen.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1879.

400. Fr. Landolph: Ueber die Einwirkung des Fluorbors auf Aceton.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe bereits vor längerer Zeit dargethan, dass das Fluorbor auf organische Substanzen, die leicht Wasser verlieren, wasserentziehend einwirkt. Campher zum Beispiel wird wie durch Chlorzink in Cymol übergeführt. Gleichzeitig entstehen aber dabei noch andere, theils flüssige, theils gasförmige Kohlenwasserstoffe, deren Auftreten auf die Constitution des Camphers nicht unwichtige Schlüsse ziehen lassen. (Comptes rendus de l'academie des sciences de Paris du 2. Juillet 1877.)

Fluorbor kann übrigens auch so auf organische Substanzen einwirken, dass eine directe Spaltung dieser Körper in verschiedene Produkte stattfindet, ohne dass bei dieser Reaction eigentlich Wasser entzogen wurde. Ein solches findet statt bei der Einwirkung des Fluorbors auf Anethol, das geradeauf in zwei Verbindungen zerlegt wird, nämlich in Anisol und in einen der Formel $C_{11}H_{16}O$ entsprechenden Körper.

Auf gewisse Körperklassen, wie die Aldehyde und die Acetone, ist nun die Einwirkung des Fluorbors ganz anderer und eigenthümlicher Art, wie sogleich, was vorläufig das Aceton anbelangt, gezeigt werden soll.

Ich habe unlängst, (Comptes rendus, 10. Juin 1878) gestützt auf Versuche, die mit Acetaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methylnonylketon und Campher angestellt wurden, ein allgemeines Gesetz ausgesprochen, dahinlautend, dass die Aldehyde und die Acetone sich mit Fluorbor in bestimmten Gewichtsverhältnissen, und zwar Aequivalent für Aequivalent, vereinigen. Etwas ähnliches scheint mit den Amidn stattzufinden. Anilin z. B. vereinigt sich direct mit Fluorbor zu einer in kurzen, feinen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung. Ein Gleiches gilt für Brucin, nur dass hier auf ein Aequivalent Brucin zwei Aequivalente Fluorbor kommen. Ich vermute, dass sämtliche Amide sich in dieser Beziehung ähnlich verhalten werden, und dass weiter, wie mir scheint, jeder Amidogruppe ein Molekül Fluorbor entsprechen müsse. Dies zu entscheiden hängt natürlich von künftigen Untersuchungen ab.

Vorliegende Mittheilung hat vorläufig zum Zweck die durch Einwirkung des Fluorbors auf Aceton entstehenden Produkte etwas näher zu beschreiben, und es sollte mir im höchsten Grade angenehm sein, diese Verbindungen später genauer studiren zu können um ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen.

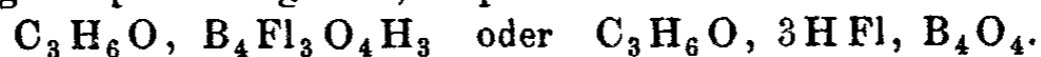
Das zu diesem Versuche verwandte Aceton war chemisch rein. Das Fluorbor wurde auf gewöhnliche Weise durch Erhitzen eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt. Die Absorption des Gases durch Aceton ist ausserordentlich heftig und mit der Absorption von Ammoniak aber von Chlorwasserstoffsäure durch Wasser zu vergleichen. Es findet dabei eine nicht unbedeutende Temperaturerhöhung statt. Als Endprodukt resultirt eine schwere, dunkel gefärbte und etwas schwer flüssige Verbindung, die jedoch nicht unzeretzt flüchtig ist. Bei der ersten Destillation nämlich entweichen Ströme weisser, sauer reagirender Dämpfe von Fluorbor dem wahrscheinlich Fluorwasserstoffsäure beigemengt ist. Das auf diese Weise erhaltene Destillat siedet von 120—160° und stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar. Gleichzeitig bilden sich dabei noch in geringer Menge Kohlenwasserstoffe, die in Folge ihres geringen specifischen Gewichtes leicht mittelst eines Scheidetrichters von dem Hauptprodukte getrennt werden können. Von 160—200° geht sehr wenig über und der Retortenrückstand besteht nun aus einer schwarzen, schwer flüssigen Masse, die erst bedeutend über 200° siedet und die ich auch, indem kein constanter Siedepunkt vorlag, keinem weiteren Studium unterzogen habe.

Das durch die erste Destillation des Fluorboracetons entstehende und zwischen 120 und 160° siedende Produkt, getrennt von den Kohlenwasserstoffen, wurde nun am Rückflusskühler so lange zum Sieden erhitzt, als noch eine merkliche Entwicklung der bereits er-

wähnten, weissen Nebel stattfand, und hierauf fractionirt. Auf diese Weise gelang es mir leicht, folgende Verbindungen zu isoliren:

I. α -Fluorborsäureaceton.

Dieser Körper, eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit darstellend, siedet zwischen 120 und 122° und kann nicht in einem Kältegemisch zur Krystallisation gebracht werden. Seine Zusammensetzung entspricht folgender, empirischer Formel:



Die Resultate der Analyse sind folgende:

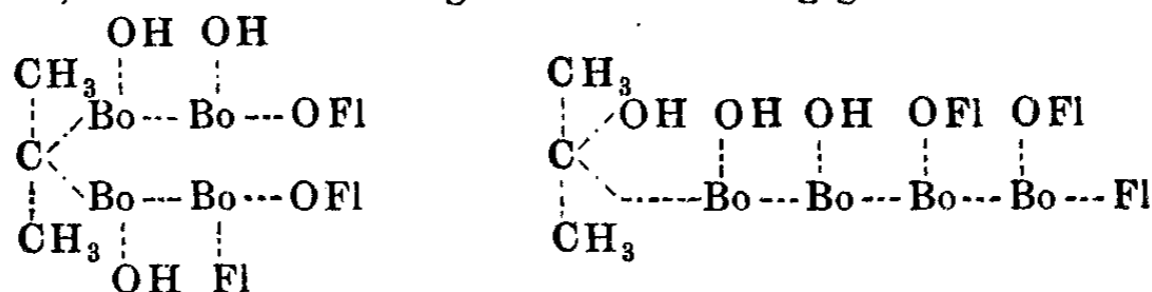
	Gefunden		Berechnet
C	16.88	16.79	15.93
H	4.01	4.02	3.98
Fl	25.3	—	25.22
Bo	20.15	—	19.47.

Man sieht, dass der Kohlenstoff etwas zu hoch ist. Dies ist jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass dem Körper eine geringe Menge des ursprünglichen Produktes beigemischt bleibt, das jedenfalls bedeutend reicher an Kohlenstoff ist.

Bei der Verbrennung dieses Körpers mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome findet beim Beginn des Erhitzen eine heftige Explosion statt. Die Substanz brennt momentan mit prachtvoll grünem Lichte, das blitzähnlich die Röhre durchzieht. Dabei wird das flüssige Fluorborsäureaceton durch Oxydation in eine feste, weisse Verbindung verwandelt, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt und ruhig verbrennt.

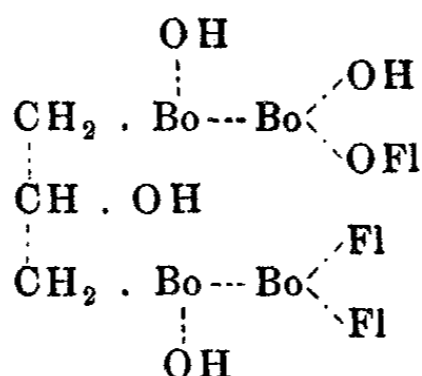
Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so kann darüber vor der Hand nichts Bestimmtes mitgetheilt werden. Es kann derselbe vielleicht als eine ätherartige Verbindung einer bestimmten Fluorwasserstoffborsäure aufgefasst werden. Vielleicht aber auch haben wir es hier mit einer neuen eigenthümlichen Klasse von organischen Verbindungen zu thun, was mir wahrscheinlicher scheint.

Ich erlaube mir, vermuthungsweise hier einige Formeln mitzutheilen, die vielleicht nicht ganz aus der Luft gegriffen sind.



Es wäre dies für den Fall denkbar, wo der Angriff der in das Acetonmolekül eintretenden Elemente in der Carboxylgruppe stattfinden würde, was, wie ich glaube, der Wahrheit am nächsten liegt.

Folgende Formel würde für den Fall aufgestellt werden können, wo der Angriff in den beiden Methylgruppen sich zeigen würde.



Dabei kann man nach Belieben die Gruppen OH, OFI, FI mit einander vertauschen; ich ziehe jedoch vor, das Fluor an das Ende der Kette der Boratome zu versetzen, indem der sogleich zu beschreibende Körper kein Fluor, wohl aber noch Bor und Sauerstoff enthält.

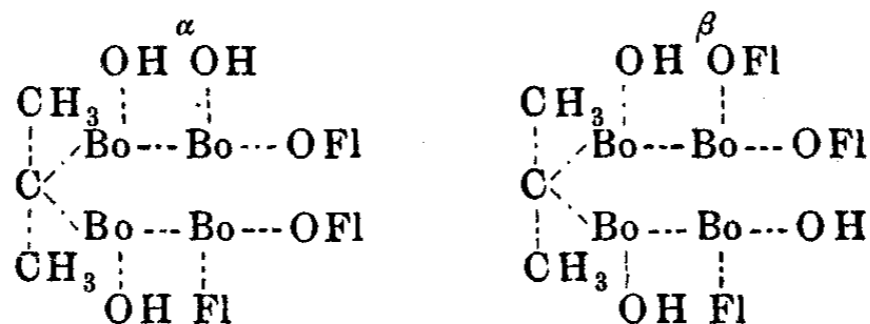
II. β -Fluorborsäureacetone.

Diese Verbindung, die sich ungefähr zu gleichen Theilen mit der vorigen bildet, ist mit α -Fluorborsäureacetone isomer. Sie krystallisirt sehr leicht in kleinen, glänzenden, weissen Schuppen, siedet bei $90-92^\circ$ und schmilzt bei 36° . Ihre Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{B}_4\text{Fl}_3\text{O}_4\text{H}_3$.

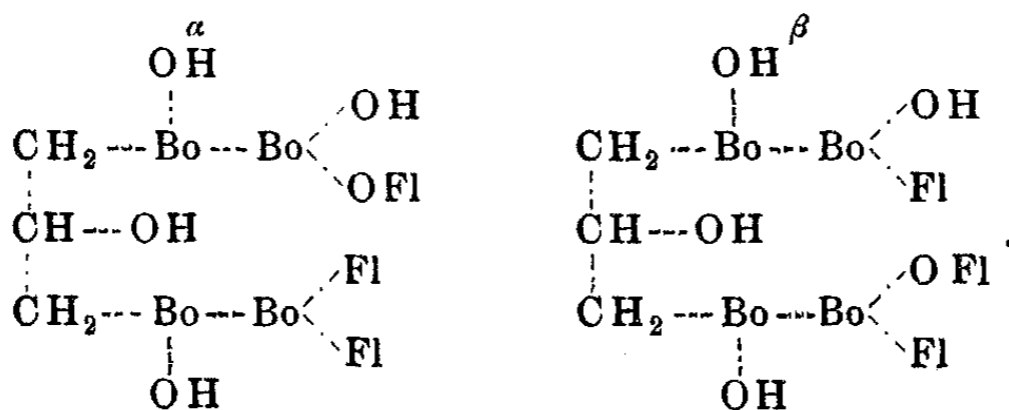
Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Gefunden			Berechnet
C	15.61	15.85	15.61	15.93
H	4.05	3.99	3.92	3.98
Fl	25.58	—	—	25.22
Bo	20.23	—	—	19.47.

Nimmt man eine der bereits gegebenen Formeln, so sieht man, dass in der That zwei isomere Körper sehr leicht denkbar sind, man hat entweder:



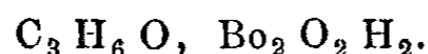
oder aber:



Es ist natürlich leicht, noch eine Menge anderer derartiger Formeln aufzustellen.

III. Borsäureacetone.

Diese Verbindung ist eine sehr flüchtige, leicht bewegliche, klare Flüssigkeit und hat einen bei 50° liegenden Siedepunkt. Aehnlich wie α -Fluorborsäureacetone kann dieselbe nicht durch ein Kältegemisch zum Erstarren gebracht werden. Dieser Umstand ist es, der mir erlaubte, die drei ausgeschiedenen, bei der gleichen Reaction sich bildenden Produkte zu isoliren und fast ganz rein zu erhalten. Die Zusammensetzung dieses Borsäureacetons wird durch folgende Formel gegeben:

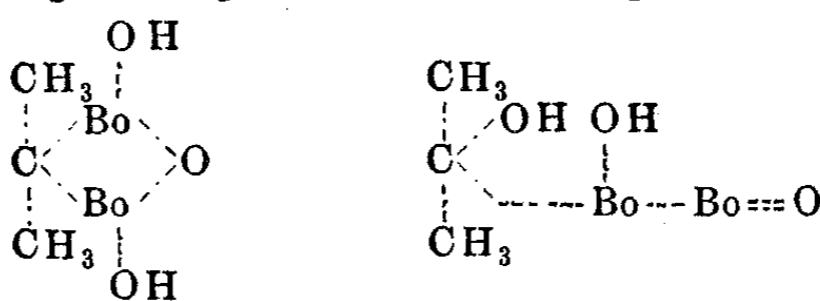


Die Analyse ergab:

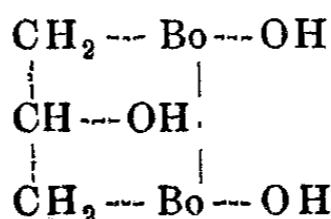
	Gefunden		Berechnet
C	32.25	32.24	31.58
H	7.56	7.02	7.02
Bo	18.79	—	19.30.

Ich habe gleichzeitig in dieser Verbindung ein wenig Fluor nachgewiesen. Es rührt dies ohne Zweifel von Spuren der bereits beschriebenen Körper her, die dem Borsäureacetone noch beigemischt waren.

Dieser Körper scheint mir das Endglied sämmtlicher, durch längeres Erhitzen aus dem ursprünglichen Produkte resultirender Verbindungen zu sein. Ich glaube nämlich mit Bestimmtheit mittheilen zu können, dass durch lange fortgesetztes Erhitzen am Rückflusskühler α - und β -Fluorborsäureacetone sich unter Abspaltung von $\text{B}_2\text{O}_2\text{Fl}_3\text{H}$ in Borsäureacetone verwandeln. Seine Constitutionformel, der obigen nachgebildet, wäre nun folgende: entweder



oder:



Alle diese Verbindungen haben nun folgende Eigenschaften gemein:

In Berührung mit feuchter Luft stossen sie dicke, weisse Nebel aus; sie brennen mit stark grün gefärbter Flamme; von Wasser wer-

den sie sofort zersetzt unter Abscheidung von Borsäure und unter Bildung flüchtiger und angenehm riechender Zersetzungsprodukte; ein Strom trockenen Sauerstoffgases bildet in der Hitze bestimmte Oxydationsprodukte. Ausserdem muss noch erwähnt werden, dass Natrium bei etwas erhöhter Temperatur sehr energisch auf α - und β -Fluorborsäureaceton einwirkt, wobei sich gasförmige, an der Luft stark rauchende Zersetzungsprodukte und Fluornatrium bilden.

Es ist nun jedenfalls von grosser Wichtigkeit, sämtliche Reactionen einem eingehenden Studium zu unterwerfen, was, insofern die Verhältnisse es mir erlauben werden, ich auch zu unternehmen gedenke.

IV. Kohlenwasserstoffe.

Die beiden auftretenden Kohlenwasserstoffe müssen jedenfalls der wasserentziehenden Einwirkung des Fluorbor auf Aceton zugeschrieben werden, nur muss man bemerken, dass diese Kohlenwasserstoffe wasserstoffreicher sind als wie z. B. die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aceton sich bildenden, indem nach den Resultaten der vorliegenden Analysen nicht etwa Mesitylen etc., wie dies zu erwarten war, sondern wie mir scheint C_9H_{14} und C_9H_{18} sich bildeten.

Die Hauptmenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe siedet von $162-165^\circ$. Dies stimmt nun freilich genau mit dem Siedepunkt des Mesitylens überein, allein die Analyse führt zu der bereits erwähnten Formel C_9H_{14} . Man hat nämlich:

	Gefunden		Berechnet für C_9H_{14}	
C	88.36	88.14	90	88.53
H	11.56	11.08	10	11.47.

Der zweite, aber in untergeordneter Menge auftretende Kohlenwasserstoff, siedet bei ungefähr 130° und stimmt mit der Formel C_9H_{18} .

Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Gefunden		Berechnet für C_9H_{18}	
C	85.50	84.78	85.71	
H	14.00	14.11	14.30.	

Entscheidend für diese Formeln wären natürlich nur die Dampfdichtebestimmungen. Das genauere Studium dieser Kohlenwasserstoffe muss auf später verschoben werden.

Genf, den 31. Juli 1879.

401. Fr. Landolph: Ueber zwei neue Fluorwasserstoffborsäuren und über Fluorborsäureäthylen.

(Eingegangen am 5. August.)

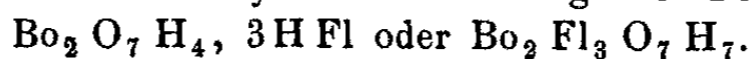
Ich habe bereits früher gezeigt, dass das Fluorbor mit Aethylen eine eigenthümliche Verbindung erzeugt, und darauf gestützt die Vermuthung ausgesprochen, dass die übrigen, derselben Reihe zugehöri-

gen Kohlenwasserstoffe unter ähnlichen Verhältnissen ähnliche Verbindungen bilden würden. In dieser Absicht leitete ich auch durch flüssiges Amylen einen Strom von Fluorborgas, ohne jedoch das gewünschte Resultat zu erhalten. Statt Fluorborsäureamylen erhielt ich eine neue Fluorwasserstoffborsäure, oder kurz Fluorborsäure. Dieses negative Resultat ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass statt mit gasförmigem Amylen und unter der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes bei etwas erhöhter Temperatur mit flüssigem Amylen experimentirt wurde.

1) Fluorwasserstoffborsäure.

Diese Säure bildet sich in geringer Menge im ersten Momente der Einwirkung von Fluorbor auf flüssiges Amylen. Letzteres erleidet dabei eine sofortige Polymerisation, und dies sowie der Mangel an Sauerstoff ist wohl der Grund, warum keine weitere Einwirkung mehr stattfinden kann. Der Sauerstoff rührt wohl größtentheils von der Luft, vielleicht theilweise auch von etwas Feuchtigkeit her. Das ursprüngliche Produkt der Einwirkung des Fluorbors auf Amylen stellt eine dunkle, schwere, syrupartige Flüssigkeit dar. Bei der Destillation entweichen große Mengen dicker, weisser Nebel unter Bildung einer klaren, gelben und bei 160° siedenden Flüssigkeit, die bei einer zweiten Destillation sich weiter nicht mehr merklich verändert. Wir haben es somit hier jedenfalls mit einer bestimmten, wenn auch, wie mir scheinen will, doch wenig beständigen Verbindung zu thun. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich sogleich unter Abscheidung von Borsäure und unter wahrscheinlicher Bildung von Borfluorwasserstoffsäure.

Die Resultate der Analyse führen zu folgender Formel:



Man hat nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Fl	28.48	28.7
Bo	10.78	11.11
H	3.95	3.5.

2) Fluorwasserstoffborsäure.

Diese Verbindung bildet sich als Nebenprodukt bei der Einwirkung des Fluorbors in der Hitze auf Anethol. Sie stellt eine schwere, wasserhelle Flüssigkeit dar, die bei ungefähr 130° siedet. An der Luft raucht sie ebenfalls stark und in Berührung mit Wasser zersetzt sie sich ganz ähnlich der obigen Säure. Die Resultate der Analyse stimmen mit der Formel: $\text{Bo}_2 \text{O}_9 \text{H}_4, 2 \text{H Fl}$.

* Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

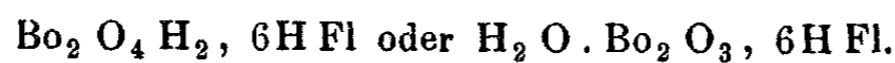
	Gefunden	Berechnet
Bo	10.7	10.47
Fl	17.97	18.1
H	2.95	2.86.

Dampfdichte:

Gefunden	Berechnet für	
4.72	$\text{Bo}_2 \text{O}_9 \text{H}_4, 2 \text{HFl};$	$\text{BoO}_5 \text{H}_3 \text{Fl}$
	7.25	3.9.

Man sieht, dass die Dampfdichte durchaus nicht mit der festgestellten Formel, auch nicht mit ungefähr der Hälfte derselben, übereinstimmt. Dies hat jedenfalls seinen Grund in der bei der Siedetemperatur dieses Körpers mehr oder weniger vollständig stattfindenden Dissociation in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure, oder vielmehr in eine gewisse Fluorwasserstoffborsäure und in ein Molekül Fluorwasserstoffsäure. Uebrigens darf nicht vergessen werden, dass das Glas angegriffen wird, was diese Ansicht nur bekräftigen kann. Es muss somit diese Säure, wie wahrscheinlich auch die vorhergehende und die folgende, mehr als Additionsprodukt als wie eine eigentliche chemische Verbindung angesehen werden.

3) Eine bereits bekannte Fluorwasserstoffborsäure ist im Gmelin-Kraut im ersten Bande auf S. 437 beschrieben. Es hat dieselbe folgende Formel:



Man erhält dieselbe durch Sättigen von Wasser mit Fluorwasserstoffsäure und durch nachherige Destillation. Der Siedepunkt ist nicht angegeben, es heisst nur, dass sie sich erst weit über 100° unzersetzt destilliren lässt.

Wir haben somit gegenwärtig drei Fluorwasserstoffborsäuren, und es wäre erwünscht, einige gut charakterisirte Salze dieser Verbindungen darzustellen, was jedenfalls keine Schwierigkeiten haben wird.

Ich vermüthe, dass jede dieser drei Fluorwasserstoffborsäuren einer bestimmten Borsäure entsprechen wird. Dabei würden die beiden von mir gefundenen Säuren derselben Reihe angehören, die übrigens noch durch zwei Glieder vermehrt werden müsste, während die dritte Säure einer anderen Reihe sich zutheilen liesse.

Man hätte etwa Folgendes sich zu denken:

$\text{Bo}_2 \text{O}_5 \text{H}_4, 4 \text{HFl}$	entsprechend	$(\text{BoO}_3 \text{H}_3)_2 - \text{H}_2 \text{O}$
$\text{Bo}_2 \text{O}_7 \text{H}_4, 3 \text{HFl}$	-	$(\text{BoO}_4 \text{H}_3)_2 - \text{H}_2 \text{O}$
$\text{Bo}_2 \text{O}_9 \text{H}_4, 2 \text{HFl}$	-	$(\text{BoO}_5 \text{H}_3)_2 - \text{H}_2 \text{O}$
$\text{Bo}_2 \text{O}_{11} \text{H}_4, \text{HFl}$	-	$(\text{BoO}_6 \text{H}_3)_2 - \text{H}_2 \text{O},$

während $\text{Bo}_2 \text{O}_4 \text{H}_2, 6 \text{HFl}$ der Borsäure $(\text{BoO}_3 \text{H}_3)_2 - 2 \text{H}_2 \text{O}$ entsprechen würde.

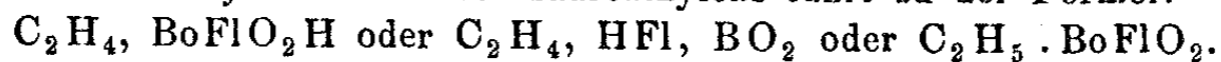
Diese Formeln werden natürlich nur für den Fall auf Gültigkeit Anspruch machen können, wenn das Fluor in Form von Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung vorhanden und somit nicht an Bor gebunden ist.

4) Fluorborsäureäthylen.

Diese Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Fluorborgas auf Aethylen bei einer Temperatur von 25—30° und unter der direkten Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das Fluorborsäureäthylen ist eine klare, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Es brennt mit schön grün gefärbter Flamme, siedet bei 124—125°, und hat bei 23° ein spezifisches Gewicht von = 1.0478. Mit Wasser in Berührung, findet eine sofortige Zersetzung unter Abscheidung von Borsäure statt; gleichzeitig bildet sich ein sehr flüchtiger (Siedetemperatur ungefähr zwischen 10 und 15°) und höchst angenehm riechender Körper, der, angezündet, nicht mehr mit grüner Flamme brennt, und somit ganz borfrei ist. Ich vermute, dass wir es hier mit Fluoräthyl zu thun haben.

Die Analyse des Fluorborsäureäthylens führt zu der Formel:



Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Gefunden	Berechnet
C	26.74	26.37
H	5.75	5.50
Fl	20.55	20.87
Bo	12.71	12.08.

Dampfdichte:

	Gefunden	Berechnet
	2.55	3.14.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist so beschaffen, dass der Atomigkeit der Elemente eigenthümlicher Weise nicht Genüge geleistet wird. Woran das liegt, weiss ich nicht. Ich habe allen Grund die Analyse als zuverlässig zu betrachten, und ich enthalte mich deshalb auch jeder weiteren Muthmassung.

Man sieht, dass auch hier, sowie bei den Fluorborsäureacetonen, mit einem Atom Fluor ein Atom Wasserstoff in das Molekül des neu gebildeten Körpers eintritt. Vielleicht erstreckt sich diese Regelmässigkeit auch auf andere, ähnliche, derartige Verbindungen, was in diesem Falle beachtenswerth wäre.

402. Fr. Landolph: Zur Analyse organischer fluor- und borhaltiger Verbindungen.

(Eingegangen am 5. August.)

Wird eine organische Substanz, die neben Fluor noch Bor enthält, unter den gewöhnlichen Bedingungen mit Kupferoxyd verbrannt, so geht der grösste Theil der sich bildenden Borsäure in den zur Aufsammlung des Wassers bestimmten Apparat über. Ein Theil dieser Säure wird sogar, wie mir scheint, bis in die Kalilauge übergeführt.

Will man somit derartige Verbindungen verbrennen, so ist es natürlich unerlässlich eine Substanz anzuwenden, die den Gesamtbetrag der Borsäure vollständig zurückhält. Am besten eignet sich nun zu diesem Zwecke das geschmolzene und gepulverte chromsaure Bleioxyd, welches man dem Kupferoxyd auf eine Länge von einigen Centimetern vorlegt. Es darf dabei die vorderste Schicht des chromsauren Bleioxyds nur mässig erhitzt werden, andernfalls würde gleichwohl ein geringer Theil der Borsäure sich verflüchtigen, und zwar um so mehr je höher die Temperatur steigt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man ganz genaue Resultate.

Was die Bestimmungsmethode für Bor und für Fluor in den bis dahin von mir analysirten Verbindungen betrifft, so beruht dieselbe auf der Zersetzung, welche diese Körper in Berührung mit einer Lösung von Chlorcalcium in Wasser erleiden. Es wird nämlich bei dieser Reaction das Fluor vollständig als Fluorcalcium abgeschieden, während die Borsäure in Lösung bleibt, und nachher als borsaure Magnesia bestimmt werden kann. Ich habe dabei wie folgt gearbeitet: Die Substanz wird in kleine Röhrchen eingefüllt, die auf beiden Seiten ausgezogen sind. Das eine der ausgezogenen Enden wird abgeschnitten und das Röhrchen sogleich bis auf den Boden einer etwas weiten Probirröhre, die mit einer Chlorcalciumlösung gefüllt ist, eingetaucht. Beim nachherigen, vorsichtigen Erhitzen mischt sich die zu analysirende Substanz allmählig mit der wässerigen Lösung des Salzes und wird in der bereits angegebenen Weise zerlegt. Man giesst hierauf die Flüssigkeit, nachdem das Röhrchen gehörig mit Wasser ausgespült worden ist, in eine Porcellanschale, verdünnt mit destillirtem Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und erhitzt einige Zeit zum Sieden, um sicher zu sein, dass die Zersetzung vollständig ist. Man filtrirt vom unlöslichen Fluorcalcium ab und wäscht mit Wasser aus, bis salpetersaures Silberoxyd keine Trübung mehr hervorbringt. Um den während des Erhitzens in geringer Menge sich bildenden kohlensauren Kalk zu entfernen, kann man dem Waschwasser etwas Essigsäure oder etwas Salpetersäure zusetzen. Das Fluorcalcium wird hierauf getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhält so das Gewicht des Fluors mit grosser Genauigkeit.

Die von dem Fluorcalcium abfiltrirte Flüssigkeit, vereinigt mit dem Waschwasser, wird jetzt mit kohlensaurem Ammoniak und etwas oxalsaurem Ammoniak versetzt, um den Kalk vollständig auszufällen. Man filtrirt nach einiger Zeit und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, um sicher zu sein, dass sämtliche Borsäure in Lösung übergeht. Man giebt nun zu der wässerigen Lösung eine hinreichende Menge von Chlormagnesium, dem etwas Salmiak und Ammoniak beigemischt ist, um die Borsäure in borsaure Magnesia überzuführen. Die Menge der Magnesia richtet sich nach der Menge der Borsäure

und muss mindestens das Vierfache der letzteren betragen, wie dies übrigens Marignac schon vor längerer Zeit dargethan hat. Man dampft jetzt das Ganze in einer Platinschale zur Trockne ein und erhitzt längere Zeit heftig zum Glühen, um erstens die Ammoniaksalze zu entfernen und um zweitens die lösliche borsaure Magnesia überzuführen. Der Rückstand, bestehend aus borsaurer Magnesia, Magnesia und Chlormagnesium, wird fein gepulvert auf ein Filter geworfen und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis durch salpetersaures Silberoxyd keine Trübung mehr erfolgt und somit das Chlormagnesium entfernt ist. Ein geringer Theil der geglühten borsauren Magnesia geht jedoch bei dieser Behandlung wieder in Lösung über; es muss somit das Waschwasser auf's Neue zur Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und ausgewaschen werden. Man kann die gleiche Operation vorsichtshalber ein drittes Mal wiederholen; allein ich finde, dass zwei derartige Behandlungen ganz gute Resultate geben.

Die auf diese Weise erhaltenen Filtrirrückstände werden nun getrocknet, zusammen mit der Filterasche in einen Porcellantiegel gebracht, geglüht und gewogen. Man löst hierauf das Gemenge von borsaurer Magnesia und Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, und bestimmt das Gewicht des immer in geringer Menge auf dem Filter zurückbleibenden Platins. Man versetzt nun die chlorwasserstoffsäure Lösung mit Salmiak bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Die Gewichts-differenz giebt die Menge der Borsäure. Die Resultate sind ganz zuverlässig.

403. C. Liebermann und A. Lange: Ueber die Formeln der Sulphydantoine.

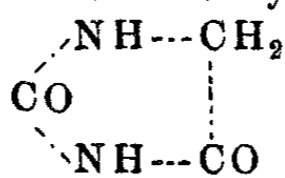
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Vor Kurzem hat der Eine¹⁾ von uns in diesen Berichten das Diphenylsulfohydantoin und einige Umwandlungsprodukte desselben beschrieben. Wir kommen schon heute auf diesen Gegenstand zurück, weil die weitere Untersuchung Ergebnisse geliefert hat, welche auf die Constitution der Sulfohydantoine ein neues Licht werfen; dann aber auch, weil in dem uns eben zugehenden neuesten Heft der „Berichte“ Herr Andreasch²⁾ eine von ihm bewerkstelligte Spaltung des eigentlichen Sulphydantoins mittheilt, welche wir auf Grund unserer neugewonnenen Anschauungen gerade vorherzusagen im Begriff waren, ohne dass indess Herr Andreasch zu denselben Schlussfolgerungen, wie wir, gelangt wäre.

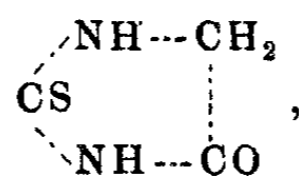
¹⁾ Lange, diese Berichte XII, 595.

²⁾ Ebendasselbst XII, 1385.

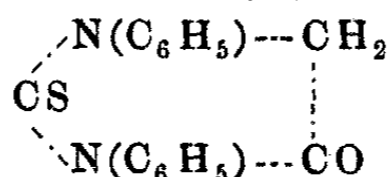
In der oben erwähnten Notiz des Einen von uns war wegen der den übrigen bekannten Sulphydantoinen analogen Entstehungsweise des Diphenylsulphydantoin, sowie wegen der ziemlich allgemein angenommenen Constitutionsformeln des Hydantoin:



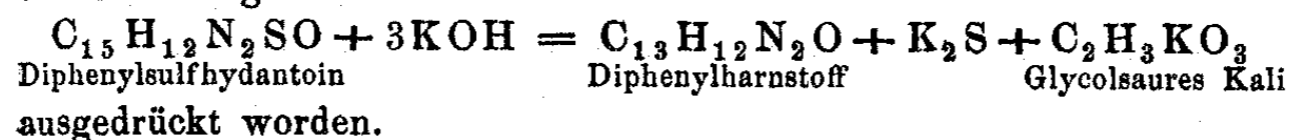
und Sulphydantoin:



dem Diphenylsulfohydantoin die Formel:

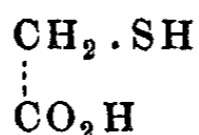


beigelegt und seine Spaltung durch alkoholisches Kali, bei welcher das Auftreten von Diphenylharnstoff festgestellt worden war, durch die Gleichung:



ausgedrückt worden.

Die weitere Untersuchung hat nun aber ergeben, dass bei letzterer Reaction nicht Glycolsäure und Schwefelwasserstoff, sondern Sulfo-glycolsäure:



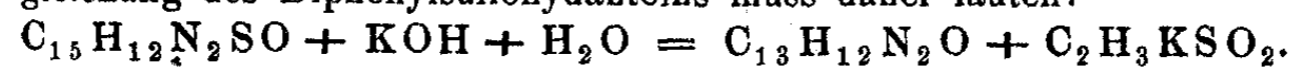
erhalten wird. Diese Säure wurde sowohl durch ihre charakteristischen Eigenschaften, als durch die Analyse ihres Bariumsalses:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{Ba}$
C	14.95 pCt.	15.05 pCt.
H	1.98 -	1.88 -
Ba	42.59 -	42.95 -
S	20.11 -	20.06 -

und Bleisalses:

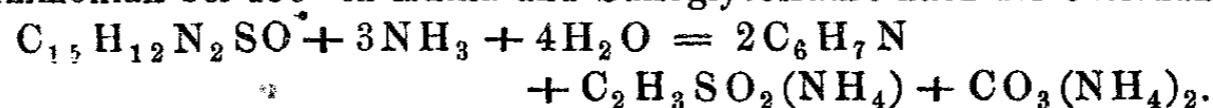
	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{Pb}$
Pb	53.11 pCt.	53.21 pCt.

zu wiederholten Malen und aufs Sicherste festgestellt.¹⁾ Die Spaltungsgleichung des Diphenylsulfohydantoin muss daher lauten:



¹⁾ Die von Herrn Andreasch angegebene Eisenreaction der Sulfo-glycolsäure haben wir gleichfalls oft beobachtet.

Ebenso spaltet sich das Diphenylsulphydantoin mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Sulfoglycolsäure nach der Gleichung:

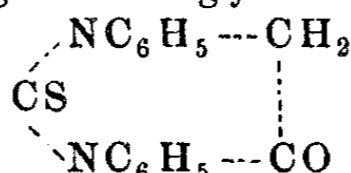


Die Sulfoglycolsäure wurde hier in der Form ihres in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Quecksilbersalzes

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{Hg}$
Hg	51.71	52.36
S	17.01	16.75

erkannt.

Da sich die Bildung der Sulfoglycolsäure aus der Formel

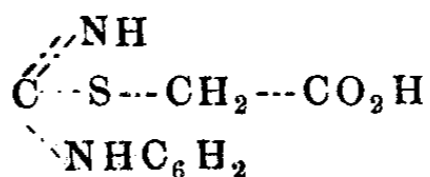


des Diphenylsulphydantoin nicht direct erklären lässt, so haben wir, ähnlich wie auch Herr Andreasch, zuerst diese Bildung auf secundäre Reactionen zurückzuführen versucht. Es war denkbar, dass die primär gebildete Glycolsäure durch gleichzeitig entstehendes Kaliumsulfhydrat in Sulfoglycolsäure überginge. Indessen blieben die nun angestellten directen Versuche, Glycolsäure durch Kochen mit Kaliumsulfhydrat oder durch Erhitzen mit Diphenylsulfoharstoff und alkoholischen Kali in Sulfoglycolsäure überzuführen, negativ. Die Sulfoglycolsäure war also als primär gebildet anzunehmen.

Um das Austreten des Glycolylrestes, in Verbindung mit dem Schwefel, noch weiter zu bestätigen, wurde das in der früheren Abhandlung beschriebene Spaltungsprodukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2$ des Diphenylsulphydantoin gleichfalls der Einwirkung, sowohl des alkoholischen Kalis, als von Barytwasser unterworfen. In beiden Fällen wurde auch hier neben Carbanilid und Kohlensäure, nicht Glycolsäure, sondern Sulfoglycolsäure erhalten, deren Bariumsalz 42.62 pCt. Ba enthielt (ber. 42.95 pCt. Ba). Mit alkoholischem Ammoniak entstand wie oben Anilin und Sulfoglycolsäure.

Hiernach konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass das Auftreten der Sulfoglycolsäure in der Constitution dieser Verbindungen begründet ist.

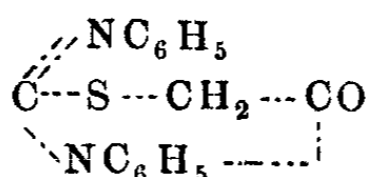
Nun hat aber Jäger¹⁾ in Nencki's Laboratorium aus Rhodanammonium, Anilin und Monochloressigsäure eine Verbindung, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$, dargestellt, die sie Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure nennen und der sie die Constitution:



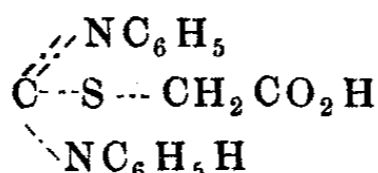
¹⁾ Journ. f. pr. Ch. [2] 16, S. 17.

beilegen, weil sich diese Verbindung mit verdünnten Säuren in Monophenylharnstoff und Sulfoglycolsäure spaltet. Diese Verbindung zeigt also hierbei einen ganz analogen Zerfall, wie das Diphenylsulfohydantoin mit Kali. Die Verbindung ist aber auch ihrer Bildungsweise nach der Diphenylsulfohydantoinensäure ganz analog, da sich unter den Bedingungen des Jäger'schen Versuchs Monophenylsulfoharnstoff bildet, auf welchen die Chloressigsäure weiter einwirkt. Jäger's Phenylcarbodiimid-sulfoessigsäure kann daher richtiger als Monophenylsulfohydantoinensäure ¹⁾ bezeichnet werden.

In der That entspricht aber die von Jäger und Nencki aufgestellte Formel dem Zerfall der Verbindung sehr gut. Um die Spaltung des Diphenylsulfohydantoins entsprechend gut auszudrücken, müsste man letzterem die Formel:

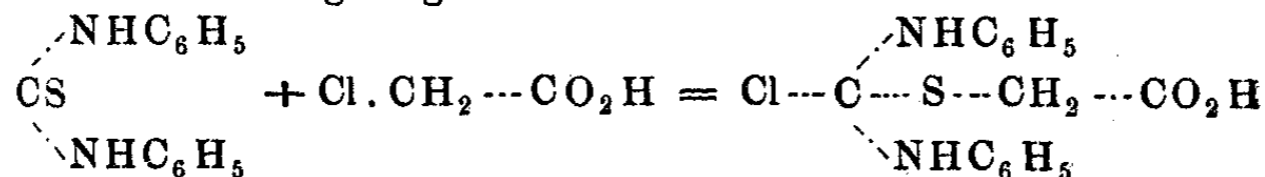


und der Diphenylsulfohydantoinensäure die Formel:

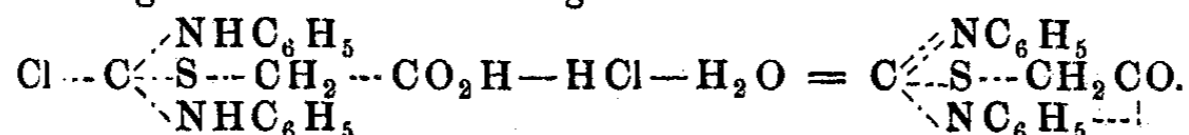


beilegen.

Es fragt sich nur, wie weit eine solche Formulierung auch mit der Bildungsweise dieser Verbindungen im Einklang steht. Zu diesen Formeln gelangt man indess sehr einfach durch die Annahme, dass die erste Einwirkung der Chloressigsäure auf den Diphenylsulfoharnstoff in einer Anlagerung nach dem Schema:



besteht, und dass dann die Abspaltung der Salzsäure und des Wassers vor sich geht nach der Gleichung:

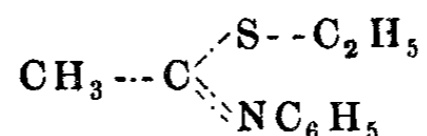


Diese Auffassung von der Bildungsweise der Sulfohydantoinen gewinnt nun eine grosse Wahrscheinlichkeit durch die schönen Untersuchungen von Wallach ²⁾ über die Thioamide der Säuren. Wallach

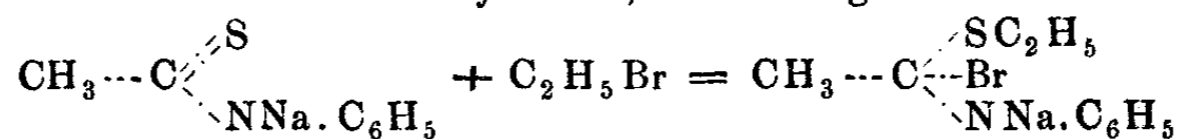
¹⁾ Jäger hat auch das Tolylderivat in gleicher Weise dargestellt und untersucht. Für die Bezeichnung desselben gilt natürlich das Gleiche, wie für die Phenylverbindung. Die zu diesen Hydantoinensäuren zugehörigen Hydantoinen hat P. Meyer (diese Berichte X, 1965), wie es scheint ohne Kenntniss von Jäger's Arbeit, dargestellt.

²⁾ Diese Berichte XI, 1590.

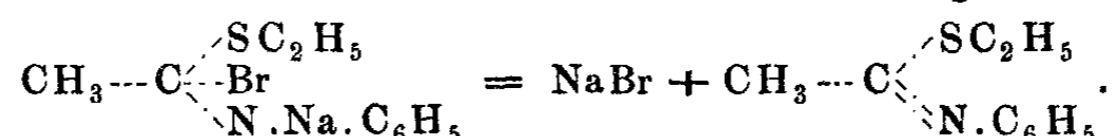
hat gefunden, dass, wenn Thioacetanilid mit Natrium und Bromäthyl zusammengebracht wird, eine Verbindung



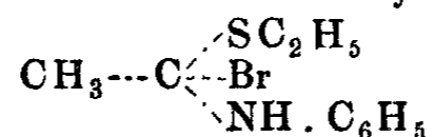
entsteht, in welcher das Alkoholradical an den Schwefel getreten ist, und erklärt deren Bildung durch die Annahme, dass sich zum Natriumthioacetanilid zuerst Bromäthyl addirt, und die so gebildete Verbindung:



sich durch Austritt von Natriumbromid nach der Gleichung verwandelt:



Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass Bromäthyl und Thioacetanilid direkt zu dem krystallisirenden Salz



zusammentreten.

Ferner haben Wallach und Bleibtreu¹⁾ eine ganze Reihe homologer Thioimidoäther in analoger Weise dargestellt, und endlich ist Bernthsen²⁾ beim Phenylthioacetamid zu demselben Resultat gelangt. Nach Wallach und Bleibtreu scheint sich auch Chloressigäther mit Thiacetanilin in ähnlicher Art zu verbinden.

Die Vergleichbarkeit der Sulfoharnstoffe mit diesen Thioverbindungen ergibt sich aus einer Anzahl von Additionsprodukten, welche vom eigentlichen Sulfoharnstoff bereits bekannt sind. So hat u. A. Claus³⁾ schon vor längerer Zeit gefunden, dass 1 Mol. Sulfoharnstoff sich mit 1 Mol. Bromäthyl oder Jodäthyl vereinigt; dass aber diese Verbindungen nicht die Salze des Aethylsulfoharnstoffs sind, sondern den Aethylrest mit Schwefel verbunden enthalten, da sie beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Alkali Mercaptangeruch entwickeln. Die analoge Methylverbindung haben Bernthsen und Klinger⁴⁾ dargestellt und sie vom jodwasserstoffsäuren Methylsulfoharnstoff ganz verschieden sowie unter gewissen Bedingungen Schwefelmethyl abspaltend gefunden. Auf die Additionen des Sulfoharnstoffs mit Brom, Oxaläther, Chloracetyl, Chloressigsäure sei hier nur beiläufig hingedeutet.

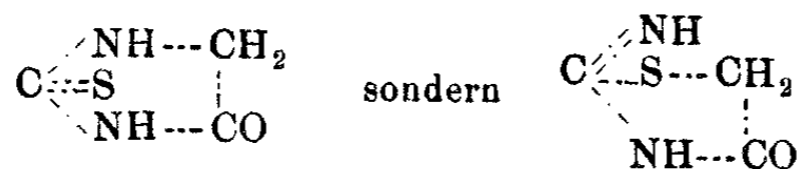
¹⁾ Diese Berichte XII, 1061.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 341.

³⁾ Diese Berichte VII, 236 und VIII, 41.

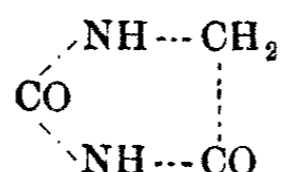
⁴⁾ Ebendas. XII, 492.

Die veränderte Auffassung von der Constitution des Diphenylsulfhydantoin muss nun auch auf alle anderen Sulfhydantoin übertragen werden. Das einfachste Sulfhydantoin ist daher nicht, wie bisher angenommen:

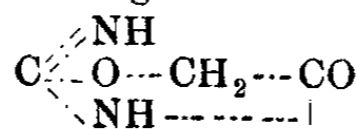


constituirt. Hierdurch wird der von Andreasch beobachtete Zerfall in Sulfoglycolsäure und Dicyandiamid auch ohne die umständliche, von ihm angenommene Zersetzungsart sofort verständlich.

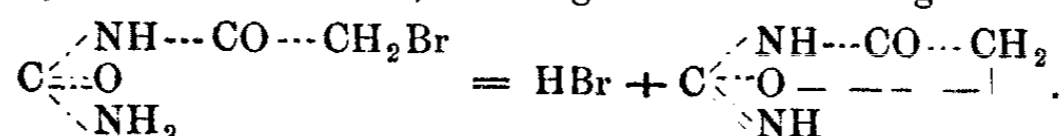
Dem Hydantoin selbst statt der bisherigen Formel



eine den Sulfhydantoinen analoge



zuzuertheilen, scheint uns gegenwärtig nicht gerechtfertigt. Allerdings ist auch die letztere Formel mit der Bildung des Hydantoin aus Bromacetylharnstoff vereinbar, wie folgendes Schema zeigt:



Indessen scheint uns die Uebertragung der für die Schwefelverbindungen gewonnenen Anschauungen auf die — auch ihrer Entstehungsweise nach etwas verschiedenen — Sauerstoffverbindungen gewagt und wir sind eher geneigt, eine verschiedene Constitution für beide Verbindungsgruppen zuzugeben.

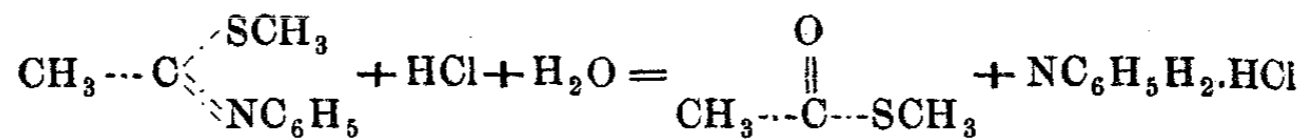
Die neue Formel der Sulfhydantoin macht es auch verständlich, warum diese Verbindungen, wie die Erfahrungen von Volhard³⁾, Maly¹⁾ und Mulder²⁾ am Sulfhydantoin und unsere eigenen am Diphenylsulfhydantoin zeigen, sich nicht so leicht entschweifeln lassen, wie die Sulfoharnstoffe, denen die Gruppe (C::S) diese Fähigkeit in hervorragendem Maasse verleiht.

Die Analogie der Sulfhydantoin mit Wallach's Thioimidoäthern zeigt sich auch in den Spaltungsprodukten beider Verbindungsarten. Nach Wallach und Bleibtreu spaltet sich z. B. das Methylthioacetanilid mit Salzsäure nach folgender Gleichung:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

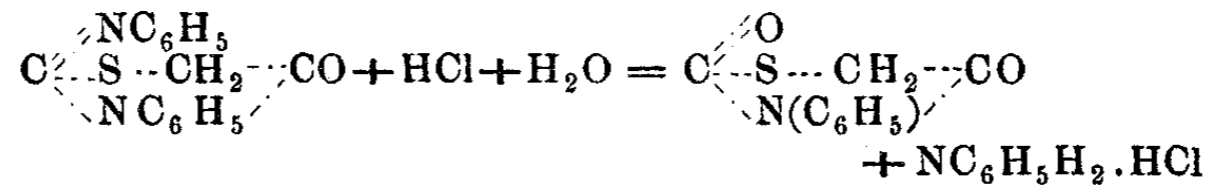
²⁾ Diese Berichte VIII, 1264.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 384.



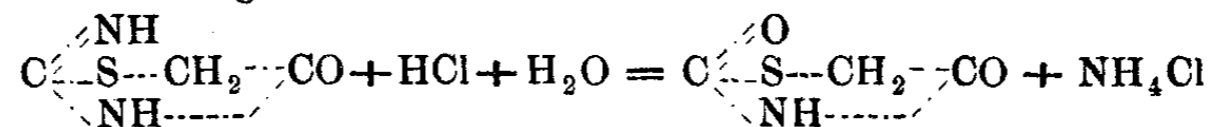
und ebenso die ganze Reihe der Homologen.

Das von dem Einen von uns dargestellte Spaltungsprodukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2$ entsteht aus dem Diphenylsulfhydantoin nach der ganz analogen Gleichung:

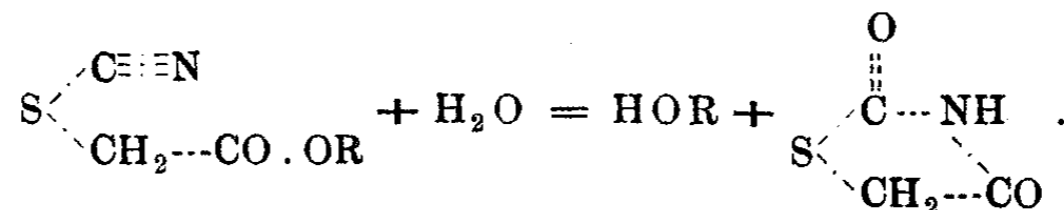


und besitzt die angegebene Constitution, die es als ein Derivat der Monosulfocarbanilsäure erscheinen lässt.

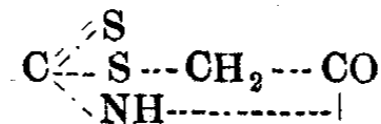
Die von Volhard¹⁾ am Sulfhydantoin beobachtete Spaltung, welche ihm die sog. Senfölessigsäure ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NSO}_2$) lieferte, verläuft ebenfalls analog:



und die Senfölessigsäure ist daher ein Derivat der Monosulfocarbaminsäure. Ihre Bildung aus Rhodanessigäther wird nun sehr leicht verständlich:

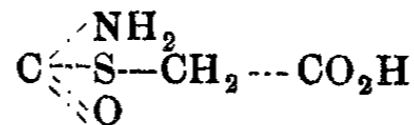


Nencki's²⁾ Rhodaninsäure, welche derselbe aus Rhodanammonium und Chloressigsäure erhielt, und der er die Formel $\text{HS---CH}_2\text{---CO---S---CN}$ zuschreibt, dürfte wohl auch hierher gehören und als



zu formuliren sein.

Nencki hat ferner eine Carbaminsulfoessigsäure beschrieben und richtig erkannt, welche aus Rhodanwasserstoff und Chloressigsäure entsteht. Auch diese Säure, welcher er die Formel:

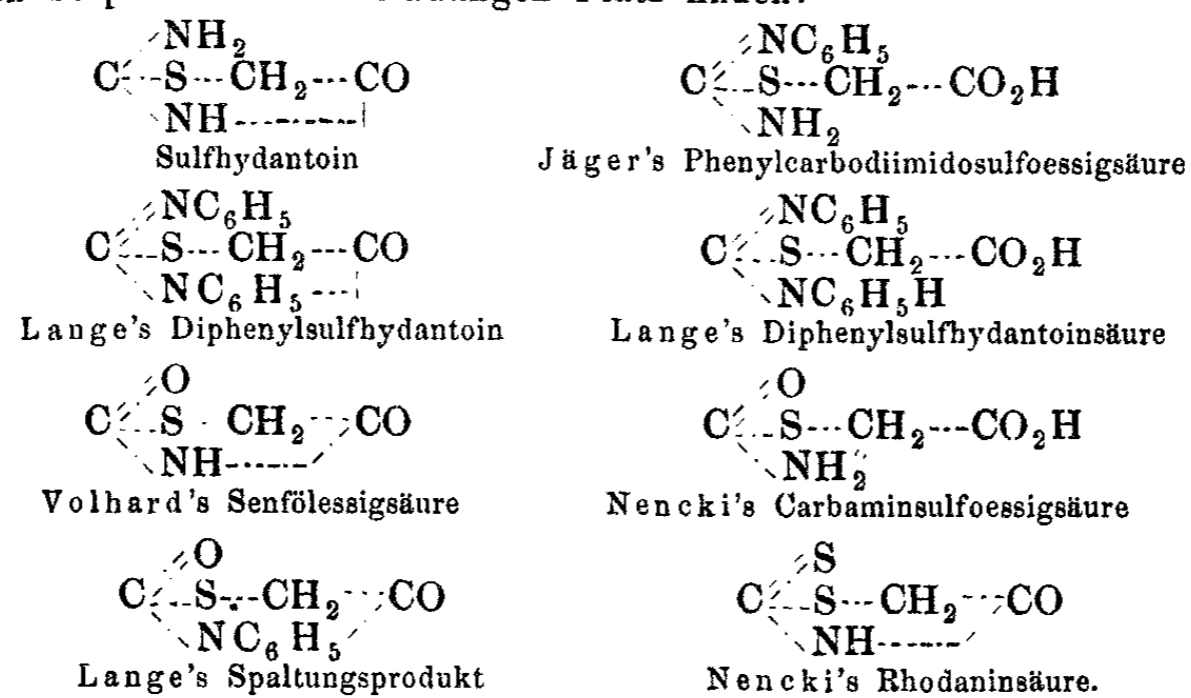


gibt, und die schon durch die gelindesten Reagentien Sulfoglycolsäure abspaltet, bildet sich in ganz analoger Weise, wie die Sulfhydantoin und steht offenbar mit Volhard's Senfölessigsäure in Beziehung.

¹⁾ Journ. pr. Chem. Bd. 9, 8.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] Bd. 16, 1.

Hier mag schliesslich noch eine kurze Zusammenstellung der oben besprochenen Verbindungen Platz finden:



Aus obigen Betrachtungen ergeben sich gewisse Fingerzeige für die Construction ähnlicher Verbindungen, z. B. aus den geschwefelten Urethanen, auf welche später zurückzukommen sein wird.

Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

404. St. Smorawski: Ueber die Kalischmelze des Rhamnetins.
(Eingegangen am 5. August.)

Während durch Hlasiwetz und Pfaundler's Arbeiten die Produkte, welche aus Morin, Maklurin und Quercetin in der Kalischmelze entstehen, genau bekannt sind, ist für das Rhamnetin nur beiläufig von Schützenberger und von Stein erwähnt worden, dass es in der Kalischmelze Phloroglucin und Quercetinsäure oder eine ähnliche Säure liefere, ohne dass diese Substanzen genauer identificirt oder analysirt worden zu sein scheinen. Dies veranlasste mich, diese Versuche wieder vorzunehmen.

Bei der Schmelze des Rhamnetins und der Trennung der entstandenen Produkte bin ich dem von Hlasiwetz beim Quercetin eingeschlagenen Wege gefolgt. 1 Th. Rhamnetin wurde mit 3 Th. Kalihydrat so lange geschmolzen, bis Salzsäure aus einer Probe nichts mehr fällte, und die in Wasser gelöste und angesäuerte Schmelze mit Aether erschöpft. Der beim Abdestilliren des Letzteren aus der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Bleizuckerlösung gefällt. Aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Bleiniederschlag wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle eine Säure gewonnen, welche durch ihre charakteristische Eisenreaction, den Schmelzpunkt (199°)

und die Analyse leicht als Protocatechusäure erkannt werden konnte. Die lufttrockene Substanz verlor bei 110° 1 Mol. H_2O (gef. 10.50 pCt. H_2O , berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O = 10.46$ pCt.). Die wasserfreie Substanz ergab:

	Gefunden	Berechn. f. $C_7H_6O_4$
C	54.16 pCt.	54.54 pCt.
H	4.01 -	3.89 -

Die vom protocatechusauren Blei abgelaufene Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft, setzte Krystalle ab, die, da sie noch protocatechusäurehaltig waren, noch einmal in oben geschilderter Weise behandelt wurden. Aus den jetzt entfallenden Mutterlaugen wurde nun eine Substanz in Krystallen erhalten, die durch ihren süßen Geschmack, die violette Eisenreaction, den Schmelzpunkt $218-220^{\circ}$, namentlich aber durch die ausgezeichnete von Wiesner aufgefundenene Reaction ihrer salzsauren Lösung gegen Holzfaser sich als Phloroglucin zu erkennen gab. Die Analyse bestätigte diesen Befund:

	Gefunden	Berechn. f. $C_6H_6O_3$
C	56.66 pCt.	57.14 pCt.
H	4.97 -	4.76 -

Eine Substanz, welche wie die Quercetinsäure von Hlasiwetz gegen Alkalien mit intensiv rother Färbung reagirte, war jedesmal bei der rohen Protocatechusäure bemerkt worden, konnte jedoch nie in für die Analyse genügender Reinheit isolirt werden.

Da in neuerer Zeit Barth, allerdings in der Natronschmelze und bei sehr viel höherer Schmelztemperatur Phloroglucin auch aus Phenol und Resorcin erhalten hat, so musste mir für die Auffassung des Phloroglucins und der Protocatechusäure als primärer Spaltungsprodukte des Rhamnetins daran gelegen sein, ihre Bildung auch noch bei anderen womöglich gelinderen Reactionen zu constatiren. Hierzu schien die Reduction mit Natriumamalgam geeignet.

Rhamnetin wurde, in sehr verdünntem Alkali gelöst, mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalgam versetzt, und so lange erhitzt, bis die ursprünglich braungelbe Farbe ganz licht geworden war. Da sich die alkalische Flüssigkeit bei Berührung mit Luft sofort dunkel braunroth färbt, so wurde sie noch kochend mit Salzsäure, die keine Fällung von Rhamnetin mehr hervorbringt, neutralisirt; die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, und dieser, genau wie oben gelegentlich der Kalischmelze angegeben, weiter verarbeitet. Auch hier wurden die früher genannten Produkte erhalten. Die Protocatechusäure wurde nicht noch einmal analysirt, wohl aber das Phloroglucin, welches ergab:

	Gefunden	Berechn. f. $C_6H_6O_3$
C	56.71 pCt.	57.14 pCt.
H	4.83 -	4.76 -

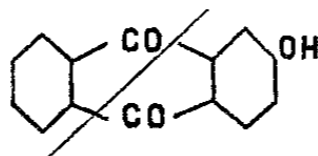
Org. Laborat. d. kgl. technischen Hochschule.

405. C. Liebermann und J. Dehnst: Nachtrag zur Kalispaltung der Oxyanthrachinone.

(Eingegangen am 5. August.)

Die in der Kalischmelze der Anthrachinonmonosulfosäure neben Benzoë- und Protocatechusäure entstehende, in unserer letzten Abhandlung nur flüchtig angedeutete Säure haben wir jetzt als Paraoxybenzoësäure erkannt. Sie entsteht offenbar, allerdings in verhältnismässig kleiner Menge, aus dem Zerfall des Monooxyanthrachinons.

Man könnte hieraus die Constitution der letzteren Verbindung ableiten, da nur ein Oxyanthrachinon der folgenden Formel:

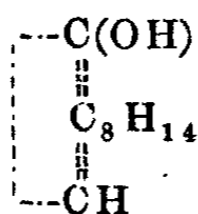


Paraoxybenzoësäure liefern kann. Indess scheint wegen der mangelhaften Ausbeute bei diesem Schluss Vorsicht geboten.

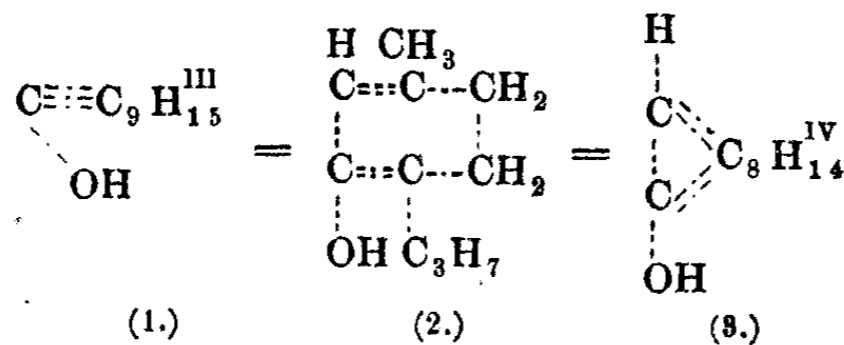
406. M. Ballo: Zur Constitution der Campherverbindungen.

(Eingegangen am 6. August.)

An einem anderen Orte (Ann. Chem. Pharm. 197, 321) habe ich die Gründe angegeben, welche mich veranlassten, den gewöhnlichen Campher, über dessen Constitution bisher soviel geschrieben wurde, dass ich auf eine Wiedergabe der einschlägigen Literatur verzichten muss, von der V. Meyer'schen Formel

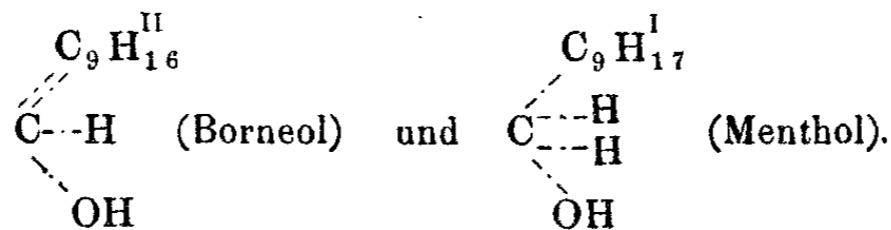


ausgehend, als einen tertiären Alkohol mit der Constitutionsformel:



zu betrachten.

Dieser Ansicht gemäss wäre das Borneol ein secundärer, und das Menthol ein primärer Alkohol:



Ueber die Alkoholnatur des Borneols besteht heutzutage kein Zweifel mehr. Dass derselbe ein secundärer Alkohol sein muss, folgt daraus, weil bei seiner Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ nicht entsteht. Nach Kekulé ist diese Campherart ebenfalls ein secundärer Alkohol; denn er betrachtet den gewöhnlichen Campher, in Folge seiner Umwandlung mit nascirendem Wasserstoff in Borneol, als eine ketonartige Verbindung.

Der schwer wiegendste unter allen Einwürfen gegen meine Ansicht ist, so weit ich den Gegenstand gegenwärtig überblicke, eben die Bildung des Borneols aus dem gewöhnlichen Campher nach Art der secundären Alkohole aus den Ketonen; denn obgleich die Bildung einer gesättigteren Verbindung aus einer weniger gesättigten nichts Befremdendes an sich hat, so darf doch nicht vergessen werden, dass bei der Oxydation des Borneols mit Salpetersäure wieder Campher und dann dessen Oxydationsprodukte gebildet werden sollen (Neues Handwörterbuch Bd. II, S. 154).

Ein zweiter Einwurf ist, dass das allgemeine Oxydationsprodukt des Camphers die Camphersäure ist, während doch die tertiären Alkohole Säuren von genügendem Kohlenstoffgehalt liefern. Es ist nun zwar bekannt, dass bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure neben Camphersäure auch Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt entstehen (Kachler's Camphoronsäure etc.), allein ihre Menge ist im Vergleich zur gebildeten Camphersäure sehr gering. Dies und die Thatsache, dass die Salpetersäure ungemein langsam auf den Campher einwirkt, lassen vermuthen, dass die Camphersäure nicht als Endprodukt der Oxydation des Camphers zu betrachten ist. Indem ich hierzu ein anderes Oxydationsmittel, die energischer wirkende Chromsäure, wählte, fand ich meine Vermuthung bestätigt, und es wird dadurch der zweite Einwurf gegen meine Theorie entkräftet.

Die Einwirkung der Chromsäure auf den Campher wurde bisher nur von Fittig und Tollens (Ann. Chem. Pharm. 129, 371) untersucht und gefunden, dass sie bei der Siedetemperatur des Wassers ohne Einwirkung ist. Nach meiner Erfahrung findet eine solche bei etwas höherer Temperatur statt, wenn man nämlich Campher mit dem Oxydationsgemisch über freiem Feuer, resp. im Sandbade erhitzt.

Um eine weiter gehende Oxydation zu verhüten, habe ich die Einwirkung des Oxydationsgemisches unterbrochen, als noch in der

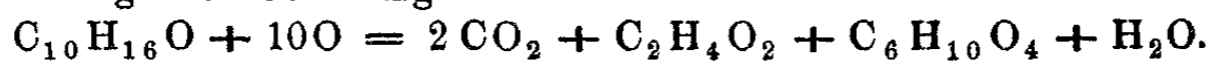
Retorte unangegriffener Campher vorhanden war. Während dem Erhitzen entwich viel Kohlensäure und das Destillat reagierte stark sauer, roch nach Essigsäure und gab auch die bekannte Eisenreaction. Mit kohlensaurem Baryt abgesättigt und die abfiltrirte Lösung bis zur Syrupdicke abgedampft, erhielt ich nach einiger Zeit wasserhelle Krystalle, welche sich bei der Analyse als essigsaurer Baryt erwiesen.

Der Retorteninhalt wurde filtrirt und dann unter Zusatz des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis die Dämpfe nicht mehr stark sauer rochen. Die grüne Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein zäher Syrup, aus welchem nach längerem Stehen sich ein krystallinischer Körper ausschied. Der Krystallbrei wurde zwischen Fliesspapier ausgepresst, die Krystalle aus Alkohol gereinigt und aus dem Papier der Syrup mit Wasser ausgelaugt. Die wässerige Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen dicken Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirt; er reagirt stark sauer und wurde bisher nicht weiter untersucht.

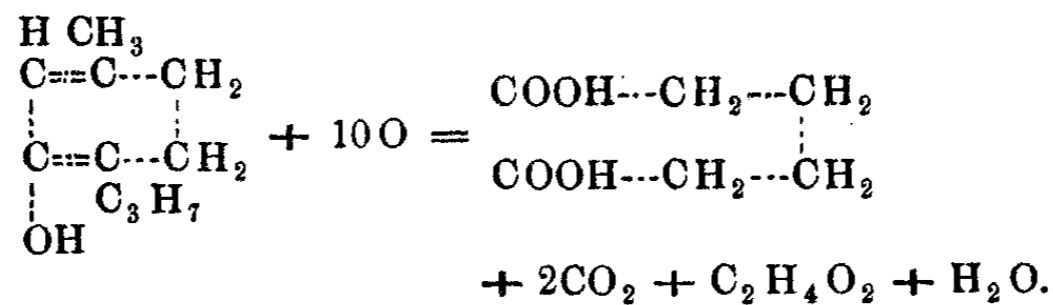
Der krystallinische, aus Alkohol gereinigte Körper erwies sich als Adipinsäure. Er schmilzt genau bei 148° , löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Hr. Vangel erhielt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie	Versuch	
C	49.31	49.50	49.64
H	6.84	6.79	6.72.

Die Oxydation des Camphers mit Chromsäure erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



Diese Reaction spricht auch für die Richtigkeit meiner Campherformel. Bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäure werden zunächst die zwei exponirten Kohlenstoffatome (s. o. Formel 3) zu Carboxylen, und alsdann die Seitenketten, und zwar die eine (Methylgruppe) zu Kohlensäure, die andere (Propylgruppe) zu Kohlen- und Essigsäure und Wasser oxydirt; nach Hinwegnahme der Seitenketten verbleibt Adipinsäure:



Die Salpetersäure vermag die Oxydation nicht weiter als bis zur Carboxylierung der zwei exponirten Kohlenstoffatome zu führen.

Meine Campherformel vermag, wie ich glaube, genügende Aufklärung über die Bildung gewisser aromatischer Verbindungen aus

dem Campher einerseits, und dann eine solche gewisser in die Fettreihe gehörender Körper andererseits zu geben. Sie enthält einen sozusagen unfertigen Benzolkern, welcher eben deshalb unter Umständen leicht zerrissen, resp. fertig gebildet werden kann.

Hr. Kachler hat (Ann. Chem. Pharm. 164, 90) aus dem Camphren, $C_9H_{14}O$, mittelst Chromsäure dieselben Produkte erhalten, wie ich aus dem Campher. Dies lässt mich in dem Camphren ein Homologes des Camphers vermuten, um so mehr, als die bisher bekannten Eigenschaften dieses Körpers seine alkoholische Natur nicht verkennen lassen. Gegenwärtig lasse ich mich jedoch auf diesen Gegenstand nicht weiter ein, da ich hoffe, mich in der nächsten Zeit damit weiter beschäftigen zu können.

407. Adolf Baeyer: Ueber das Verhalten von Indigweiss zu pyroschwefelsaurem Kali.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 6. August.)

Das Indican des Harnes ist nach Baumann's¹⁾ Untersuchungen nicht ein Glykosid wie das Pflanzenindican, sondern gehört in die Klasse der von diesem Forscher entdeckten Kalisalze von Phenolschwefelsäuren. Die in demselben enthaltene organische Substanz soll²⁾ ferner ein noch hypothetisches hydroxyliertes Indol sein, während man allgemein annimmt — und Baumann hat dem meines Wissens nicht widersprochen — dass in dem Pflanzenindican Indigweiss enthalten ist.

Da nun in dem Verhalten der beiden Indicane kein Grund zu finden ist, welcher zu der Annahme zwingt, dass diesen im Ganzen doch so ähnlichen Verbindungen zwei so verschiedene Substanzen wie das Indigweiss und das allerdings noch ganz hypothetische Indoxyl zu Grunde liegen, und da ferner in den Abhandlungen Baumann's und seiner Mitarbeiter³⁾ keine ausreichende Discussion dieses Gegenstandes enthalten ist, habe ich zu meiner eigenen Belehrung Versuche darüber angestellt. Dieselben haben ergeben, dass es in der That eine Indigweissverbindung giebt, welche im Allgemeinen die Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kalis von Baumann besitzt, und zugleich der Art der Entstehung nach ein phenolschwefelsaures Salz ist.

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie I, 60.

²⁾ E. Baumann. Die synthetischen Prozesse im Thierkörper. Berlin, Hirschwald, 1878, S. 16.

³⁾ E. Baumann und L. Brieger, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, III, 254; Baumann und Tiemann, diese Berichte XII, 1098; 1192.

Zur Darstellung derselben verfuhr ich wesentlich nach Baumann's Vorschriften folgendermassen: 1 Th. Indigo, 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kali, 2 Th. Wasser und 3—4 Th. pyroschwefelsaures Kali werden in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden auf 60° erhitzt (man kann auch anstatt des Eisenvitriols zur Reduction des Indigblaus Traubenzucker anwenden, oder auch direct Indigweiss nehmen, wie es scheint aber mit weniger gutem Erfolge). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Masse filtrirt und das Filtrat so lange mit der Luft in Berührung gelassen bis alles darin enthaltene Indigweiss sich als Indigblau abgeschieden hat. Durch nochmalige Filtration erhält man nun eine farblose Flüssigkeit, welche das Eindampfen ohne Veränderung verträgt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich daraus ein dunkler Niederschlag ab, der beim Schütteln mit Chloroform letzteres nur schwach bläut und daher nur wenig Indigblau enthält. Fügt man aber zu der alkalischen Flüssigkeit ein wenig Eisenchlorid und säuert dann mit Salzsäure an, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, der Chloroform intensiv mit der charakteristischen Indigofarbe färbt und sich vollständig darin auflöst. Man sieht, dass dieses Verhalten im wesentlichen mit der Beschreibung übereinstimmt, welche Baumann und seine Mitarbeiter von dem Indican des Harnes geben. Die einzige Abweichung besteht darin, dass das Indican des Harnes der Beschreibung nach langsamer zersetzt wird und dabei einen fäcalartigen Geruch verbreitet. Ich kann vorläufig auf diesen Unterschied kein grosses Gewicht legen, weil ich nicht genug Substanz hatte, um sie zu isoliren und rein darzustellen, und muss andererseits hervorheben, dass die Analyse, welche Baumann und Brieger von dem Harnindican geben, in Bezug auf den Wasserstoffgehalt besser mit einer Indigweissals einer Indoxylverbindung stimmen. Nimmt man an, das Indigweiss enthalte 2 Hydroxyle, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{10}N_2(OH)_2$ und die der Schwefelsäureverbindung durch $C_{16}H_{10}N_2(OSO_2OK)_2$ ausgedrückt werden, während Baumann die Formel $C_8H_6N(OSO_2OK)$ aufstellt. Im Folgenden sind die Resultate der Baumann'schen Analyse mit seiner Berechnung und den sich aus der obigen Indigweissformel ergebenden Zahlen verglichen:

	Gefunden	Berechnet für	
		indoxylschwefelsaures Kali	indigweisschwefelsaures Kali
C	37.8	38.2	38.4
H	2.35	2.39	2.0
K	15.7	15.5	15.6
SO ₄	37.9	38.2	38.4

Man sieht hieraus, dass Baumann nach seiner Berechnung zu wenig Wasserstoff gefunden, während er nach der Indigweissformel 0.35 zu viel erhalten hat.

Ich beabsichtige übrigens nicht diesen Gegenstand, welcher dem von Hrn. Baumann entdeckten und mit so viel Erfolg cultivirten Gebiete der Phenolschwefelsäuren angehört, weiter zu verfolgen und überlasse es den HH. Baumann und Tiemann, die mit der Fortsetzung der Untersuchung des Harnindicans beschäftigt sind, festzustellen, ob das indoxylschwefelsaure Kali wirklich existirt, oder ob es, wie man nach den mitgetheilten Versuchen beinahe glauben möchte, nichts anderes ist als indigweisschwefelsaures Kali.

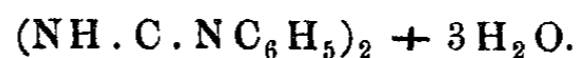
408. Carl Feuerlein: Ueber aromatische Sulfoharnstoffe.

Vorläufige Mittheilung.
(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem Hr. Professor B. Rathke nachgewiesen hatte, dass sich sowohl Mono- wie Diphenylsulfoharnstoff in Natron- und Kalilauge lösen, war es eine naheliegende Abänderung des Hofmann'schen Verfahrens zur Darstellung von Phenylcyanimid und Diphenylguanidin, die entsprechenden Sulfoharnstoffe in alkalischer Lösung zu entschwefeln.

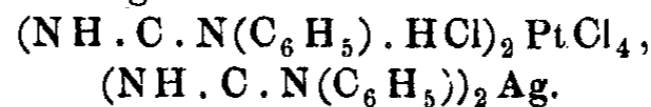
Meine Versuche, die ich in dieser Richtung auf Veranlassung von Hrn. Professor B. Rathke anstellte, sind es, welche derselbe bereits S. 772 dieses Jahrgangs der Berichte beschrieb.

Das Phenylcyanimidhydrat habe ich analysirt; es entspricht der Formel

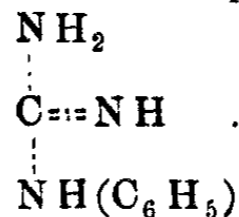


Ueber Schwefelsäure getrocknet, zerfließt es zuerst zu einer syrupähnlichen Masse, die nach langem Stehen unter gänzlicher Abgabe ihres Wassers wieder krystallinisch wird, und sich nun bei der Elementaranalyse als Phenylcyanimid herausstellte.

Es gelang mir, eine Platin- und eine Silberverbindung von folgender Zusammensetzung darzustellen.



Durch Entschwefelung von Monophenylsulfoharnstoff in alkoholischem Ammoniak erhielt ich ein Monophenylguanidin:



Auf Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper nicht, sondern verbrennt unter Verpuffen.

An der Luft oder längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, zersetzt sich die Verbindung und geht unter Abscheidung von Ammoniak theilweise in Phenylcyanimid über.

Versuche, die Platin- und Silbersalze des Monophenylguanidins darzustellen, ergaben nur ganz kleine Niederschläge, die sich als die entsprechenden Phenylcyanimidverbindungen herausstellten.

Halle, chem. Institut der Universität.

409. **Gottlieb Stein: Ueber die Säure der *Drosera intermedia*.**
(Eingegangen am 8. August.)

In der Umgegend von Hilden fand ich von fleischfressenden Pflanzen sehr viel *Drosera intermedia*.

Da, wie bekannt, die Droseraceen einen stark sauren Saft enthalten, der jedenfalls bei der Assimilation der thierischen Nahrung thätigen Antheil nimmt, und in der mir zugänglichen Literatur nur vereinzelte, sich zum Theil widersprechende Notizen über die Säure zu finden waren, so interessirte es mich, die Säure nochmals zu untersuchen.

Lucas und Trommsdorf¹⁾ halten die Säure der *Drosera rotundifolia* für Aepfelsäure; Reess und Will²⁾ vermuthen in ihr Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure; Hager³⁾ giebt endlich an, dass es Citronensäure und Aepfelsäure sei. Um die Säure darzustellen, sammelte ich viele tausend Pflänzchen der *Drosera intermedia*, und zwar kurz vor der Blüthezeit, presste den Saft aus und filtrirte ihn. Er ist durch den Farbstoff der Drüsenhaare intensiv roth gefärbt und sehr leicht zum Schimmeln geneigt. Aus dem Verhalten der Kalk-, Blei- und Silbersalze der Säure musste auf Citronensäure geschlossen werden.

Um Letztere endgültig zu constatiren, wurde der ausgepresste Saft mit essigsaurem Blei versetzt, das unlösliche, schmutzig graugrüne Bleisalz vollkommen ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte, in Wasser lösliche Säure wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und der zurückbleibende, bräunlich gefärbte Syrup sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit krystallisirte er fast vollständig in schönen, rhombischen Prismen. Das aus der krystallisirten Säure dargestellte, vollkommen weisse Bleisalz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für citronensaures Blei
Pb	61.92 62.10 pCt.	62.16 pCt.

Da nun, vom morphologischen und physiologischen Standpunkte betrachtet, die verschiedenen Droseraceen sehr ähnlich sind, so ist wohl mit Gewissheit anzunehmen, dass alle Citronensäure enthalten.

Hilden; Kattundruckerei, den 5. August.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 8, 237.

²⁾ Centralblatt für Agriculturchemie X, 230.

³⁾ Handb. d. pharmac. Praxis 815.

410. Friedrich Carl: Ueber die Veränderungen des isäthion
sauren Ammoniums bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 10. August.)

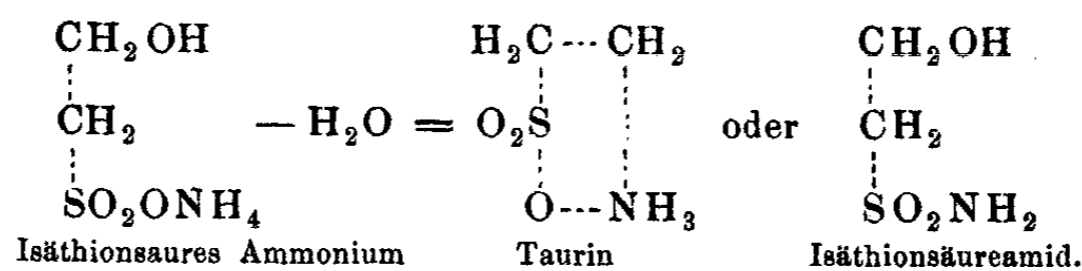
Wird isäthionsaures Ammonium im Luftbade erhitzt, so schmilzt dasselbe bei 130° und stellt dann eine syrupförmige, klare Flüssigkeit dar, welche bei weiterem Erhitzen keine wahrnehmbare Veränderung zeigt, selbst wenn die Temperatur auf 200° gestiegen ist.

Bei 210° jedoch beginnt die Masse zu schäumen und Ammoniak entweicht neben Wasser; aber erst bei 230° bis 240° tritt tiefer gehende Zersetzung ein, es entwickeln sich saure Dämpfe und Verkohlung erfolgt. Es entsteht nun die Frage: Wie hat sich das austretende Wasser gebildet?

Denkt man sich nur ein Molekül des Salzes in Reaction getreten, so gestatten unsere heutigen Anschauungen der chemischen Vorgänge nur zwei Erklärungsweisen.

Entweder vereinigt sich das vorhandene Hydroxyl mit einem Atom Wasserstoff des Ammoniums oder das entweichende Wasser entnimmt seinen Sauerstoff der Sulfoxyl- und seinen Wasserstoff der Ammoniumgruppe.

Im ersten Falle müsste Taurin, im zweiten Isäthionsäureamid entstanden sein.



Der erste Fall tritt nicht ein. Es geht dies aus zahlreichen Versuchen hervor, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Erlenmeyer schon in früheren Jahren ausgeführt habe (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in München 3. I. 1874) und deren ausführliche Beschreibung an einem anderen Orte erfolgen soll.

Für den letzteren Fall hat sich Seyberth (siehe diese Berichte VII, 391) ausgesprochen, ohne jedoch ausreichende Belege für diese Annahme beizubringen. Im Verlaufe meiner Untersuchung haben sich Gründe gegen die Annahme eines Amids ergeben, mit deren Veröffentlichung ich nicht länger zögern möchte, da Seyberth's Isäthionsäureamid bereits Aufnahme in Kolbe's ausführlichem Lehrbuche der organischen Chemie gefunden hat.

Isäthionsaures Ammonium wurde in der eingangs erwähnten Weise 7 Stunden lang einer Temperatur von 210 bis 220° ausgesetzt. Das Salz hatte unter starkem Schäumen eine braune Farbe angenommen, war nach dem Erkalten über Schwefelsäure fest und hatte

12 pCt. an Gewicht verloren. Es löste sich in kochendem Alkohol von 93 pCt. bis auf Spuren von Kohle vollständig und beim Erkalten dieser Lösungen schieden sich Krystalle aus, welche, mit absolutem Alkohol gereinigt, perlmutterglänzende Blättchen darstellen.

Es ist dies unstreitig derselbe Körper, welchen Seyberth in der oben citirten Abhandlung beschreibt, wenn auch der von ihm angegebene Schmelzpunkt ($190-193^{\circ}$) nicht ganz mit dem von mir gefundenen ($196-198^{\circ}$) übereinstimmt. Möglich, dass dem Seyberth'schen Präparate noch ein Salz anhaftete, von dem weiter unten die Rede sein wird. Hierdurch dürften auch die Differenzen in unseren beiderseitigen Elementaranalysen ihre Erklärung finden.

Hr. Professor Haushofer, welcher die Güte hatte, von sämtlichen Salzen die Form der Krystalle, soweit es deren Grösse erlaubte, zu bestimmen, beschreibt diese perglänzenden Blättchen als feinschuppige Aggregate, aus mikroskopischen, optisch zweiachsigem Tafeln zusammengesetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt wie gesagt, bei $196-198^{\circ}$, sie lösen sich sehr leicht in Wasser und in dieser Lösung entwickelt Kalilauge schon in der Kälte sofort Ammoniak, Platinchlorid erzeugt augenblicklich einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

Diese Reactionen entsprechen wenig dem Character eines Amids und auch die Elementaranalysen vermögen nicht, die Annahme einer solchen Verbindung zu stützen. Ich füge die gewonnenen analytischen Belege gleich hier ein, stelle sie der Uebersicht halber mit Seyberth's Resultaten zusammen und bemerke nur noch, dass die analysirten Salze von drei verschiedenen Darstellungen stammen. Die erste Analyse bezieht sich auf ein Salz, bei dessen Bildung die Temperatur von 220° nicht überschritten wurde, bei Darstellung der letzten zwei Salze war das isäthionsaure Ammonium auf 240° erhitzt worden.

	Seyberth's Resultate		Berechnet auf Amid $C_2H_7NSO_3$		von mir gefunden			Berechnet auf $C_4H_{16}S_2N_2O_7$	
C	18.85	18.79	19.20	18.3	—	18.1	17.91		
H	5.60	5.50	5.60	6.4	—	6.2	5.97		
N	11.53	—	11.20	10.3	10.2	10.1	10.44		
S	25.93	—	25.60	24.2	24.18	23.9	23.88		

Sollte diese Verbindung aber dennoch zu den Amiden zu zählen sein, so müsste sie beim Kochen mit Barytwasser wieder isäthionsauren Baryt liefern. Der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Das gewonnene Barytsalz unterscheidet sich schon in seinem Aeusseren von dem der Isäthionsäure.

Dasselbe stellt kugliche Aggregate dar, welche aus prismatischen Tafeln von klinoaxem Habitus bestehen. Die Auslöschungsrichtungen derselben stehen nabezu parallel und normal zur Prismenaxe, während der isäthionsaure Baryt aus sechsseitigen, sehr dünnen Tafeln und perglänzenden Aggregaten solcher besteht. Die dünnsten Blättchen

zeigen im Polarisationsmikroskop das Polarisationsbild einer Axe, gehören demnach zum monoklinen oder triklinen System.

Wird isäthionsaures Baryt einer Temperatur von 130—150° ausgesetzt, so bleibt er unverändert in jeder Beziehung, während das betreffende Salz schon bei 130° ein Molekül Wasser verliert.

	Berechnet auf $C_4H_8S_2BaO_7$		Gefunden	
	+H ₂ O	wasserfrei	wasserhaltig	wasserfrei
C	12.4	—	12.5	—
H	2.5	—	2.9	—
S	16.5	—	16.9	—
Ba	35.04	37.1	—	36.75.

Das Salz verlor bei 130° 4.7 pCt. Wasser und bei einem zweiten Versuche 4.3 pCt. Wasser.

Die Berechnung verlangt 4.65 pCt. Wasser.

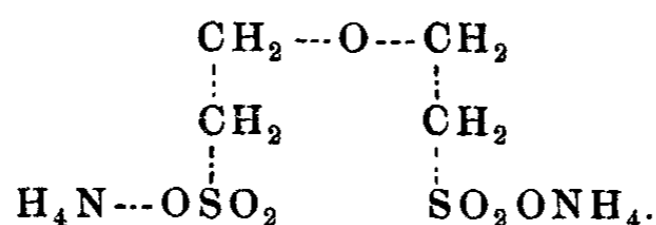
Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bietet die Löslichkeit beider Salze in 60 pCt. Alkohol (0.8956 spec. Gew. bei 15.5° C.).

Die Versuche wurden bei 14° C. ausgeführt und ergaben, dass 100 Th. 60 pCt. Alkohols 6.075 Th. isäthionsauren Baryt lösen, während die gleiche Menge desselben Alkohols nur 0.102 Th. des neuen Barytsalzes zu lösen vermag.

Demnach benöthigen 1 Th. des neuen Barytsalzes 979.4 Th. und 1 Th. isäthionsaurer Baryt 16.4 Th. 60 pCt. Alkohols zur Lösung.

Diese Resultate drängen die Ueberzeugung auf, dass der bei 196—198° schmelzende Körper das Ammoniumsalz einer neuen Säure ist und zwar das der Diisäthionsäure, entstanden durch Vereinigung zweier Moleküle isäthionsauren Ammoniums unter Austritt eines Moleküls Wasser.

Seine Zusammensetzung wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:

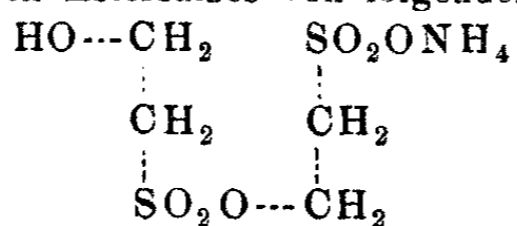


Dies ist jedoch nicht das einzige Produkt, welches bei der Einwirkung hoher Temperatur auf isäthionsaurem Ammonium entsteht. Die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchem das diisäthionsaure Ammonium auskrystallisirt ist, zeigen saure Reaction und beim Concentriren derselben erhält man kleine Mengen eines äusserst hygroskopischen Salzes, welchem nach der Analyse die empirische Formel $C_4H_{13}S_2NO_7$ zukommt.

	Berechnet	Gefunden
C	19.1	—
H	5.1	—
S	25.49	25.3
N	5.5	5.1.

Das oben erwähnte Entweichen von Ammoniak beim Erhitzen des isäthionsauren Salzes würde die Bildung eines sauren diisäthionsauren Salzes erklären. Ein saures Salz müsste sich aber leicht in das neutrale Salz überführen lassen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, denn sättigt man die Mutterlaugen mit alkoholischem Ammoniak und concentrirt sie, sei es auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure, so stellt sich nach kurzer Zeit die saure Reaction wieder ein.

Diese Eigenschaft der fraglichen Verbindung rechtfertigt die Annahme eines gebildeten Estersalzes von folgender Constitution:



Ein solches Salz muss sich natürlich beim Concentriren seiner Lösungen zersetzen und unter Wasseraufnahme in isäthionsaures Ammonium und freie Isäthionsäure zerfallen.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, auf diese Weise isäthionsaures Ammonium vom Schmpkt. 130° zu erhalten resp. die Reaction zu Ende zu führen.

Dieses Salz ist es wohl auch, welches dem Präparate von Seyberth noch angehaftet hat.

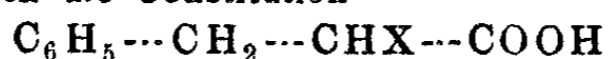
Die kleinen Mengen, in welchen es stets auftritt, seine hygroskopischen Eigenschaften und seine leichte Zersetzbarkeit erschweren die Untersuchung ungemein, jedoch hoffe ich, dass ein fortgesetztes Studium der betreffenden Vorgänge mir es ermöglicht, zu entscheiden, ob hier wirklich ein solches Estersalz vorliegt oder nicht.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

411. Emil Erlenmeyer: Ueber die Constitution der Phenylhalogenpropionsäuren.

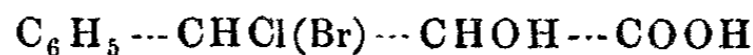
(Eingegangen am 11. August.)

Den Halogenwasserstoffadditionsprodukten der Zimmtsäure ist von verschiedenen Seiten die Constitution

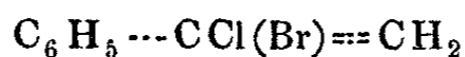


zugeschrieben worden. Nach meinen Erfahrungen über die Additionsprodukte der sogenannten ungesättigten Verbindungen und deren Zersetzungsprodukte spricht mehr Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass sich das Halogen in der Brom- und Jodhydrozimmtsäure nicht in der α -, sondern in der β -Stellung befindet, dass dagegen in den Phenylhalogenmilchsäuren von Glaser das Halogen die α - und das Hydroxyl die β -Stellung einnimmt.

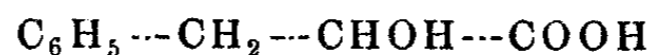
Die der meinigen entgegengesetzte Annahme ist bekanntlich aus Untersuchungen und Betrachtungen von Glaser und von Fittig hervorgegangen. Glaser hat den Unterchlorig- und Unterbromigsäureadditionsprodukten der Zimmtsäure die Constitution:



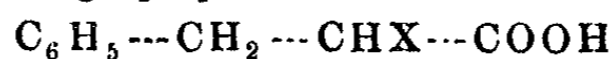
zuerkannt, weil diese beiden Phenylhalogenmilchsäuren beim Erhitzen mit Wasser ein Halogenstyrol liefern, dessen Constitution er durch die Formel:



ausdrücken zu müssen glaubte. Es verstand sich dann weiter von selbst, dass für die durch Wasser und Natriumamalgam aus den Phenylhalogenmilchsäuren entstehende Phenylmilchsäure die Constitution:

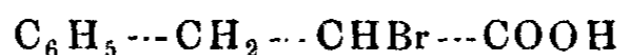


und ferner für die daraus durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff erhaltenen Phenylhalogenpropionsäuren die Constitution:



angenommen werden musste.

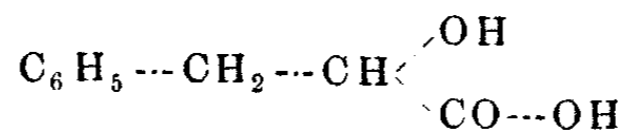
In neuerer Zeit hat nun Fittig direct durch Addition von Bromwasserstoff und von Jodwasserstoff zu Zimmtsäure¹⁾ zwei Phenylhalogenpropionsäuren dargestellt, welche sich nicht nur selber als identisch mit den entsprechenden Glaser'schen Phenylhalogenpropionsäuren erwiesen, sondern sie lieferten auch durch Wassereinwirkung eine mit der Glaser'schen Phenylmilchsäure identische Phenylhydroxypropionsäure. Auf Grund dieser Wahrnehmung, ganz besonders aber auf Grund der Beobachtung, dass die Alkalisalze der Phenylhalogenpropionsäuren in wässriger Lösung der Hauptsache nach in Styrol, Kohlensäure und Halogenmetall zerfallen, hält es auch Fittig für in sehr hohem Grade wahrscheinlich, dass das Halogenatom und die Carboxylgruppe in diesen Säuren mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sein müssen, wenn sich diese Gruppe beim Neutralisiren der Säuren von der Kette ablösen soll. Fittig sagt weiter (Ann. Chem. Pharm. 195, 170): „Die Additionsprodukte von solchen ungesättigten Säuren, deren Constitution die Erfüllung dieser Bedingung unmöglich macht, erleiden keine derartige Spaltung“. „In der Bromhydrozimmtsäure ist diese Bedingung erfüllt, denn diese Säure ist unzweifelhaft nach der Formel:



constituirt; sie lässt sich leicht in Phenylmilchsäure umwandeln und entsteht aus dieser durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, die

¹⁾ Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein Salzsäureadditionsprodukt der Zimmtsäure darzustellen, auch wollte es mir nicht glücken, zu Paranitro- und zu Parasulfozimmtsäure Bromwasserstoff zu addiren.

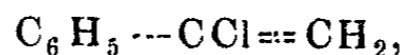
Phenylmilchsäure aber kann nach den Arbeiten von Swarts (Synthese der Zimmtsäure aus α -Bromstyrol) und Glaser nur nach der Formel:



constituirt sein“.

Wäre die Bromhydrozimmtsäure von Glaser und von Fittig wirklich Phenyl- α -brompropionsäure, so müsste die Amidosäure daraus Phenylalanin sein und sich gegen Salzsäure ganz anders verhalten wie die Amidosäure von Fittig's Schüler Posen. Sie dürfte vor allen Dingen kein Chlorammonium bilden, wenn man sie mit Salzsäure auf dem Wasserbad abdampft. Man könnte schon vorhersagen, dass das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Paracumarsäure — vorausgesetzt, dass durch den Einfluss der Hydroxylgruppe in dem Phenyl die Anlagerung von Brom und Wasserstoff nicht in anderem Sinne erfolgt — mit Ammoniak kein Tyrosin liefern würde. Ich habe mich aber auch durch einige in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn A. Lipp ausgeführte Versuche überzeugt, dass das betreffende Ammoniakprodukt kein Tyrosin ist.

Die Grundlage, auf welcher Glaser seine oben erwähnten Constitutionsformeln aufgebaut hat, ist unzweifelhaft in der von ihm angestellten Betrachtung (Ann. Chem. Pharm. 154, 167) zu suchen: „Die Beständigkeit dieser gechlorten Verbindung (des β -Chlorstyrols), welche der des Chlorbenzols nahe kommt, erklärt sich leicht aus der Formel:

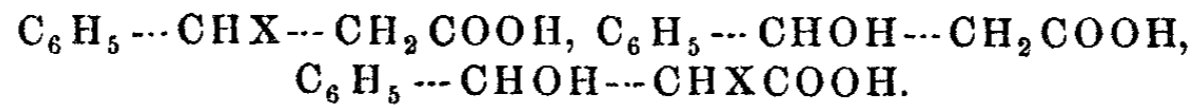


in welcher das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, welches durch drei seiner Affinitäten mit Kohlenstoff gesättigt ist“.

Wäre diese Betrachtung richtig, so müsste das β -Chlorstyrol identisch sein mit dem Chlorstyrol, welches Friedel durch weingeistiges Kali aus dem Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon erhalten hat, und dieses müsste verschieden sein von dem α -Chlorstyrol. Wie das Experiment ergeben hat, ist nicht das β -, sondern das α -Chlorstyrol identisch mit dem Chlorür von Friedel, so dass also gerade in dem weniger beständigen α -Chlorstyrol das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, dessen drei übrige Affinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, in dem beständigeren β -Chlorstyrol befindet sich dagegen das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung, von dessen drei übrigen Affinitäten eine durch Wasserstoff und nur zwei durch Kohlenstoff gesättigt sind¹⁾.

¹⁾ Ein analoges Verhalten finden wir bei den beiden Chlorpropylenen.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft Jahrg. XII.

Es ist hiernach wohl sehr wahrscheinlich, dass die von Glaser und von Fittig dargestellten Säuren durch folgende Formeln auszu-
drücken sind:



Wir sind damit beschäftigt, von dem Phenyläthylaldehyd durch Blausäure und Salzsäure resp. Ammoniak, Blausäure und Salzsäure zu den α -Substitutionsprodukten der Phenylpropionsäure zu gelangen.

412. Ph. Greiff: Ueber einige neue Farbstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Acad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich mich mit dem Chloranil als sehr reactionsfähigem Körper beschäftigt¹⁾ und in neuerer Zeit auch sein Verhalten gegen Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin und Diphenylamin studirt.

Da sich die HH. Schulz und Neuhöffer (diese Berichte X, 1792) die Einwirkung der Chinone auf Amine vorbehalten haben, so hätte ich selbstredend von einer bezüglichen Publication Umgang genommen, wenn nicht die von mir aufgefundenen Reactionen schon durch Patentbeschreibung veröffentlicht wären und in die Technik Eingang gefunden hätten. Lässt man einen Theil Chloranil (nach Gräbe's Vorschrift dargestellt) auf zwei Theile Dimethylanilin einwirken, so beobachtet man schon in der Kälte eine tiefblaue Färbung durch die ganze Masse, durch Erwärmen auf circa 50° vollendet sich die Reaction in der Weise, dass eine schön bronceglänzende Schmelze resultirt, die in Wasser unlöslich, an Alkohol und Essigsäure einen tief blau-violetten Farbstoff von grosser Reinheit abgibt. Verwendet man statt Dimethylanilin Methyl-diphenylamin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der an Schönheit das feinste Blau übertrifft.

Die Reactionen verlaufen sehr glatt und geben hohe Ausbeuten.

Die Sulfurirung der gereinigten Reactionsprodukte geht schwieriger von statten als diejenige des Triphenylrosanilins.

Mit der Feststellung der Bildungsweise und Constitution bin ich beschäftigt. Wie es scheint wirkt 1 Mol. Chloranil auf 2 Mol. Dimethylanilin u. s. w. und die Reaction ist durch den Chinonsauerstoff bedingt.

Chinon giebt sämmtliche Reactionen wie gechlorte Chinone, die Reaction erfolgt indess nicht so leicht und die erhaltenen Produkte zeigen nicht die glänzenden färbenden Eigenschaften.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1863, 340.

Chloranilsäure sowie die Sulfosäuren aus dem Chloranil reagiren in anderer Weise. Phenanthrenchinon giebt unter gleichen Bedingungen blaviolette Körper mit starkem Dichroismus. Ein Zusatz von Chlorzink scheint bei allen Reactionen vortheilhaft.

München, den 9. August 1879.

413. H. Schröder: Neue Dichtigkeitsmessungen fester, organischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 9. August.)

I. Ich habe wieder eine grössere Reihe von Bestimmungen an Präparaten ausgeführt, welche ich in vorzüglicher Beschaffenheit der Kahlbaum'schen Fabrik, und ins besondere Herrn Dr. Bannow dasselbst, verdanke. Die Wägungen haben meist in Olivenöl nach der von mir in Poggendorff's Annal. Bd. 106, S. 226—240 geschilderten Methode statt gefunden, und sind auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum reducirt. Musste die Wägung in einer gesättigten Lösung vorgenommen werden, so konnte sie, wegen Mangel an Material, nur im Pyknometer stattfinden, ist dann nicht selten minder genau, und auch nicht auf den leeren Raum reducirt. Es ist bei manchen Substanzen recht schwierig, gute Bestimmungen zu erhalten. Die Diffusion ist bei fettem Oel eine so langsame, dass es auch in mehreren Tagen nicht gelingt, eine gesättigte Lösung einer Substanz in Oel zu erhalten, wenn man nicht das Oel mit der feingepulverten Substanz in gehörigem Ueberschuss wiederholt und bei möglichst constanter Temperatur anhaltend umrührt.

Meine Messungen sind:

1) Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) = $C_4H_6O_5$; $m = 134$. Den Schmelzpunkt fand ich normal = 100°. Nach dem Schmelzen unter Wasser, Erstarren und Trocknen in Benzol gewogen: $s = 1.559$; $v = 85.9$.

2) Dimethyloxamid = $C_2O_2 \cdot C_2H_2 \cdot C_2H_6$; $m = 116$. Sehr feine, weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl $s = 1.307$; $v = 88.8$. Im Pyknometer erhielt ich $s = 1.281$; $v = 90.5$.

3) Diäthyloxamid = $C_2O_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_4H_{10}$; $m = 144$. Sehr feine, weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl $s = 1.164$ und $s = 1.173$; $v = 123.7$ und $v = 122.8$.

4) Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure) = $C_7H_6O_3$; $m = 138$. Feine, weiche Nadeln. Gepulvert in Olivenöl $s = 1.485$ und $s = 1.482$; $v = 92.9$ und $v = 93.1$.

5) Metaoxybenzoësäure = $C_7H_6O_3$; $m = 138$. Nicht krystallisirt. Fein gepulvert in Oel in 2 übereinstimmenden Versuchen $s = 1.473$; $v = 93.7$.

6) Paraoxybenzoësäure. Das von Kahlbaum erhaltene Präparat war wasserhaltig und gab das Wasser bei 100° ab. Die entwässerte Säure ist $C_7H_6O_3$; $m = 138$. Fein gepulvert in Oel $s = 1.476$ und $s = 1.460$; $v = 93.5$ und $v = 94.5$.

7) Phtalsäureanhydrid = $C_8H_4O_3$; $m = 148$. Schöne, lange Nadeln; sie sind weich und zäh und nur schwierig zu pulvern. In Oel $s = 1.527$ und $s = 1.530$; $v = 96.9$ und $v = 96.7$.

8) Benzoësäureanhydrid = $C_{14}H_{10}O_3$; $m = 226$. Den Schmelzpunkt fand ich normal = 42° . Gepulvert in Oel $s = 1.247$ und $s = 1.234$; $v = 181.3$ und $v = 183.2$. Nach Schmelzen unter Wasser, Erstarren und Trocknen über H_2SO_4 gab es in Wasser gewogen $s = 1.231$ und $v = 183.6$.

9) Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure) = $C_7H_6O_4$; $m = 154$. Bräunliche Knollen. Gepulvert in Benzol $s = 1.542$ und $s = 1.541$; $v = 99.9$ bis 100.0 .

10) Gallussäure (Trioxybenzoësäure, Dioxysalicylsäure) = $C_7H_6O_5$; $m = 170$. Feine Nadeln. Gepulvert in Oel $s = 1.703$ und $s = 1.685$; $v = 99.8$ und $v = 100.9$.

11) Mandelsäure (Phenylglycolsäure) = $C_8H_8O_3$; $m = 152$. Gepulvert in Oel $s = 1.355$ und $s = 1.367$; $v = 112.2$ bis 111.2 .

12) Phenyllessigsäure (Alphatoluylsäure) = $C_8H_8O_2$; $m = 136$. Gepulvert in Oel $s = 1.236$ und $s = 1.220$; $v = 110.0$ und $v = 111.5$.

13) Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) = $C_8H_8O_3$; $m = 152$. Schön krystallisirt. Gepulvert in Benzol $s = 1.385$ und $s = 1.376$; $v = 109.8$ und $v = 110.5$. In ganzen Krystallnadeln $s = 1.364$ und $v = 111.5$.

14) Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) = $C_9H_8O_2$; $m = 148$. Schön krystallisirt. Fein gepulvert in Oel $s = 1.249$ und $s = 1.246$; $v = 118.6$ und $v = 118.8$.

15) Cuminsäure = $C_{10}H_{12}O_2$; $m = 164$. Krystallisirt. Fein gepulvert in Oel $s = 1.169$ und $s = 1.156$; $v = 140.3$ und $v = 141.9$.

16) Orcin (Homobrenzcatechin) = $C_7H_8O_2 \cdot H_2O$; $m = 142$. Den Schmelzpunkt fand ich normal = $57-58^{\circ}$. Grosse, durchsichtige, etwas bräunlich gefärbte Krystalle. Sie geben ein rein weisses Pulver. In Benzol $s = 1.296$ und $s = 1.283$; $v = 109.7$ und $v = 110.7$.

17) Benzamid = $C_7H_5O \cdot NH_2$; $m = 121$. Gepulvert in Oel $s = 1.344$ und $s = 1.338$; $v = 90.0$ und $v = 91.2$.

18) Amidobenzoësäure (Benzaminsäure) = $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CO_2$; $m = 137$. Gepulvert in Benzol $s = 1.515$; $v = 90.5$. In Oel $s = 1.506$; $v = 91.0$.

19) Orthonitrobenzoësäure = $C_7H_5NO_2 \cdot O_2$; $m = 167$. Schön krystallisirt. Gepulvert in Benzol $s = 1.576$ und $s = 1.574$; $v = 106.0$ und $v = 106.1$.

20) Metanitrobenzoësäure = $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot O_2$; $m = 167$. Gepulvert in Oel $s = 1.496$ und $s = 1.492$; $v = 111.6$ und $v = 112.0$.

21) Acetanilid = $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_3O$; $m = 135$. Gepulvert in Oel $s = 1.216$ und $s = 1.205$; $v = 111.0$ und $v = 112.0$.

22) Benzanilid = $C_{12}H_{10} \cdot NH \cdot CO$; $m = 197$. Ein sehr feines Pulver. In Oel $s = 1.321$ und $s = 1.306$; $v = 149.2$ und $v = 150.8$.

23) Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) = $CS \cdot N_2H_2 \cdot C_{12}H_{10}$; $m = 228$. Ein sehr weiches Pulver. In Oel $s = 1.330$ und $s = 1.311$; $v = 171.5$ und $v = 173.9$.

24) Anilinchlorhydrat = $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$; $m = 129.5$. Durchsichtige Tafeln; theilweise etwas grau; pulvert sich rein weiss. In Benzol $s = 1.227$ und $s = 1.216$; $v = 105.6$ und $v = 106.5$. In ganzen Krystallen $s = 1.201$ und $v = 107.8$.

25) Anilinnitrat = $C_6H_7N \cdot HNO_3$; $m = 156$. Gepulvert in Benzol $s = 1.360$ und $s = 1.356$; $v = 114.8$ und $v = 115.0$.

26) Anilinsulfat = $C_{12}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$; $m = 284$. Aeusserst feines Pulver. In Benzol in 2 übereinstimmenden Versuchen $s = 1.377$ und $v = 206.3$.

27) Naphtalin = $C_{10}H_8$; $m = 128$. In gesättigter Oellösung und Pyknometer $s = 1.145$ und $v = 111.9$.

28) Nitronaphtalin = $C_{10}H_7 \cdot NO_2$; $m = 173$. In gesättigter Oellösung im Pyknometer $s = 1.341$ und $s = 1.321$; $v = 129.0$ und $v = 131.0$.

29) α -Naphtol = $C_{10}H_8O$; $m = 144$. In gesättigter Oellösung, welche nur sehr langsam zu Stande kommt, im Pyknometer $s = 1.224$ und $v = 117.8$.

30) β -Naphtol (Isonaphtol); $m = 144$. In gesättigter Oellösung im Pyknometer $s = 1.217$ und $v = 118.2$.

31) Benzoësäures Ammonium = $C_7H_5O_2 \cdot NH_4$; $m = 139$. Gepulvert in Benzol $s = 1.264$ und $s = 1.260$; $v = 110.0$ und $v = 110.3$.

32) Benzoësäures Calcium = $(C_7H_5O_2) \cdot Ca + 3H_2O$; $m = 336$. Gepulvert in Benzol $s = 1.457$; $v = 230.6$. In Oel $s = 1.435$; $v = 234.1$.

II. In diesen Berichten XII, 566 habe ich schon auf die interessante Thatsache aufmerksam gemacht, dass sich die Volume von 8 oder 9 von den wenigen bis dahin bestimmten Benzolderivaten genau als Multipla von $\overline{5.91}$ auffassen lassen. Von den früher mitgetheilten Verbindungen reihen sich noch einige andere, denen ich die Seitenzahl der Mittheilung beifüge, und ebenso von den neuen Benzolderivaten die grosse Mehrzahl dieser Regelmässigkeiten unmittelbar an; von letzteren setze ich die Nummer bei. Ich stelle sie nun sämmtlich, ihrer Sterenzahl nach geordnet, hier zusammen:

- 1) Oxamid = $C_2O_2 \cdot N_2H_4 = 9 \times \overline{5.91} = \underline{53.91}$; beob. 52.8—54.1 (S. 562).
- 2) Acetamid = $C_2H_3O \cdot N_2H_2 = 9 \times \overline{5.91} = \underline{53.91}$; beob. 50.9—53.2 (S. 562).
- 3) Propionamid = $C_3H_5O \cdot N_2H_2 = 12 \times \overline{5.91} = \underline{70.92}$; beob. 70.4—70.9 (S. 562).
- 4) Oxalsäurehydrat = $C_2H_6O_6 = 13 \times \overline{5.91} = \underline{76.83}$; beob. 76.4—77.4 (Diese Berichte X, 851).
- 5) Hydrochinon = $C_6H_6O_2 = 14 \times \overline{5.91} = \underline{82.74}$; beob. 82.6—83.1 (S. 563).
- 6) Dimethyloxamid = $C_2O_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_6 = 15 \times \overline{5.91} = \underline{88.65}$; beob. 88.8—90.5 (No. 2).
- 7) Benzoësäure = $C_7H_6O_2 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.56}$; beob. 94.1—94.6 (S. 562).
- 8) Paranitrophenol = $C_6H_5NO_3 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.56}$; beob. 94.5—94.7 (S. 563).
- 9) Paraoxybenzoësäure = $C_7H_6O_3 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.56}$; beob. 93.5—94.5 (No. 6).
- 10) Paradichlorbenzol = $C_6H_4Cl_2 = 17 \times \overline{5.91} = \underline{100.47}$; beob. 100.2—100.9 (S. 563).
- 11) Carbohydrochinonsäure = $C_7H_6O_4 = 17 \times \overline{5.91} = \underline{100.47}$; beob. 99.9—100.0 (No. 9).
- 12) Gallussäure = $C_7H_6O_5 = 17 \times \overline{5.91} = \underline{100.47}$; beob. 99.8—100.9 (No. 10).
- 13) Paradibrombenzol = $C_6H_4Br_2 = 18 \times \overline{5.91} = \underline{106.38}$; beob. 106.2—106.4 (S. 563).
- 14) Anilinchlorhydrat = $C_6H_7N \cdot HCl = 18 \times \overline{5.91} = \underline{106.38}$; beob. 105.6—106.5 (No. 24).
- 15) Orthonitrobenzoësäure = $C_7H_5NO_2 \cdot O_2 = 18 \times \overline{5.91} = \underline{106.38}$; beob. 106.0—106.1 (No. 19).
- 16) Metanitrobenzoësäure = $C_7H_5NO_2 \cdot O_2 = 19 \times \overline{5.91} = \underline{112.29}$; beob. 111.6—112.0 (No. 20).
- 17) Phenylglycolsäure = $C_8H_8O_3 = 19 \times \overline{5.91} = \underline{112.29}$; beob. 111.2—112.2 (No. 11).
- 18) Acetanilid = $C_8H_9NO = 19 \times \overline{5.91} = \underline{112.29}$; beob. 111.0—112.0 (No. 21).
- 19) Naphtalin = $C_{10}H_8 = 19 \times \overline{5.91} = \underline{112.29}$; beob. 111.9 (No. 27).

20) α -Naphtol = $C_{10}H_8O = 20 \times \overline{5.91} = 118.2$; beob. 117.8 (No. 29).

21) Isonaphtol = $C_{10}H_8O = 20 \times \overline{5.91} = 118.2$; beob. 118.2 (No. 30).

22) Zimmtsäure = $C_9H_8O_2 = 20 \times \overline{5.91} = 118.2$; beob. 118.6—118.9 (No. 14).

23) Tetrachlorbenzol = $C_6H_2Cl_4 = 21 \times \overline{5.91} = 124.11$; beob. 124.6 Gutfleisch.

24) Diäthylloxamid = $C_2O_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_4H_{10} = 21 \times \overline{5.91} = 124.11$; beob. 122.8—123.7 (No. 3).

25) Pikrinsäure = $C_6H_3 \cdot N_3O_7 = 22 \times \overline{5.91} = 130.02$; beob. 129.0—130.9 S. 563).

26) α -Nitronaphtalin = $C_{10}H_7NO_2 = 22 \times \overline{5.91} = 130.02$; beob. 129.0—131.0 (No. 28).

27) Pentachlorbenzol = $C_6HCl_5 = 23 \times \overline{5.91} = 135.93$; beob. 136.6 Gutfleisch.

28) Benzoësäureanhydrid = $C_{14}H_{10}O_3 = 31 \times \overline{5.91} = 183.21$; beob. 183.2—183.6 (No. 8).

29) Anilinsulfat = $C_{12}H_{16}N_2SO_4 = 35 \times \overline{5.91} = 206.55$; beob. 206.3 (No. 26).

Eine Reihe lehrreicher Isosterismen ist hier unmittelbar vor Augen gelegt. Es sind 29 Verbindungen, von welchen 23 den Benzolkern enthalten, deren Volume sich nahe genau als reine Multipla von $\overline{5.91}$ erachten lassen. Diesse Auffassung erhält einigen practischen Werth durch den Umstand, dass sich, wie ich weiter unter zeigen werde, auf Grund derselben mehrere höchst einfache Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Volumconstitution herausstellen.

III. Es ist an sich nicht wahrscheinlich, dass die Stere der mannigfaltigsten Körper von verschiedenen Schmelzpunkten und sonstiger verschiedener Beschaffenheit völlig constant sei; es ist im Gegentheil zu erwarten, dass die Stere im engen Grenzen veränderlich sein müsse, weil die Wägungen nicht bei entsprechenden Temperaturen, sondern alle bei nahe gleicher Temperatur vorgenommen werden. Die berechneten Volume können desshalb keineswegs für richtiger oder genauer gelten, als die beobachteten. Dass die Stere bald etwas grösser, bald etwas kleiner ist, als $\overline{5.91}$, scheint mir besonders daraus hervorzugehen, dass die isomeren Verbindungen häufig sehr nahe gleiche, aber zum Theil doch sicher verschiedene Volume darbieten. So ist von mir beobachtet:

1. { Hydrochinon = 82.6—83.1.
Pyrocatechin = 81.6—82.1.
Paraoxybenzoësäure = 93.5—94.5.
2. { Metaoxybenzoësäure = 93.7.
Orthooxybenzoësäure = 92.9—93.1.
3. { Orthonitrophenol = 95.8—96.3.
Paranitrophenol = 94.5—94.7.
4. { Mandelsäure = 111.2—112.2.
Anissäure = 109.8—110.5.
5. { Isonaphtol = 118.2.
 α -Naphtol = 117.8.

Die Volume der Glieder jeder dieser fünf Gruppen unterscheiden sich nicht genug, um verschiedene Condensationen, d. h. eine ungleiche Sterenzahl in denselben anzunehmen; es ist nur eine kleine Modification der Stere selbst angezeigt. Sie unterscheiden sich zum Theil auch nicht mehr, als auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt werden kann.

Während Hydrochinon = $14 \times \overline{5.91} = 82.74$ die Stere der Benzoësäure hat, kommt dem Pyrocatechin wohl die kleinere Stere $\overline{5.8}$ etwa zu; während Paraoxybenzoësäure mit Benzoësäure = $16 \times \overline{5.91} = 94.6$ völlig isoster ist, scheint Orthooxybenzoësäure ebenfalls die Stere $\overline{5.8}$ und Metaoxybenzoësäure eine zwischen 5.9 und 5.8 liegende Stere zu haben. Während das Volum der Mandelsäure ein Multiplum von $\overline{5.91}$ ist, scheint das der Anissäure das gleiche Multiplum von $\overline{5.8}$. Während Paranitrophenol = $16 \times \overline{5.91} = 94.6$ mit Benzoësäure isoster ist, scheint Orthonitrophenol die etwas grössere Stere $\overline{6.0}$ bis $\overline{6.05}$ zu haben.

IV. Unter den Sauerstoffverbindungen, respective Säuren, ergeben sich die nachfolgenden sehr lehrreichen Relationen, welche ebenso viele Belege enthalten, dass der Sauerstoff Volume einnimmt, welche in einfachen Condensationsverhältnissen stehen. Völlig isoster sind nach den Beobachtungen:

1. { Aepfelsäure = $C_4H_6O_5$; beob. v = 85.9—86.0 (1).
Weinsäure = $C_4H_6O_6$; beob. v = 85.7 (diese Ber. X, 851).
2. { Benzoësäure = $C_7H_6O_2$; beob. v = 94.6 (S. 562).
Paraoxybenzoësäure = $C_7H_6O_3$; beob. v = 93.5—94.5 (6).
3. { Resorcin = $C_6H_6O_2$; beob. v = 86.3 (S. 563).
Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$; beob. v = 86.1—87.3 (S. 563).
4. { Phenyllessigsäure = $C_8H_8O_2$; beob. v = 110.0—111.5 (12).
Anissäure = $C_8H_8O_3$; beob. v = 109.5—110.5 (13).
5. { Protocatechusäure = $C_7H_6O_4$; beob. v = 99.9 (9).
Gallussäure = $C_7H_6O_5$; beob. v = 99.8—100.9 (10).

6. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Benzamid} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}; \text{ beob. } v = 90.0-91.2 \text{ (17).} \\ \text{Benzaminsäure} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2; \text{ beob. } v = 90.5-91.0 \text{ (18).} \end{array} \right.$

Für unorganische Oxyde habe ich schon früher nachgewiesen, dass die Paare:

- 1) Kupferoxydul = Cu_2O und Kupferoxyd = Cu_2O_2 ;
- 2) Quecksilberoxydul = Hg_2O u. Quecksilberoxyd = Hg_2O_2 ;
- 3) Rothcs Bleisuperoxyd = Pb_3O_4 und braunes Bleisuperoxyd = Pb_3O_6 ;
- 4) Reguläre arsenige Säure = As_2O_3 und Arsensäure = As_2O_5

respective völlig isoster sind.

Die Summe aller dieser Thatsachen stellt das Gesetz einfacher Condensationsverhältnisse des Sauerstoffs im festen Zustande für jeden unbefangenen Forscher ausser Zweifel.

V. Bereits habe ich eine grosse Reihe von Thatsachen vorgelegt, aus welchen hervorgeht, dass die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im festen Zustande im Allgemeinen den Raum einer Stere einnehmen, und dass durch davon abweichende, besondere Condensationsverhältnisse bestimmte Körpergruppen charakterisirt sind. Die vorstehenden Beobachtungen bringen nun eine Reihe weiterer sehr lehrreicher Belege hinzu.

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Oxamid} = \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 = 9 \times \overline{5.91} = \underline{53.91} \\ \text{Dimethyloxamid} = \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 = 15 \times \overline{5.91} = \underline{88.65} \\ \text{Diäthyloxamid} = \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10} = 21 \times \overline{5.91} = \underline{124.11} \end{array} \right.$$

Differenz:

$$\text{C}_2^2\text{H}_4^4 = 6 \text{ Steren.}$$

$$\text{C}_2^2\text{H}_4^4 = 6 \text{ Steren.}$$

$$2. \left\{ \begin{array}{l} \text{Benzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.6} \\ \text{Phenyllessigsäure} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = 19 \times \overline{5.8} = \underline{110.2} \end{array} \right\} \text{C}_1^1\text{H}_2^2 \\ = 3 \text{ Steren.}$$

$$3. \left\{ \begin{array}{l} \text{Benzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.6} \\ \text{Zimmtsäure} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 = 20 \times \overline{5.91} = \underline{118.2} \end{array} \right\} \text{C}_2^2\text{H}_2^2 = 4 \text{ Steren.}$$

Für Zimmtsäure und Benzoësäure hatte ich den gleichen Schluss schon aus den Silbersalzen beider Säuren gezogen (S. 565).

$$4. \left\{ \begin{array}{l} \text{Paraoxybenzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.6} \\ \text{Mandelsäure} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = 19 \times \overline{5.91} = \underline{112.29} \end{array} \right\} \text{C}_1^1\text{H}_2^2 \\ = 3 \text{ Steren.}$$

$$5. \left\{ \begin{array}{l} \text{Orthooxybenzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 16 \times \overline{5.8} = \underline{92.8} \\ \text{Anissäure} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = 19 \times \overline{5.8} = \underline{110.2} \end{array} \right\} \text{C}_1^1\text{H}_2^2 \\ = 3 \text{ Steren.}$$

6. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pyrogallussäure} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = 15 \times \overline{5.8} = \underline{87.0} \\ \text{Anissäure} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = 19 \times \overline{5.8} = \underline{110.2} \end{array} \right\} \text{C}_2^2\text{H}_2^2 = 4 \text{ Steren.}$
7. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Paraoxybenzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.6} \\ \text{Carbohydrochinonsäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 = 17 \times \overline{5.91} = \underline{100.47} \end{array} \right\} \text{O}_1^1 = 1 \text{ Stere.}$
8. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hydrochinon} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = 14 \times \overline{5.91} = \underline{82.74} \\ \text{Carbohydrochinonsäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 = 17 \times \overline{5.91} = \underline{100.47} \end{array} \right\} \text{C}_1^1\text{O}_2^2 = 3 \text{ Steren.}$
9. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Naphtalin} = \text{C}_{10}\text{H}_8 = 10 \times \overline{5.91} = \underline{112.29} \\ \text{Isonaphtol} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} = 20 \times \overline{5.91} = \underline{118.20} \end{array} \right\} \text{O}_1^1 = 1 \text{ Stere.}$
10. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Benzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 16 \times \overline{5.91} = \underline{94.56} \\ \text{Orthonitrobenzoësäure} = \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2 = 18 \times \overline{5.91} = \underline{106.38} \end{array} \right\} \text{N}_1^1\text{O}_2^2 - \text{H}_1^1 = 2 \text{ Steren.}$

Alle diese Beziehungen lehren, dass Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Regel den Raum einer Stere erfüllen.

VI. Geht man von dieser Regel aus, so ergibt sich für den Benzolkern eine Stere mehr, als er Elementaratome enthält. Die Verbindungen z. B.:

- 1) Benzoësäure = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} = 16 \times \overline{5.91}$,
- 2) Paranitrophenol = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O} = 16 \times \overline{5.91}$,
- 3) Phtalsäureanhydrid = $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 = 16 \times \overline{6.05}$,
- 4) Orthonitrobenzoësäure = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2 = 18 \times \overline{5.91}$,
- 5) Phenyllessigsäure = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 19 \times \overline{5.8}$,
- 6) Naphtalin = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4 = 19 \times \overline{5.91}$,
- 7) Isonaphtol = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O} = 20 \times \overline{5.91}$,
- 8) Zimmtsäure = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = 20 \times \overline{5.91}$

enthalten alle, dem Benzolkern entsprechend, eine Stere mehr als Elementaratome.

Andere Beziehungen, welche sich nahe legen, will ich vorerst zurückhalten und abwarten, ob sie sich noch anderweitig bestätigen werden.

Karlsruhe, den 7. August 1879.

414. Franz Hinteregger: Diffusionsversuche an Lösungen sauer reagirender Salzgemische.

[Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.]

(Eingegangen am 11. August.)

Seit den berühmten Arbeiten von Graham sind die Einzelheiten der Hydrodiffusion vielfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen, indem man einerseits durch Diffusion von stationär concentrirt erhaltenen Lösungen die endosmotischen Aequivalente selbst zu bestimmen suchte, andererseits die ungleich schnelle Diffusion verschiedener Substanzen in der darstellenden Chemie oder Technik benutzte, oder indem man die Differenzen in der Zusammensetzung der zu diffundirenden und der diffundirten Lösungen für die Erklärung der Stoffvertheilung in den Organismen heranzog. Ein Fall der letzteren Art, auf den Maly¹⁾ ausführlich aufmerksam gemacht hat, besteht in der Möglichkeit, die Bildung saurer Flüssigkeiten resp. saurer Secrete aus nicht sauren, oder auch aus alkalisch reagirenden Mutterflüssigkeiten zu erklären. Es scheint sich nämlich ziemlich allgemein zu zeigen, dass die Säuren und sauren Salze schneller diffundiren als die neutralen Salze, so dass das Verhältniss von Base zu Säure im Diffusat ein anderes wird, als es in der ursprünglichen Flüssigkeit war. Mehrere solcher Beobachtungen sind schon in den Arbeiten Graham's²⁾ enthalten; so diffundirt z. B. Schwefelsäure schneller als Magnesiumsulfat, Salzsäure schneller als Kochsalz, Salpetersäure schneller als salpetersaures Natron. Aehnliche Versuche hat Posch³⁾ mit Gemischen von Mono- und Dinatriumphosphat angestellt, welche, wenn sie auch keine vollständige Uebereinstimmung zeigten, doch im Allgemeinen ein rascheres Diffundiren des sauren Phosphates ergaben.

Sehr zahlreiche Bestimmungen der relativen Diffusionscoefficienten bei gleichzeitiger Diffusion von zwei Salzen (welche entweder die Säure oder die Base gemeinsam hatten) hat Marignac⁴⁾ angestellt.

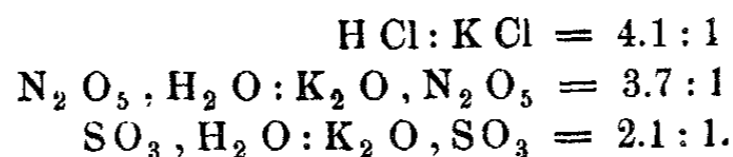
Da Marignac wesentlich einen anderen Zweck verfolgte, nämlich den, zu untersuchen, welche Beziehungen zwischen den relativen Coefficienten der gleichzeitigen Diffusion der zwei Salze und ihren Diffusionscoefficienten im getrennten Zustande obwalten, so wurden meist neutrale Salze und nur in wenigen Fällen Säuren mit in den Versuch gezogen. In den letzteren Fällen verhielten sich die mittleren Coefficienten der gleichzeitigen Diffusion von:

¹⁾ Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus etc. Zeitschrift für physiologische Chemie I, 174.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 56 u. 129.

³⁾ Diese Berichte IX, 164.

⁴⁾ Gmelin u. Kraut I. Naumann's allg. u. physikal. Chem. S. 597.



Marignac stellte auf Grund seiner Untersuchungen den Erfahrungssatz auf, dass in den Verbindungen die einzelnen Basen und Säuren dieselbe Reihenfolge der Diffusibilität behaupten als im freien Zustande, und indem er sowohl für die negativen als positiven Radicale Reihen mit abnehmender Diffusibilität construirt, erhält er:

- 1) für die negativen Gruppen die Reihe:
Cl; Br; J; NO₃; ClO₃; ClO₄; MnO₄; Fl; CrO₄; SO₄; CO₃;
- 2) für die positiven Gruppen die Reihe:
H; K; NH₄; Ag; Na; Ca; Ba; Pb; Hg; Mn; Mg; Zn; Cu; Al.

Hierin läge eigentlich schon die Lösung der Frage über das relative Diffusionsvermögen der Salze zu dem der in ihnen enthaltenen Säuren im freien Zustande, denn der Wasserstoff steht allen Metallen voran, aber gerade die Versuche mit Säuren sind sehr wenige, Gemische von freien Säuren und sauren Salzen oder von sauren und neutralen Salzen sind gar nicht in den Bereich der Untersuchungen gezogen, und die Versuche auf organische Säuren ebenfalls nicht ausgedehnt worden, so dass ich, um hierzu einen Beitrag zu liefern, an einer Reihe von Gemischen Diffusionsversuche anstellte, die in Folgendem hier mitgetheilt werden.

Versuche mit Kaliumsulfaten und Schwefelsäure.

Sofern nichts anderes angegeben, dienten zu den folgenden Diffusionsversuchen Kautschukringe, mit Pergamentpapier überspannt, als Aussengefäße flache Glasschalen. In den ersten zwei Versuchsreihen wurden Gemische von Schwefelsäure und saurem Sulfat, in der dritten solche von saurem und neutralem Sulfat angewandt. Behufs der Analyse wurde in einer Portion die über das neutrale Sulfat vorhandene Säure mit Viertelnormalnatronlauge titirt und eine andere Portion im Platintiegel eingedampft, geglüht und mit kohlsaurem Ammon behandelt. Die sämtlichen Zahlen bedeuten Procente der gelösten Substanzen, nicht der Lösung.

Versuch I. Lösung von saurem Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

In der ursprünglichen Lösung waren auf 98.20 pCt. KHSO₄ 1.79 pCt. H₂SO₄, also ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure über das Monosulfat. Die Aussenflüssigkeit wurde anfänglich alle zwei, später alle vier Stunden gewechselt, und bei jedesmaligem Wechsel die zur Analyse nöthige Menge von Innenflüssigkeit herausgenommen. Die Aussenflüssigkeit wurde bei diesem Versuche nicht analysirt.

	K ₂ SO ₄ pCt.	KHSO ₄ pCt.	H ₂ SO ₄ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit.	—	98.20	1.80
Innenflüssigkeit in 2 Stunden . .	7.50	92.48	—
- - 4 - . .	16.89	83.10	—
- - 6 - . .	28.42	71.57	—
- - 10 - . .	35.78	64.32	—
- - 14 - . .	42.94	57.05	—
- - 18 - . .	69.02	30.97	—

Versuch II. Lösung von saurem Sulfat und Schwefelsäure.

Hierbei enthielt die ursprüngliche Lösung die Substanzen in dem Verhältniss von 64.05 pCt. KHSO₄ auf 35.94 pCt. H₂SO₄, also einen grossen Ueberschuss von freier Schwefelsäure. In den Dialysator wurden 150 ccm der Lösung gebracht, während das Aussenwasser 300 ccm. betrug.

In Intervallen von 2 Stunden wurde die Aussenflüssigkeit erneuert, und dann sowohl Innen- als Aussenflüssigkeit analysirt.

Zur grösseren Sicherheit wurde bei dieser Reihe das Kalium nicht nur als Sulfat, sondern auch als Kaliumplatinchlorid gewogen, und aus beiden Bestimmungen das Mittel genommen.

Ursprüngliche Lösung:

KHSO₄ = 64.05 pCt.

H₂SO₄ = 35.94 -

Innenflüssigkeit nach 2 Stunden: Aussenflüssigkeit nach 2 Stunden:

KHSO₄ = 69.25 pCt. KHSO₄ = 32.61 pCt.

H₂SO₄ = 30.74 - H₂SO₄ = 67.38 -

Innenflüssigkeit nach 4 Stunden: Aussenflüssigkeit nach 4 Stunden:

KHSO₄ = 71.50 pCt. KHSO₄ = 58.13 pCt.

H₂SO₄ = 28.49 - H₂SO₄ = 41.86 -

Innenflüssigkeit nach 6 Stunden: Aussenflüssigkeit nach 6 Stunden:

KHSO₄ = 80.12 pCt. KHSO₄ = 68.83 pCt.

H₂SO₄ = 19.87 - H₂SO₄ = 31.16 -

Versuch III. Lösung von neutralem und saurem Sulfat.

Nachdem die beiden vorstehenden Reihen gezeigt haben, dass die Innenflüssigkeiten immer an Kalium reicher, und ärmer an Schwefelsäure wurden, wurde versucht an einem Gemisch, das sehr reich an saurem und ärmer an neutralem Sulfat war, ersteres vollständig hinweg zu diffundiren, so dass die Innenflüssigkeit nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirte. Dies konnte zwar nicht erreicht werden wegen der nach einiger Zeit eintretenden, zu grossen Verdünnung der Flüssigkeit, aber die folgenden Zahlen zeigen doch, dass bei forcirter Diffusion der Gehalt der Innenflüssigkeit von 29.74 pCt.

K_2SO_4 auf 90.03 pCt. K_2SO_4 gesteigert werden konnte. Um solche forcirte Wirkung zu erreichen, wurde die Diffusion durch Anwendung von fließendem Wasser als Aussenflüssigkeit beschleunigt und die dialysirende Fläche verdoppelt, was mit einem in folgender Weise construirten, übrigens keineswegs neuen Apparate erreicht werden konnte. Derselbe bestand aus zwei äusseren Holzrahmen, die mit Glasplatten versehen waren und aus drei inneren, je $1\frac{1}{2}$ cm starken Kautschukrahmen; zwischen den letzteren waren zwei ausgespannte Pergamentblätter eingeklemmt, wodurch drei parallelepipedische Räume entstanden, von denen der innere die zu dialysirende Flüssigkeit, die beiden äusseren das durch Röhrchen zu- und abfließende Wasser aufnahmen. Durch Schrauben, welche die Rahmen aneinander pressten, war wasserdichter Verschluss hergestellt. Durch diese Anordnung des Versuches war die zu dialysirende Flüssigkeit an beiden Seiten von fließendem Wasser umgeben und die Diffusion konnte mit doppelter Geschwindigkeit stattfinden.

Die Menge des beim Versuche den Apparat passirenden Wassers wurde gemessen und die Innenflüssigkeit nach je 4 Stunden analysirt.

Die zu dem folgenden Versuche angewandte Lösung enthielt 29.74 pCt. K_2SO_4 und 70.25 pCt. $KHSO_4$; natürlich konnte nur die Innenflüssigkeit analysirt werden.

Versuchsdauer in Stunden	K_2SO_4 pCt.	$KHSO_4$ pCt.	Liter Wasser passirten den Apparat
—	29.74	70.25	—
4	41.60	58.40	15
8	63.54	36.46	27
12 ¹⁾	75.75	24.24	34.5
16	90.03	9.97	53

Die vorstehenden 3 Tabellen geben das bestimmte Resultat, dass das Verhältniss von Säure und Base in den Diffusaten der angewandten Gemische ein anderes ist, als in der ursprünglichen Flüssigkeit, und zwar diffundirt freie Schwefelsäure schneller als das saure Sulfat, und letzteres schneller als das neutrale Sulfat.

Damit ist für die genannten Verbindungen das im positiven Sinne entschieden worden, was untersucht werden sollte. Aus meiner Versuchsreihe I. geht aber noch etwas anderes Erwähnenswerthes hervor, nämlich die Zersetzung des sauren Kaliumsulfates durch Wasser, ein Fall, den schon Graham gekannt hat, der aber in einer so progressiven Weise nie zur Anschauung gebracht worden ist. Die ur-

¹⁾ Die nach 12 Stunden stark verdünnt gewordene Lösung wurde eingeeengt und der weiteren Dialyse unterworfen.

sprüngliche Flüssigkeit enthielt zufolge der Analyse mehr Schwefelsäure als das Monosulfat verlangt, daher kein Dikaliumsulfat. Nach 18stündiger Diffusion sind in der Innenflüssigkeit 69.02 pCt. neutrales Disulfat und nur mehr 30.9 pCt. Monosulfat.

Wie haben wir uns nun diese Zersetzung vorzustellen? Es ist schon längst bekannt, dass bei der Bereitung des sauren Kaliumsulfates, selbst aus einer einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure enthaltenden, wässerigen Lösung zuerst immer neutrales Salz auskristallisirt. Wir wissen ferner aus Berthelot's Untersuchungen, dass wenn man zu einer neutralen Kaliumsulfat enthaltenden Lösung ein zweites Aequivalent bereits verdünnter Schwefelsäure hinzufügt, eine Wärmeentwicklung nur dann stattfindet, wenn das ursprüngliche neutrale Salz in concentrirter Lösung vorhanden war, dagegen bleibt jede Wärmeentwicklung aus, wenn die Lösung des neutralen Salzes verdünnt ist. Aus diesem folgert Berthelot, dass das saure Kaliumsulfat als solches nur in concentrirter Lösung besteht, während es in verdünnter Lösung durch den Ueberschuss des Wassers dissociirt wird.

Das Resultat der Versuchsreihe I. setzt sich daher aus zwei Processen zusammen: 1) aus der Dissociation durch Wasser, 2) aus dem ungleichen Diffusionsvermögen von Säure und Salz.

Versuchsreihe mit Oxalsäure und Oxalaten.

Versuch IV. Ein Versuch mit Oxalsäure und Kaliumhydroxalat am Kautschukringdialysator gab folgendes nicht gleichsinnig verlaufendes Resultat:

Kaliumhydroxalat und überschüssige Oxalsäure.

	C_2HKO_4 pCt.	$C_2H_2O_4$ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit	93.92	6.07
Innenflüssigkeit nach 2 Stunden . .	94.86	5.13
- - 4 - . .	83.99	15.99
- - 6 - . .	93.22	6.78

Man sieht, dass nach Verlauf von 2 Stunden mehr Säure durchgegangen war, nach 4 Stunden dagegen das Verhältniss sich umgekehrt hatte, um nach 6 Stunden wieder den anfänglichen Verlauf zu nehmen. Ganz analoge Ergebnisse zeigten sich bei mehreren solcher Versuche.

Versuch V. Bei einer mit Natriumhydroxalat und überschüssiger Oxalsäure vorgenommenen Gefässdiffusion, wobei in einem Glaszylinder unter eine Schicht destillirten Wassers eine Lösung von 35.46 pCt. C_2HNaO_4 und 64.53 pCt. $C_2H_2O_4$ gebracht wurde, zeigte die

Analyse der oberen Hälfte der Flüssigkeit nach drei Wochen folgendes Resultat:

	C_2HNaO_4 pCt.	$C_2H_2O_4$ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit	35.46	64.53
obere Hälfte nach 3 Wochen	18.24	81.75

Während bei diesem letzten Versuche V. wie bei der Sulfatreihe die Säuremoleküle die grössere Beweglichkeit gegenüber dem Salze zeigen, ergibt sich aus Versuch III. eine sprungweise Aenderung in der Diffusion, die nur in Aenderungen der Versuchsbedingungen ihre Ursache haben kann.

Aehnliches ist schon oft wahrgenommen und die Geduld mancher Versuchsansteller hart erprobt worden. So sind neben den vielen Versuchsreihen in der Arbeit von Posch, die die schnellere Diffusion des Monophosphates ergaben, solche, in denen nach einigen Stunden eine Umkehrung eintrat.

Harzer¹⁾ kommt nach zahlreichen Versuchen zu dem Schlusse, dass eine und dieselbe Membran bei öfterer Anwendung Modificationen zeigt, und dass durch Veränderungen, welche die Membran selbst erleidet, wesentliche Unterschiede herbeigeführt werden können.

Runeberg's Untersuchungen haben für die regellosen und widersprechenden Functionen der Membranen (Schafdarm) eine Ursache darin gefunden, dass die Membran unter dem Einflusse des Druckes mit der Zeit impermeabler wird, bei Entlastung dagegen wieder eine permeablere Beschaffenheit annimmt. Bei Runeberg's Arbeit hat es sich um grössere Drucke gehandelt, während bei den von mir angestellten Diffusionsversuchen von wesentlichen Druckveränderungen keine Rede sein konnte.

Es fällt daher diese Ursache der Membranänderung weg, indess scheint nur die Annahme übrig zu bleiben, dass gewisse Salze bei längerer Einwirkung, z. B. die Oxalate, Phosphate, die Membran in ihrem Dichtezustand zu ändern vermögen, während andere, wie die Sulfate, solche Aenderungen nicht zu bewirken scheinen; freilich ist es trotzdem noch immer unklar, dass die Diffusate alternirend bald säurereicher, bald salzreicher sind.

Es sind aus diesem Grunde bei Substanzen der ersten Art zur Prüfung ihres relativen Diffusionsvermögens nur Gefässdiffusionsversuche in Betracht zu ziehen. Unter solcher unbedenklicher Einschränkung gilt auch für die Oxalsäure (Versuch V.) eine schnellere Diffusion als für die Alkalioxalate.

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1856, 11.

Versuche mit Natronphosphaten

wurden angestellt mit Mischungen von Mono- und Dinatriumphosphat; sie sind eine Fortsetzung der Versuche von Posch und gaben dasselbe Resultat, d. h. in den meisten Fällen (z. B. besonders schön in Versuch VI.) geht NaH_2PO_4 viel rascher durch die Membran als Na_2HPO_4 , während mitunter auch eine Diffusion im umgekehrten Sinne beobachtet wird. Behufs Analyse bestimmte ich das Gewicht des Glührückstandes $x \text{P}_2\text{O}_5 + y \text{Na}_2\text{O}$ eines gemessenen Volumens der Lösung und zog von demselben das in einer andern Portion mit Uranacetat titrirte P_2O_5 ab; die Differenz gab das Natron.

Versuch VI. Die ursprüngliche Lösung enthielt 39.62 pCt. Na_2O und 60.37 pCt. P_2O_5 . Die Aussenflüssigkeit wurde nach je einer Stunde untersucht, erneuert, und jedesmal auch eine Probe der Innenflüssigkeit analysirt.

Ursprüngliche Lösung:
 $\text{Na}_2\text{O} = 39.62$ pCt.
 $\text{P}_2\text{O}_5 = 60.37$ -

Innenflüssigkeit nach 1 Stunde:	Aussenflüssigkeit nach 1 Stunde:
$\text{Na}_2\text{O} = 39.93$ pCt.	$\text{Na}_2\text{O} = 34.64$ pCt.
$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.06$ -	$\text{P}_2\text{O}_5 = 65.35$ -
Innenflüssigkeit nach 2 Stunden:	Aussenflüssigkeit nach 2 Stunden:
$\text{Na}_2\text{O} = 40.41$ pCt.	$\text{Na}_2\text{O} = 32.50$ pCt.
$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.58$ -	$\text{P}_2\text{O}_5 = 67.50$ -
Innenflüssigkeit nach 3 Stunden:	Aussenflüssigkeit nach 3 Stunden:
$\text{Na}_2\text{O} = 42.62$ pCt.	$\text{Na}_2\text{O} = 31.31$ pCt.
$\text{P}_2\text{O}_5 = 57.37$ -	$\text{P}_2\text{O}_5 = 68.68$ -

Versuch VII. Die ursprüngliche Flüssigkeit enthielt 40.19 pCt. Na_2O und 59.81 pCt. P_2O_5 .

Versuch	Innenflüssigkeit		Dauer des Versuches	Bemerkung
	Na_2O pCt.	P_2O_5 pCt.		
a	38.76	61.23	2 Stunden	} im beschriebenen Apparat
b	40.29	59.70	2 -	
c	30.68	69.31	5 -	

Da die analogen Versuche von Posch mit Natriumhippurat und freier Hippursäure keine vollständige Uebereinstimmung zeigen, so wurden dieselben wieder aufgenommen. Bei den Versuchen mit Hippursäure wurde dieselbe so bestimmt, dass von einer gemessenen Menge der Lösung der Trockenrückstand bestimmt, und dann nach dem Einäschern das Natrium als Sulfat gewogen wurde.

Die gemeinschaftlich für folgende drei Versuche angewandte Lösung enthielt 55.91 pCt. Natriumhippurat und 44.08 pCt. freie Hippursäure.

	Natriumhippurat pCt.	Hippursäure pCt.
a. Innenflüssigkeit nach 1 Stunde .	55.20	44.79
b. - - 4 Stunden	54.85	45.14
c. ¹⁾ - - 1 Stunde .	49.94	50.05

Die freie Hippursäure diffundirte also stets langsamer als das Salz.

Schliesslich wurden Diffusionsversuche mit dem Häutchen des Eies angestellt. Auf folgende Weise gelingt es leicht, das ganze Eihäutchen intact zu erhalten. Durch eine Oeffnung an der Spitze des Eies saugt man mit einer Pipette den Inhalt desselben aus, und nachdem man es sorgfältig ausgewaschen, füllt man es mit verdünnter Salz- oder Essigsäure. Die durch das Häutchen diffundirende Säure erzeugt zwischen Membran und Schale eine so lebhaft Kohlensäureentwicklung, dass erstere gleichmässig abgehoben und wenn die Oeffnung gross genug ist, zu derselben herausgetrieben wird. Eine solche Membran stellt durch ihre Zartheit der Diffusion wohl die geringsten Hindernisse entgegen.

Das osmotische Gleichgewicht auf beiden Seiten der Membran ist sehr schnell hergestellt und deshalb mussten schon nach sehr kurzer Versuchsdauer die Flüssigkeiten analysirt werden.

a. Ursprüngliche Flüssigkeit:

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.02 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.97 \text{ -}$$

Innenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde: Aussenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde:

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.64 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 36.93 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.35 \text{ -} \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 63.06 \text{ -}$$

b. Ursprüngliche Flüssigkeit:

$$\text{Na}_2\text{O} = 40.19 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.81 \text{ -}$$

Innenflüssigkeit nach $\frac{1}{2}$ Stunde: Aussenflüssigkeit nach $\frac{1}{2}$ Stunde:

$$\text{Na}_2\text{O} = 40.78 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 38.17 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.22 \text{ -} \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 61.89 \text{ -}$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass übereinstimmend mit Marignac's Versuchen in den meisten Fällen die Säure schneller diffundirt als die Base, dass hierbei aber auch Störungen vorkommen können, wie die Versuche mit den Phosphaten gezeigt haben; ganz entgegengesetzt verhielt sich das Gemenge von freier Hippursäure und Natriumhippurat, was seinen Grund in der so verschiedenen Löslichkeit der beiden Körper zu haben scheint.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, Hrn. Prof. Dr. R. Maly für seine gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ Wurde bei 40—50° C. angestellt.

415. H. Tappeiner: Zur Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Hr. Latschinoff (diese Berichte XII, 1022) macht auf einen Widerspruch zwischen seinen und meinen Arbeiten aufmerksam, der ihm vollkommen unerklärlich erscheint. Er giebt nämlich (diese Berichte X, 2059) an, dass er bei Oxydation von Cholsäure durch Kaliumpermanganat nur Essigsäure, Kohlensäure und Cholesterinsäure (Redtenbacher's) erhalten habe und glaubt deshalb die Angaben bezüglich der Entstehung hoher Fettsäuren bei Oxydationen mit anderen Mitteln auf unreine Säure beziehen zu müssen, welcher die erwähnten fetten Säuren beigemischt sind und von denen sie nur durch Umkrystallisiren des Barytsalzes befreit werden können. Diese Mittheilung war mir bei Abfassung meiner ausführlichen Abhandlung bekannt, ich glaubte aber auf sie nicht weiter zurückkommen zu müssen, einmal weil es mir selbstverständlich schien, dass zwei mit so differenten Reagentien wie Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat und Schwefelsäure unternommene Oxydationen nicht nothwendig dieselben Produkte liefern müssten, und zweitens weil ich mich gegen den Vorwurf mit noch fettsäurehaltiger Chlorsäure gearbeitet zu haben, durch meine Angaben über die Darstellung der benutzten Säure genügend geschützt glaubte. Nach dieser neueren Aeusserung Hr. Latschinoff's wäre jetzt wohl die Reihe an mir es für vollkommen unerklärlich zu finden, wie der Verfasser dazu kommt ohne jedwede Prüfung zwei mit so verschiedenen Mitteln unternommene Reactionen als identisch anzusehen und die mit dem einen Reagens erhaltenen Produkte als Verunreinigung der Ausgangssubstanz zu erklären, nur weil er sie mit dem anderen nicht erhalten konnte. Ich könnte mich daher vorerst damit begnügen Hr. Latschinoff aufzufordern meine Versuche zu wiederholen; da ich aber in jedem Falle derartige unfruchtbare Erörterungen nicht fortzusetzen gedenke, will ich, um abzuschliessen, ausführlich die Gründe darlegen, weshalb die von mir verwendete Cholsäure frei von jedem Gehalte an Fettsäuren sein musste. 1. Wurde schon bei der Darstellung der Säure auf die Entfernung der Fettsäuren durch Verwandlung beider in die Barytsalze und Trennung des in Wasser löslichen cholsauren von den unlöslichen fettsauren Salzen Rücksicht genommen. 2. Stimmte die Analyse der Säure mit der Strecker'schen Formel überein, es konnte dieselbe also höchstens mit Spuren von Fettsäuren, welche sich in den Zahlen nicht mehr bemerkbar machten, verunreinigt sein. Aus einem Gramm solcher Säure aber erhielt ich durch Oxydation beispielsweise eine zur Anstellung einer Analyse genügende Quantität des Gemenges hoher Fettsäuren. 3. Löste sich besagte Cholsäure in Barytwasser klar auf und gab die aus dem Filtrate wieder dar-

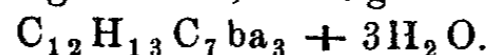
gestellte, freie Säure bei der Oxydation die hohen Fettsäuren. 4. Habe ich, um nichts zu versäumen, auch die in ihr Barytsalz verwandelte Cholsäure, nach Latschinoff's Vorschrift, nochmals umkrystallisirt, wengleich ich den Nutzen dieser Operation nicht einsehen konnte, denn wenn beim Lösen der Säure im Barytwasser fette Säuren mit in Lösung gegangen wären, müssten sie als die am schwersten löslichen Salze in der Krystallisation, die reine Cholsäure hingegen in der Mutterlauge zu finden sein. Die darauf folgende Oxydation lieferte wieder dasselbe Resultat.

Diese letzthin vorgenommenen Oxydationen waren für mich nicht ganz nutzlos, da sie mir eine Bedingung wieder zu erkennen gaben, welche ich allerdings in meinen ersten, mit kleinen Mengen unternommenen Versuchen immer unbewusst inne hielt, nicht aber später, als mir grössere Mengen von Cholsäure zur einmaligen Oxydation zur Verfügung standen, eben weil sie sich jetzt nicht mehr als nothwendig erwies. Arbeitet man nämlich nur mit Grammen (1—5), so ist es zur Gewinnung der Fettsäuren nothwendig, von Anfang an die Oxydation nur ganz schwach zu unterhalten, dieselbe aber sehr lange (24 Stunden und länger) dauern zu lassen. Lässt man hingegen die Oxydation lebhafter werden und bricht sie dementsprechend früher ab (nach 2—3 Stunden), so erhält man weder Fettsäuren noch Cholsäuren, ja überhaupt keine in Wasser unlöslichen Säuren, wogegen die Cholesterinsäure in grossen Mengen vorhanden ist. Diese Erfahrung bewegt mich, zugleich entgegen der Erörterung in meiner früheren Abhandlung, jetzt jene Ansicht als die wahrscheinlichste hinzustellen, welche die bei der Oxydation auftretenden drei Körper, Stearinsäure (und deren benachbarte homologe Glieder), Cholsäure und Cholesterinsäure von einem Moleküle Cholsäure der üblichen Schreibweise durch parallel laufende Reactionen entstehen lässt, deren Intensitäten vom Gange der Oxydation abhängig sind, so dass bald nur eine, bald zwei, bald alle drei Säuren in wechselndem Mengenverhältnisse neben Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden. Damit ist zugleich ausgesprochen, dass die Cholsäure in ihrem Baue einer ungesättigten hohen Fettsäure sehr nahe stehen muss und keine anderweitigen Gruppen in ihrem Moleküle birgt, zumal keinen aromatischen Kern, wie dies letzthin mehrmals als wahrscheinlich hingestellt wurde (u. A. H. Bayer, Zeitschrift für physiol. Chemie III. Bd. 5. Heft). Ich füge diesen Bemerkungen noch zwei weitere Ergänzungen meiner früheren Arbeit hinzu. Sie betreffen beide die Cholesterinsäure.

Ich hatte dort angegeben, dass von den Salzen dieser Säure nur das saure Silbersalz krystallisire, jetzt habe ich auch das neutrale Barytsalz krystallisirt erhalten und zwar durch Erhitzen der kalt gesättigten Lösung der Säure in Barytwasser auf 120° im ge-

schlossenen Rohre, dessen Wände sich in kurzer Zeit mit langen, weissen Prismen dicht besetzen, welche nach dem Erkalten der Röhre sich nicht wieder auflösen und auch von reinem Wasser nur schwierig angegriffen werden. Sie wurden rasch mit Wasser abgespült und analysirt.

0.2335 g an der Luft oder über Schwefelsäure getrockneter Krystalle wogen, bei 115° getrocknet, 0.206 g und gaben 0.154 g SO₄Ba.



	Berechnet	Gefunden
Ba	43.22	43.95
3H ₂ O	54.00	62.00.

Das geringe Mehr an Barium ist auf Bildung von Spuren von Bariumcarbonat während des Abspülens der Krystalle, vielleicht auch während des Erhitzens der Lösung in der Röhre zurückzuführen.

Ich habe ferner angegeben, dass die Cholesterinsäure beim Erhitzen auf 198° in ihre Brenzsäure übergeht. Für grössere Mengen ist indess diese einfache Darstellungsart nicht anwendbar. Es bilden sich zu viel braune, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche, wasserstoffärmere, kohlenstoffreichere Körper. Die Bildung derselben wird vermieden, wenn die Cholesterinsäure nicht für sich, sondern als Lösung in Glycerin auf die angegebene Temperatur gebracht wird; die Ueberführung in die Brenzsäure wird hierdurch aber erheblich verlangsamt und ist erst nach 5—8 Tagen beendet. Durch Verseifung der gebildeten Glyceriate, Entfernung von geringen Mengen flüchtiger Säuren (Propionsäure), durch Destillation, Ausschüttelung mit Aether wird nach dem Verdunsten die Brenzsäure als hellgelber Syrup, schliesslich als gummiartige Masse erhalten. Analysirt, giebt sie häufig um $\frac{1}{2}$ —1 pCt. zu hohem Gehalt an Kohlenstoff; dies und der Umstand, dass die letzten Reste der Säure sich nur langsam in Alkalien lösen, sprechen dafür, dass bei dem beschriebenen Darstellungsverfahren häufig kleine Mengen von Anhydrid mitgebildet werden. Die Analysen der dargestellten Salze stimmen hingegen mit den für Brenzcholesterinsäure geforderten Zahlen gut überein, z. B.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₅ Ag ₂	Gefunden
C	29.86	29.82
H	3.16	3.34
Ag	48.86	48.61.

416. Wilh. Thörner: Ueber den im *Ag. atrotomentosus* vorkommenden chinonartigen Körper.

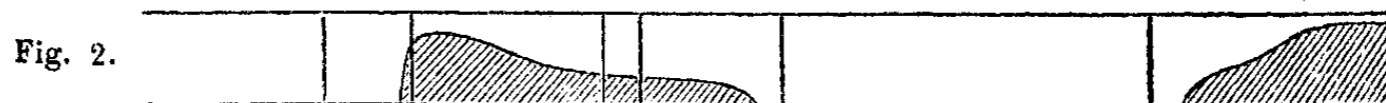
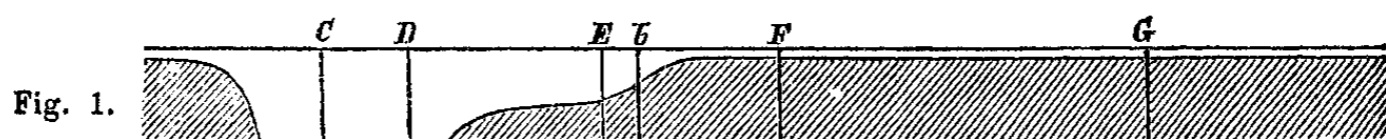
II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. August.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte Seite 533 machte ich der Gesellschaft einige Mittheilungen über eine im *Ag. atrotomentosus* aufgefundene, chinonartige Körper. Im vergangenen Herbst habe ich nun von diesem Schwamm, um die neue Verbindung eingehender studiren zu können, grössere Mengen zu sammeln gesucht, doch leider nicht mit den gewünschten Erfolgen, da diese Pilzspecies im Verhältniss zu früheren Jahren gerade merkwürdig sparsam vorkam. Aus 1250 g getrocknetem *Ag. atrotomentosus* erhielt ich durch Ausziehen mit Aether im Verdrängungsapparat und Reinigen nach der schon beschriebenen Weise 18 g Chinon.

Den Eigenschaften dieses Pilzkörpers habe ich nur wenig hinzuzufügen. Er ist leicht löslich mit schmutzig gelber Farbe in Alkalien, dagegen fast unlöslich in Baryt- und Kalkhydrat. Die Alkalisalze konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die rothe, alkoholische Lösung des Chinons zeigt, durch den Spectralapparat ¹⁾ betrachtet, ein tief rothes Band zwischen *B* und *D*, welches gleich hinter *D* schwächer wird und bei *E b* fast vollständig verschwindet (Fig. 1). Versetzt man nun diese verdünnte Lösung mit der geringsten Spur Ammoniak ²⁾, so nimmt sie eine schön violette Farbe an und man erhält das charakteristische Absorptionsspectrum der Ammoniakverbindung. Roth und Blauviolett bleiben ungeschwächt, Gelb und Grün nach Blau allmählig abnehmend, verschwinden fast vollständig, ebenso auch Ultraviolett (Fig. 2).



Erhitzt man das Chinon mit Brom in essigsaurer Lösung, so wird es leicht verändert, die sich bildenden, unkrystallisirbaren Produkte laden jedoch zu einer eingehenden Untersuchung nicht ein.

¹⁾ Es wurde zu diesen Beobachtungen ein Mikrospectroskop von Sorby-Browning benutzt.

²⁾ Bei Zusatz von grösseren Mengen tritt Trübung ein. Es ist dies eine äusserst empfindliche Reaction (auch ohne Spectralapparat) die geringste Menge Chinon nachzuweisen.

Versetzt man eine heisse, alkoholische Lösung des Chinons mit einem Ueberschuss von conc. Ammoniak, so scheidet sich momentan das Ammoniumsalz als ein schmutzig grüner Körper aus, während die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt. Es wird abfiltrirt und einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Die Ammoniakverbindung stellt dann ein krystallinisches, schmutzig grünes Pulver dar, welches in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin unlöslich, in kochendem absoluten Alkohol und Aceton kaum löslich, in verdünntem Alkohol und Wasser dagegen mit schön violetter Farbe leicht löslich ist. Der Körper wird schon leicht durch Säuren, ja selbst schon beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung an der Luft zu Chinon regenerirt. Beim Erhitzen für sich tritt unter Abspaltung von Ammoniak ebenfalls Rückwandlung in Chinon ein.

Versetzt man die violette, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Lösungen von Metallsalzen, so treten Fällungen von mehr oder weniger schön gefärbten Lacken ein:

Bariumchlorid erzeugt einen graurothen, metallisch glänzenden, krystallinischen Niederschlag,

Calciumchlorid erzeugt einen flockigen, schmutzig rosa Niederschlag,

Magnesiumsulfat erzeugt einen schön grünen, krystallinischen Niederschlag,

Bleiacetat erzeugt einen flockigen, braungrünen Niederschlag,

Eisenchlorid erzeugt einen flockigen, schwarzen Niederschlag,

Quecksilberchlorid erzeugt einen flockigen, schön dunkelgrünen Niederschlag,

Alaun erzeugt einen flockigen, braunschwarzen Niederschlag,

Kupfersulfat erzeugt einen flockigen, rothbraunen Niederschlag,

Platinchlorid erzeugt einen flockigen, braunen Niederschlag,

Silbernitrat erzeugt einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag,

Natriumcarbonat bringt nur eine schmutzig grünbraune Färbung hervor.

Von diesen Salzen wurde der Bariumlack genauer untersucht. Derselbe wurde dargestellt durch Fällen der heissen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium und so als ein schmutzig fleischfarbiges, krystallinisches Pulver erhalten, welches sich durch das Mikroskop zu kleinen, farblosen Blättchen oder Säulchen auflösen liess. 0.4427 g dieses lufttrockenen Bariumsalzes, ca. 2 Stunden bei 130—135° getrocknet, verloren 0.0414 g = 9.35 pCt. Wasser, indem die Verbindung eine silbergraue Farbe annahm. Beim Liegen an der Luft trat jedoch unter Aufnahme des ganzen Krystallwassergehalts sehr schnell wieder die ursprüngliche, röthliche Farbe auf.

0.3946 g getrocknetes Bariumsalz ergaben:

0.1936 g BaSO_4 = 0.1138 g Ba = 28.84 pCt. Ba.

Die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ verlangt 30.4 pCt. Ba und die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{Ba}$ verlangt 25.22 pCt. Ba.

Es scheint hiernach in der analysirten Verbindung ein Gemisch von neutralen und sauren Bariumsalzen vorzuliegen.

Die Diacetylverbindung des Chinons habe ich schon in meiner ersten Abhandlung beschrieben, einen entsprechenden Benzoësäureäther darzustellen, wollte mir nicht so leicht gelingen. Durch Erhitzen des Cinon mit einem Ueberschuss von Benzoësäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf $160-170^{\circ}\text{C}$. erhält man nach zeitraubender und mühevoller Reinigung einen aus Chloroformalkohol in kleinen, gelben Nadeln krystallisirenden und bei 285°C . unter Verkohlungs schmelzenden Körper, der wahrscheinlich den erwarteten Aether darstellt. Der geringen Ausbeute wegen, musste auf ein genaueres Studium leider Verzicht geleistet werden. Nebenher entstanden noch kleinere Quantitäten einer krystallinischen, rothbraunen Verbindung, die nur in Alkohol und Aceton mit schön violetter Farbe löslich ist.

Von Oxydationsmitteln wird das Chinon sehr leicht angegriffen und bei einigermaassen heftiger Einwirkung gleich vollständig verbrannt. So konnten mit Chromsäure in Eisessig, übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung und Salpetersäure (rauchender und solcher vom spec. Gew. 1.4) keine Resultate erzielt werden, es treten hier stets weiter gehende Zersetzungen ein. Besser hingegen verliefen die Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure, wobei neben geringen Mengen eines gelben Nitrokörpers Pikrinsäure und Oxalsäure entstanden.

Werden je 0.5 g Chinon mit 50ccm Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) und 100 ccm Wasser in einen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, so hat sich nach ungefähr einer halben Stunde das anfangs braunschwarze, in der Flüssigkeit suspendirte Chinon zum geringeren Theil in ein unlösliches, goldgelbes Nitroprodukt verwandelt, während gleichzeitig der grössere Theil in Lösung gegangen ist und der Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe ertheilt. Es wird filtrirt und ausgewaschen.

Das gelbe Filtrat wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft, worauf die Pikrinsäure sich beim Erkalten in kleinen, gelben Prismen ausscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelben Blättchen anschiessen, bei $121-121\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. schmelzen und alle sonstigen Eigenschaften dieser Säure zeigen. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus Alkohol und Wasser in gelben Nadeln, die beim Erhitzen im Reagenzrohr explodiren. Aus der von der Pikrinsäure abfiltrirten Mutterlauge kann nach dem Ausziehen mit Aether die Oxalsäure leicht als oxalsaurer Kalk abgeschieden werden. Phtalsäure konnte dagegen in den Aetherauszügen nicht nachgewiesen werden.

Bei einem möglichst quantitativ angestellten Nitrirungsversuch wurden aus 1 g Chinon 0.79 g Pikrinsäure erhalten. Die Theorie verlangt, wenn ein Molekül Chinon $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ in ein Molekül $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ verwandelt wird, 1.12 g Pikrinsäure.

Der bei dieser Reaction als Nebenprodukt entstehende Nitrokörper stellt ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver dar und lässt sich sehr schwer reinigen. Er ist leicht löslich in wässrigen Alkalien und Ammoniak mit schön weinrother Farbe. Die Ammoniumverbindung löst sich auch, aber schwerer, in Alkohol. Durch Säuren wird er als gelbe, flockige Masse ausgefällt. Der Nitrokörper ist unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Wasser, ziemlich leicht löslich mit intensiv gelber Farbe in Alkohol und Chloroform. Er schmilzt unter Zersetzung bei 255—260° C.

Durch Reductionsmittel wird das Chinon in sehr verschiedener Weise angegriffen und verändert. Beim Erhitzen mit alkoholischer schwefliger Säure tritt keine Umwandlung ein, durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure, oder saurem schwefligsauren Natron auf 150—160° C. dagegen wurden in geringer Menge braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln erhalten (Chinhydron?), die in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich sind und sich äusserst leicht durch Alkali u. s. w. in den Ausgangskörper zurückführen lassen.

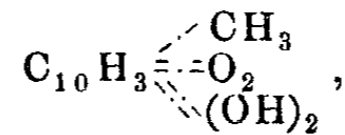
Versetzt man das Chinon in Alkohollösung mit concentrirter Salzsäure und Zink und erwärmt auf dem Wasserbade, so wird die anfangs rothe Flüssigkeit allmählig farblos, indem sich eine graugelbe Masse ausscheidet. Diese wird bei Luftabschluss abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Dasselbe Reductionsprodukt entsteht auch sehr leicht beim Erhitzen des Pilzkörpers mit Jodwasserstoff im geschlossenen Glasrohr auf 140—150° C. oder auch schon beim Kochen mit diesem Reagenz am Rückflusskühler. Es wird durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol von löslichen Beimengungen befreit und stellt dann ein gelbgraues, schwach glänzendes, krystallinisches Pulver dar, welches in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist. Dieser Körper (Hydrochinon?) lässt sich schon durch längeres Kochen mit Alkohol, Aceton oder Wasser, sehr leicht aber durch Behandeln mit Alkalien zu Chinon regeneriren. Er schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech unter Verkohlung.

Versetzt man das farblose, alkoholische Filtrat der Reduction mit Zink und Salzsäure mit Wasser, so fallen in geringer Menge weisse Flocken aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether in schönen, weissen Nadeln anschiessen und bei 162—164° C. schmelzen. Dieser Körper lässt sich weder durch Alkalien oder Eisenchlorid, noch durch Behandlung mit dem Chromsäureoxydationsgemisch oder durch vorsichtige Oxydation mit freier Chromsäure in den Ausgangskörper zurückführen, er scheint vielmehr bei allen diesen Einwirkungen unverändert zu bleiben. Leider konnte derselbe wegen Mangel an Material augenblicklich nicht eingehender untersucht werden; doch dürfte ein genaues Studium gerade dieser Verbindung zur Aufklärung der Constitution dieses Pilzkörpers beitragen.

Die Reduction mit glühendem Zinkstaub, welcher ich grössere Mengen meines Chinon geopfert habe, ergab leider negative Resultate. Es traten hierbei unter Abscheidung grosser Mengen Kohle grosse Quantitäten eines beim Entzünden schwach leuchtenden Gases auf. 1 g Chinon ergab 425 ccm Gas ¹⁾, welches aus Wasserstoff und leichten Kohlenwasserstoffen bestand, von einem festen Kohlenwasserstoff konnten durch Ausziehen des Röhreninhalts mit Aether nur so geringe Spuren erhalten werden, dass nicht einmal der Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

Aus diesen Resultaten kann mit Sicherheit die Constitution des vorliegenden Farbstoffes leider noch nicht festgestellt werden. Die in meiner ersten Abhandlung mitgetheilten Analysen stimmen sehr gut mit einem Dioxychinon $C_{11}H_8O_4$ und zwar dem Methyldioxy-naphtochinon,



überein, und ist es nicht zu leugnen, dass das vorliegende Chinon mit dem von Liebermann ²⁾ untersuchten Dioxynaphtochinon in seinem Verhalten viele Aehnlichkeiten zeigt. Der genannte Forscher erhielt zwar bei der Behandlung des Naphtazarins mit Salpetersäure nur Oxalsäure, doch ist es leicht denkbar, dass die Oxydation zu Pikrinsäure auch hier nur unter ganz bestimmten, vielleicht schwerer zu treffenden Bedingungen erfolgt. Wegen Mangel an Zeit war es mir bis jetzt nicht möglich, diese Reaction mit dem schwer zu beschaffenden Naphtazarin genauer zu studiren, doch hoffe ich dies demnächst nachholen zu können ³⁾. Für das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Verbindung spricht auch noch das Auftreten so grosser Mengen Wasserstoff und Kohlenwasserstoff bei der Zinkstaubreaction und der dadurch bedingte schlechte Verlauf derselben, wie dies auch schon Keussler ⁴⁾ und andere Forscher bei der Reduction der Frangulinsäure, Chrysophansäure und des Emodins beobachtet haben. Durch ein eingehendes Studium des bei der Zinksalzsäurereaction auftretenden, farblosen Reductionsproduktes hoffe ich die Constitution des vorliegenden Chinons endgültig aufklären zu können, glaubte aber die aufgestellte Formel als die wahrscheinliche der Gesellschaft nicht länger vorenthalten zu sollen.

¹⁾ Die Verbrennung von 410 ccm Gas lieferte 0.2136 g Kohlensäure und 0.2372 g Wasser = 0.0583 g Kohlenstoff und 0.0263 g Wasserstoff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 328.

³⁾ Bei einer kleinen Quantität unreinen Naphtazarins, welche ich der Güte des Hrn. Prof. C. Liebermann verdanke, konnte ich bei der Behandlung mit Salpetersäure mit Sicherheit keine Pikrinsäure nachweisen, Seide und Wolle wurden jedoch von der Lösung gelb gefärbt.

⁴⁾ Pharm. Zeitschrift für Russland 1878.

Aus den von dem Chinon abfiltrirten Mutterlaugen konnte nach dem Verdunsten zur Trockne keine mit charakteristischen Eigenschaften versehene basische Körper dargestellt werden, dagegen wurde daraus durch Ausziehen mit Alkali, Kochen mit Thierkohle u. s. w. geringe Mengen einer nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 54° C. schmelzende Säure erhalten.

Dieselbe ist sehr leicht löslich in Petroläther, Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, besonders verdünntem und unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze und das Ammonsalz sind leicht löslich in warmem Wasser und scheiden sich beim Erkalten gallert- oder seifenartig aus. Barium-, Calcium-, Blei- und Silbersalz bilden weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge, das Silbersalz dunkelt schnell nach. Die Säure scheint der Fettreihe anzugehören, der geringen Quantität wegen musste jedoch auf ein eingehenderes Studium Verzicht geleistet werden.

417. Wilh. Thörner: Ueber eine neue, im *Agaricus integer* vorkommende, organische Säure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. August.)

Schon am Schluss einer vorjährigen Mittheilung¹⁾ brachte ich die Notiz, dass im *Ag. integer* (Speitäubling) grössere Mengen Mannit enthalten seien und sich mit Leichtigkeit daraus isoliren liessen. Bei einer weiteren Untersuchung dieses Schwammes, welche bezweckte, aber leider nach dieser Richtung noch nicht mit dem gewünschten Erfolge gekrönt, das giftige Princip desselben kennen zu lernen und näher zu untersuchen, hatte ich Gelegenheit, die Menge des in diesem Pilz enthaltenen Mannits genauer zu bestimmen.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der getrocknete und zerkleinerte Schwamm so lange mit frischen Mengen Alkohol ausgekocht, bis die Auszüge beim Erkalten keine Krystalle mehr abschieden. Die anfänglich hellbraunen Auszüge wurden allmählig fast farblos. Sie wurden von den Krystallen abfiltrirt und bis fast zur Syrupconsistenz eingedampft. Der so als mehr oder weniger unreine Krystallmasse erhaltene Mannit wurde am leichtesten durch Auskochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und so als schneeweisse Nadeln erhalten, die bei 165—166° schmolzen. Aus 1000 g getrocknetem *Ag. integer* wurden so 190—200 g Mannit erhalten. Es dürfte demnach dieser sehr häufig vorkommende, leicht zu sammelnde und kenntliche

¹⁾ Diese Berichte XI, 533.

Schwamm ein weiteres Mittel an die Hand geben, grössere Mengen von Mannit billigst und leicht darzustellen.

Die vom Mannit abfiltrirten, dunkelbraunen, alkoholischen Lösungen wurden wiederholt längere Zeit mit Thierkohle gekocht und so fast farblos erhalten. Dann wurden sie auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mit Wasser der noch vorhandene Mannit ausgezogen und abfiltrirt. Der fast weisse Filtrerrückstand wurde nach dem Auskochen mit Salzsäure, um vorhandene basische Körper zu entfernen, mit Natronlauge, die mit ungefähr $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol versetzt war, kochend in Lösung gebracht, filtrirt und auf dem Wasserbade der Alkohol vollständig verjagt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, wobei sich die Säure als ein schwach gelb gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel ausschied. Sie wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle vollständig gereinigt und so als schneeweisse, bei $69\frac{1}{2}$ — 70° schmelzende Nadelchen erhalten. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

Verbrennung im Luftstrom.

- 1) 0.2424 g angew. Substanz ergaben:
 0.6610 g CO_2 = 0.1803 g C = 74.4 pCt. C
 0.2728 - H_2O = 0.0303 - H = 12.5 - H.
- 2) 0.2226 g angew. Substanz ergaben:
 0.6029 g CO_2 = 0.1644 g C = 73.9 pCt. C
 0.2562 - H_2O = 0.0285 - H = 12.7 - H.

Verbrennung mit gepulvertem, chromsauren Blei.

- 3) 0.2047 g angew. Substanz ergaben:
 0.5595 g CO_2 = 0.1526 g C = 74.55 pCt. C
 0.2374 - H_2O = 0.0264 - H = 12.90 - H.
- | | Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ | Gefunden im Mittel |
|---|--|--------------------|
| C | 74.4 pCt. | 74.29 pCt. |
| H | 12.4 - | 12.70 - |
| O | 13.2 - | - - |

Diese Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen, büschelförmig gruppirten Nadelchen, die bei $69\frac{1}{2}$ — 70° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Ligroin, in kaltem Alkohol und Eisessig und unlöslich in Wasser. Sie krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in mehr oder weniger schönen Nadelchen, aus Benzol in Blättchen, aus Chloroform in Warzen. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, besonders nach Zusatz von Alkohol. Das Ammoniumsalz krystallisirt beim Erkalten in kleinen Blättchen, die Alkalisalze scheiden sich flockig, oder aus concentrirten Lösungen

gallertartig aus. Das Barium-, Calcium-, Magnesium-, Blei- und Silbersalz bilden, aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch die entsprechenden Metallsalze gefällt, unlösliche, weisse, flockige Niederschläge, das Kupfersalz einen gleichen, hellblauen Niederschlag. Das Silbersalz dunkelt an der Luft stark nach.

Das Bariumsalz, sowie auch das Bleisalz ist wasserfrei. Das Bleisalz schmilzt bei $113\frac{1}{2}$ — 114° und erstarrt wieder bei 113° . Bei der Analyse dieser Körper zeigte es sich, dass hier stets Gemische von sauren und basischen Salzen vorlagen, denn bei jeder neuen Darstellung der Salze unter ganz gleichen Versuchsbedingungen wurden andere Zahlen erhalten. So erhielt ich bei der Analyse des Bariumsalzes: 23.5 pCt. Ba, 25.8 pCt. Ba, 24.1 pCt. Ba und 27.7 pCt. Ba; $C_{15}H_{29}O_2ba$ verlangt 22.13 pCt. Ba. Das Bleisalz ergab 27.73 pCt. Pb, wogegen $C_{15}H_{29}O_2pb$ verlangt 30.04 pCt. Pb.

Die vorliegende Säure scheint nach diesen Beobachtungen den Fettsäuren und wahrscheinlich der Essigsäurereihe anzugehören. Weitere Versuche behalte ich mir noch vor.

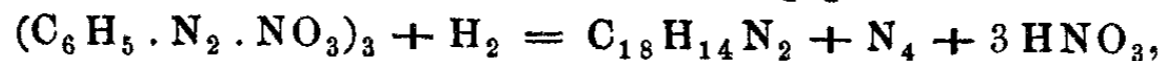
Alkaloidartige Körper aus dem Schwamm zu isoliren, ist bei den in Anwendung gebrachten Methoden nicht gelungen, doch hoffe ich in anderer Weise auch hier zum Ziele zu gelangen.

Marburg, den 6. August 1879.

418. S. Gabriel: Einwirkung der Blausäure auf einige Diazoverbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVII; eingegangen am 11. August.)

Es ist bisher nicht nachgewiesen, dass man durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure oder von Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, auf Diazoverbindungen den Cyanrest einfach zu übertragen vermag. Dahin zielende Versuche sind von den HH. Cunze und Hübner¹⁾ mit Blausäure und Diazoamidobenzoësäure angestellt worden; sie erhielten aber nicht die erwartete Cyanbenzoësäure, sondern Amidobenzoësäure neben harzartigen Körpern. Die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzolnitrat führte Hrn. P. Griess²⁾ zu drei Verbindungen, von denen die eine sich als Azobenzol erwies, die zweite, $C_{18}H_{14}N_2$, nach folgender Gleichung gebildet erschien:



die dritte endlich, ein rothbraunes Oel, nicht untersucht werden konnte, weil die Reinheit des Präparates zweifelhaft erschien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 106.

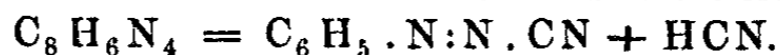
²⁾ Diese Berichte IX, 132.

Die angeführten, wenig umfangreichen Resultate veranlassten mich, die Einwirkung der Blausäure auf Diazoverbindungen unter möglichst einfachen Bedingungen zu studiren: Cyankalium und ein Salz des Diazobenzols bildeten das Ausgangsmaterial für meine Versuche, deren Ergebnisse ich des Semesterschlusses halber bereits heute anführe, weitere Ausführungen für eine spätere Mittheilung vorbehaltend.

Giesst man eine kalte, wässrige Lösung von Diazobenzolsulfat oder -nitrat portionsweise in eine gekühlte Lösung von Cyankalium, so entsteht jedesmal eine orangefelbe Trübung, welche sich bei heftigem Agitiren sehr bald zu feinen Krystallen verdichtet; letztere dunkeln sehr leicht nach und zersetzen sich unter Schäumen zu schmierigen Massen, wenn man nicht für genügende Kühlung sorgt oder die Lösung des Diazobenzolsalzes zu hastig einträgt. Die abfiltrirte und gewaschene Krystallmasse wird in wenig lauen Alkohols gelöst und zur Lösung eine kleine Menge warmen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich lohbraune, breite, derbe Prismen aus, welche alsbald abfiltrirt werden müssen, da sie sich in Berührung mit der Mutterlauge nach einigen Stunden in ein braunes Harz verwandeln würden. Der neue Körper schmilzt bei 69° und lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	60.79	60.76
H	4.11	3.80
N	35.21	35.44

Die berechneten Werthe beziehen sich auf die Formel:

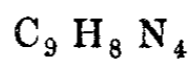


Auf welche Weise die in der aufgelösten Formel angegebenen Componenten des neuen Körpers verkettet sind, müssen weitere Versuche lehren, bemerkenswerth ist seine leichte Zersetzbarkeit; mit Wasser gekocht giebt er Blausäure ab, gleichzeitig gehen röthliche Oeltropfen in die Vorlage über, während im Kolben ein braunes Harz und eine weinrothe Flüssigkeit zurückbleibt, welche beim Erkalten einen geringen, feinnadlig-krySTALLINISCHEN Bodensatz abscheidet.

Um die dem beschriebenen Körper gegebene Formel zu stützen, wurden Versuche angestellt, die analogen Verbindungen aus Substitutionsprodukten des Diazobenzols zu gewinnen. In der That wurde aus Bromdiazobenzolnitrat (aus Bromanilin vom Schmelzp. 61°) ein bromhaltiges, rostbraunes, körnig-krySTALLINISCHES Produkt vom Schmelzpunkt 127.5° erhalten, welches Werthe lieferte, die auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrN}_4$ hinweisen, aber nicht völlig passen, da die Verbindung ungemein leicht zersetzlich scheint. Bessere Resultate liessen sich mit Diazotoluol¹⁾ (aus Paratoluidin) erzielen. Die Toluolverbindung

¹⁾ Auch hier empfiehlt es sich, das Diazosalz in die Cyankaliumlösung zu giessen, und nicht umgekehrt, da man letzterenfalls nur schwierig Krystalle, meistens ein braunrothes Oel erhält.

ist widerstandsfähiger als die beiden vorherbeschriebenen Körper; sie krystallisirt aus warmem, verdünntem Alkohol in gruppenweise vereinigten Krystallblättchen und Nadeln, welche rothgelbe Farbe besitzen und bei 77.5° schmelzen; doch tritt auch unterhalb dieser Temperatur z. B. bei 60° nach längerer Zeit Schmelzung unter Aufschäumen ein. Das zu analysirende Präparat wurde daher über Schwefelsäure getrocknet; es lieferte Zahlen, welche mit der Theorie



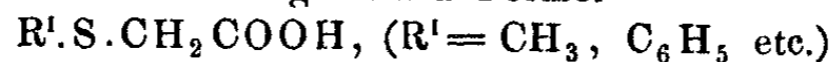
genügend übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	62.79	62.57
H	4.65	5.02
N	32.56	32.42.

419. S. Gabriel: Ueber einige Derivate der Sulfacetsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVIII; eingegangen am 12. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher nach Claësson's und Blomstrand's¹⁾ Versuchen die Natriummercaptide der fetten und aromatischen Reihe auf Chloressigsäure resp. deren Aether unter Bildung von Sulfacetsäuren der allgemeinen Formel



einwirken, liess erwarten, dass auch die Herstellung von Säuren der Formel $\text{R}^2 (\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ aus zweibasischen Mercaptanen wie Phnylen- oder Toluylendisulphydrat gelingen werde.

Die Versuche haben diese Voraussicht bestätigt.

1) Phnylendisulfacetsäure (= Phnylendithioglycol- oder Thioresorciindiessigsäure) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ wird erhalten, wenn man ein Molekül Thioresorcin²⁾ und zwei Moleküle Chloressigsäure in warmer, alkalischer Lösung zusammengemischt: die Flüssigkeit erhitzt sich ohne sich zu trüben³⁾ und giebt auf Zusatz von Salzsäure eine ölige, bald erstarrende Fällung. Diese wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich unter zuvoriger Trübung als feines Pulver abscheidet, welches unter dem Mikroskop in Gestalt verwachsener Plättchen erscheint. Die Kryställchen schmelzen bei 127° zu einer trüben Flüssigkeit, welche sich erst gegen 150° völlig aufhellt.

¹⁾ Diese Berichte IV, 717 und VIII, 902. Vergl. auch Erlenmeyer und Lisenko. Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, 134.

²⁾ Pazschke, Jahresbericht 1870, 555.

³⁾ Eine Mischung von Natriumphnylmercaptid und Chloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge erstarrt beim Erhitzen zu einem Krystallbrei vom Natriumsalz der Phnylsulfacetsäure, deren Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$ lag, während Claësson (loc. cit.) 43.5° angiebt. Das Silbersalz der Säure enthielt 39.28 statt 39.27 pCt. Ag; der Schwefelgehalt der Säure war 19.38 statt 19.05 pCt.

Die Analyse der Säure ergab einen Schwefelgehalt von 24.49 pCt.; ber. 24.81 pCt. S, während das Silbersalz an Silber enthielt 45.39 pCt.; ber. 45.76 pCt. Ag.

2) Toluyldisulfacetsäure (Toluyldithioglycolsäure) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$. Das als Ausgangsmaterial dienende Toluyldisulfhydrat war von Hrn. Dennstedt aus dem bei 52° schmelzenden Toluyldisulfonchlorid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitet, zeigte den Schmelzpunkt $34.5-35^\circ$ und wurde durch die Analyse seines gelbroth gefärbten Bleisalzes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{Pb}$ controlirt, welches 57.58 pCt. statt 57.34 pCt. S enthielt. Die Umwandlung des Disulfhydrats in die Toluyldisulfacetsäure geschah analog der zuvor beschriebenen Bereitung der entsprechenden Phenylverbindungen; die neue Säure ist ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich und scheidet sich daraus in Form verzweigter, zu Gruppen vereinigter Nadeln ab, welche unter vorangehender Sinterung bei 151° bis 151.5° schmelzen. Der Schwefelgehalt der Verbindung betrug

Gefunden	Berechnet
23.62 pCt.	23.53 pCt.

Es lag nahe die der zuerst beschriebenen Säure entsprechende Verbindung, welche an Stelle des Schwefels Sauerstoff enthält, aus dem Resorcin herzustellen. Zu dem Ende wurde eine Mischung von 1 Molekül Resorcin mit 2 Mol. Chloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge über freiem Feuer bis zur Bildung einer breiigen Masse eingengt, dann in einer hinreichenden Menge Wassers gelöst und angesäuert; nach einiger Zeit schied sich in schwachgelben kurzen, dicken Kryställchen ein Körper aus, der bei $193-193.5^\circ$ schmolz, und dessen Analyse zu nachstehenden Werthen führte:

	Gefunden	Berechnet
C	53.13 pCt.	53.10 pCt.
H	4.60 -	4.43 -

Den berechneten Zahlen liegt die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ zu Grunde; es hat sich mithin die gewünschte Resorcindiacetsäure (Phenylendioxacetsäure) gebildet, wie andererseits auch aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
Ag	48.84 pCt.	49.09 pCt.

Die wässrige Lösung der Säure nimmt Bromdampf mit Leichtigkeit auf, während gleichzeitig ein weisses Pulver zu Boden fällt, welches aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln anschießt, die bei $249-250^\circ$ unter Bräunung schmelzen. Der Analyse zufolge liegt eine Dibromphenylendioxacetsäure vor:

	Gefunden	Berechnet
Br	41.99 pCt.	41.67 pCt.

Schliesslich sei es gestattet, einige Worte über Darstellung und Eigenschaften der Benzylsulfacetssäure (Benzylthioglycolsäure) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ hinzuzufügen. Zu ihrer Herstellung lässt man Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge in der üblichen Weise auf einander wirken.

Die neue Säure krystallisirt aus ihrer Lösung in kochendem Wasser in flachen Täfelchen vom Schmelzpunkt $58 - 59^\circ$, deren Schwefelgehalt sich ergab zu

Gefunden	Berechnet
17.43 pCt.	17.58 pCt.

Das Silbersalz, eine feinnadlige, in heissem Wasser lösliche Verbindung, enthielt an Silber

Gefunden	Berechnet
37.38 pCt.	37.37 pCt.

Der Aethyläther der Säure, in der bekannten Weise mit Salzsäuregas und Alkohol bereitet, stellt eine zwischen $275 - 290^\circ$ siedende Flüssigkeit dar; sie verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr digerirt in eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach Entfernung des Oels mittelst Wasserdampfs und nach Digestion mit Ammoniak blättrige Krystalle hinterlässt; aus siedendem Wasser kann man letztere in langen, breiten, rechteckigen Platten vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Schwefelbestimmung, welche 17.80 pCt. statt 17.68 pCt. S ergab, sowie der Umstand, dass die Substanz beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak entwickelt, charakterisiren die Verbindung hinlänglich als Benzylsulfacetamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

Ueber Versuche, die beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen durch Oxydation in Sulfon- resp. Sulfinverbindungen überzuführen, hoffe ich der Gesellschaft bald weitere Mittheilung machen zu können.

420. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]
(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten (XII, 979) veröffentlicht von Sommaruga einige Betrachtungen über Chinone und behielt sich bei dieser Gelegenheit das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Chinone vor. Ich werde hierdurch im Interesse einiger meiner Schüler zu einer kurzen vorläufigen Notiz genöthigt, welche ich sonst vermieden hätte.

Schon im vergangenen Jahre ¹⁾ habe ich gelegentlich der Mittheilung einiger Versuche über das von Breuer und mir studirte

¹⁾ Diese Berichte XI, 1999.

Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ auf die Wichtigkeit der Ammoniakderivate der Chinone hingewiesen und diesen Hinweis, wenn auch nur kurz doch wohl hinlänglich begründet. Wie es scheint ist diese Notiz der Aufmerksamkeit v. Sommaruga's entgangen.

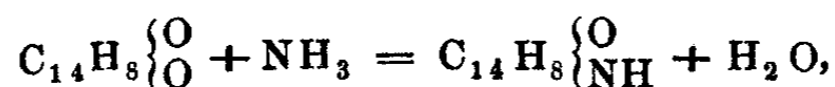
Ich habe dann, da Anschütz und Schultz so freundlich waren, ihre eigenen Versuche zu unterbrechen, das Studium des Phenanthrenchinons, Naphtochinons und Benzochinons in der angedeuteten Richtung beginnen lassen.

Hr. Hof hat das Phenanthrenchinon auf sein Verhalten gegen Ammoniak, Methyl- und Aethylamin und Anilin geprüft. Durch Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin lassen sich gut charakterisirte Derivate erhalten; weniger glatt verläuft die Einwirkung von Aethylamin und Anilin, es entstehen viel harzige Produkte, deren Trennung und Reinigung noch nicht gelungen ist.

Je nach der Art und Weise, in welcher man das Ammoniak einwirken lässt, werden verschiedene Produkte erhalten. Löst man Phenanthrenchinon in gelinder Wärme in viel concentrirtem, alkoholischen Ammoniak oder leitet Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung des Chinons, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit lange, glänzende, gelbliche Nadeln heraus, welche bei $158-159^{\circ}$ schmelzen und nach der Formel $C_{14}H_9NO$ zusammengesetzt sind. Aus heissem, ammoniakhaltigen Alkohol lassen sie sich ohne Veränderung umkrystallisiren. Beim Erwärmen mit reinem Alkohol tritt theilweise Rückverwandlung in Chinon ein, der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen rothen oder braunrothen, langen Nadeln liegt höher wie der der reinen Ammoniakverbindung. Wird das Umkrystallisiren öfter wiederholt, so erhält man schliesslich reines Chinon; rascher lässt sich diese Umwandlung durch Kochen am umgekehrten Kühler erreichen. Die beim Umkrystallisiren ausgeschiedenen Nadeln haben das Ansehen einer einheitlichen Substanz und schmolzen leidlich constant, wir beobachten z. B. die Schmelzpunkte $168-169^{\circ}$, $170-172^{\circ}$, $172-174^{\circ}$, $174-176^{\circ}$.

Anschütz und Schultz haben augenscheinlich bei ihren Versuchen diese leichte Rückverwandlung in Chinon beim Umkrystallisiren aus Alkohol übersehen; sie gaben den Schmelzpunkt zu 167° an¹⁾ und beschrieben den Körper als braungefärbte Nadeln.

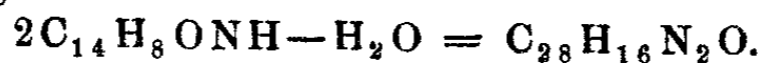
Die Einwirkung des Ammoniaks verläuft jedenfalls nach der Gleichung:



und die Verbindung kann, wie dieses auch Anschütz und Schultz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 51. In diesen Berichten X, 23 wird der Schmelzpunkt zu 147° angegeben.

gethan haben, als Phenanthrenchinonimid aufgefasst werden. Mit Säuren geht es roth gefärbte, sehr unbeständige Verbindungen ein, welche von Wasser sofort unter Abscheidung von Chinon zersetzt werden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird nicht, wie wir erwartet hatten, der Wasserstoff der Imidgruppe durch Essigsäure ersetzt, sondern das Anhydrid wirkt wasserentziehend ein, entsprechend der Gleichung:



Ganz ähnlich, wenn auch weniger leicht wirkt Benzoësäureanhydrid ein. Der neue Körper, dessen Constitution wir noch nicht haben aufklären können, schmilzt bei 247° , ist in Alkohol, Aether und Chloroform kaum löslich, in heissem Benzol schwer löslich. Er krystallisirte aus den letzteren Lösungsmitteln in kleinen, bräunlichen, compacten Tafeln; bei der Darstellung aus dem Imid wird er in kleinen, gelben Nadeln erhalten.

Lässt man die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf das Phenanthrenchinon länger andauern, erhitzt in geschlossenen Röhren einige Tage auf $100-120^{\circ}$, so verschwindet das anfangs entstehende Imid wieder und man erhält fast unlösliche Körper, welche sich in grünlichen oder braunen, metallisch glänzenden Schuppen und Blättern absetzen, ganz so wie es Anschütz und Schultz beschreiben ¹⁾. Nach unseren Versuchen bestehen diese Produkte aus zwei verschiedenen Verbindungen, einer basischen, welche durch heisse Essigsäure in Lösung gebracht werden kann und einer indifferenten, in Essigsäure unlöslichen. Diese letztere sublimirt leicht in breiten, glänzenden, gelben Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blauer Farbe auf. Die Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{28}K_{16}N_2$. Eine derartige Verbindung erwähnt auch Gräbe ²⁾ unter den Produkten der Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon, während Anschütz und Schultz ³⁾ für die von ihnen dargestellte unlösliche Verbindung Zahlen erhielten, welche annähernd mit der Formel $C_{14}H_{10}N_2$ übereinstimmen.

Ausser den eben erwähnten Verbindungen entsteht bei andauernder Einwirkung von Ammoniak noch eine zweite, basische Verbindung, welche in Alkohol leicht löslich ist und wohl mit der von v. Sommaruga ⁴⁾ erwähnten identisch sein dürfte. Weitere Versuche werden hoffentlich die Beziehungen dieser Körper zum Phenanthrenchinon klarlegen.

Methylamin wirkt ebenfalls sehr leicht auf Phenanthrenchinon ein; erwärmt man dasselbe mit Alkohol, dem etwas Methylamin zu-

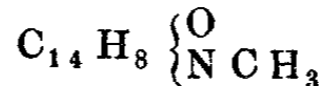
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 54.

²⁾ Diese Berichte VII, 785.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 95

⁴⁾ Diese Berichte XII, 982.

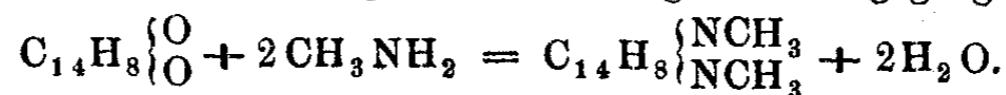
gesetzt worden ist, so lösen sich beträchtliche Mengen des Chinons auf. Beim Erkalten scheidet die braune Flüssigkeit einen gelben, krystallinen Körper aus, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist und am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Man erhält ihn dann in kleinen, glänzenden, schwachbräunlichen Krystallen, welche beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. Diese Verbindung verbrennt sehr schwer und wir haben in Folge dessen die Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit feststellen können. Wahrscheinlich liegt die Verbindung



vor; ausgezeichnet ist sie dadurch, dass sie von conc. Salzsäure in einen tiefblauen Körper verwandelt wird, welcher in Wasser und Salzsäure nur wenig löslich ist, in alkoholischer Salzsäure sich leicht mit tiefblauer Farbe löst. Diese blaue Verbindung scheint ein salzsaures Salz zu sein; sie ist in Lösung nur bei Gegenwart von Salzsäure beständig, mit reinem Alkohol übergossen, färbt sie sich zuerst grün und dann gelb. Beim Kochen oder längerem Stehen mit Salzsäure verschwindet die blaue Farbe ebenfalls und man erhält schliesslich farblose Nadeln, welche das Salz eines basischen Körpers sind.

In der methylaminhaltigen Mutterlauge des erwähnten, gelben Körpers ist noch eine zweite Verbindung enthalten. Dieselbe scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lauge in grossen, glänzenden, farblosen Prismen ab und kann leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden; man erhält farblose Prismen, welche bei 185—186° schmelzen.

Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$; die Reaction wird also im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen sein:

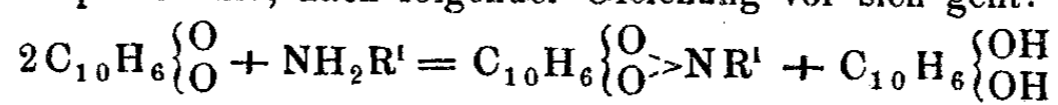


Die Verbindung hat stark basische Eigenschaften; sie bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsäure Salz entspricht der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{HCl}$, es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Prismen, in Alkohol ist es fast unlöslich. Das salpetersäure Salz ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich, leichter löslich in verdünnter Salpetersäure; aus einer solchen Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln. Das schwefelsäure Salz krystallisirt aus Wasser in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, in Alkohol ist es nur wenig löslich. Das oxalsaure Salz krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, wasserhellen Nadeln und Prismen.

Wie Phenanthrenchinon so reagirt auch Naphtochinon sehr leicht mit Ammoniak und mit primären Aminen, aber der Verlauf

der Reaction ist nach den Versuchen des Hrn. Plimpton hier ein ganz anderer als beim Phenanthrenchinon.

Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in alkoholischer oder wässrig alkoholischer Lösung in einen braunen, amorphen Körper, welcher noch nicht in einen zur Untersuchung geeigneten Zustand gebracht werden konnte. Bei der Einwirkung primärer Amine entstehen dagegen schön krystallisirende Derivate, deren Bildung, wie Hr. Plimpton fand, nach folgender Gleichung vor sich geht:

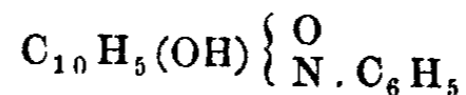


Naphtochinon prim. Amin neue Verbindung Naphtohydrochinon.

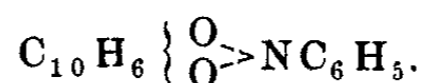
Es ist allerdings nicht gelungen, das Naphtohydrochinon bei dieser Reaction in reinem Zustande abzuscheiden, die gemachten Beobachtungen lassen aber kaum eine andere Interpretation zu.

Am leichtesten bildet sich das Anilinderivat. Man löst das Naphtochinon in heissem Alkohol, setzt überschüssiges Anilin zu, erwärmt noch einige Zeit und fällt mit Wasser die entstandene Verbindung aus, wobei man zweckmässig durch Zusatz von etwas Essigsäure überschüssiges Anilin in Lösung bringt. Das fast farblose Filtrat setzt beim Stehen an der Luft noch beträchtliche Menge desselben Körpers ab, welcher leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Meistens entstehen gleichzeitig kleine Mengen einer schwarzen Verbindung, diese lassen sich durch Kochen mit Thierkohle entfernen. So dargestellt, bildet die Verbindung glänzende, rothe Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in kleinen, rothen Nadelchen sublimiren. In heissem Alkohol, in Benzol und Aether ist dieselbe leicht löslich, weniger leicht löst sie sich in kaltem Alkohol und in Ligroin. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung mit tiefrother Farbe gelöst; alkoholisches Kali löst sie mit purpurrother Farbe, diese Lösung kann zur Trockne eingekocht werden, ohne dass die Substanz zerstört wird, man erhält schliesslich eine braune Masse, aus welcher Wasser das unveränderte Chinonderivat abscheidet.

Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{11}NO_2$, welche aufgelöst werden kann in



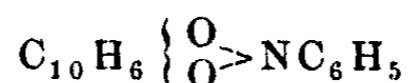
oder in



Ein Körper der ersteren Formel musste mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung sich überführen lassen, er musste mit concentrirter Salzsäure erhitzt als Spaltungsprodukt Oxynaphtochinon und Anilin geben. Es ist in keiner Weise gelungen, Acetyl in die Verbindung einzuführen; Acetylchlorid und Essigsäure-

anhydrid lassen dieselbe auch bei hoher Temperatur ganz unverändert. Concentrirte Salzsäure bewirkt allerdings Zersetzung und es entsteht salzsaures Anilin neben einem schwarzen, zur Untersuchung wenig einladenden Körper, aber kein Oxynaphtochinon. Dieses Verhalten macht die zweite Formel sehr wahrscheinlich und mit dieser Formel steht auch das übrige Verhalten der Verbindung in Einklang. Wird dieselbe mit wässriger schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° erhitzt, so tritt Lösung ein. Die Lösung enthält Anilinsalz und giebt beim Stehen an der Luft wieder die ursprüngliche rothe Verbindung. Wird eine alkoholische Lösung derselben mit Zink und Salzsäure erhitzt, so tritt sehr bald Entfärbung ein und auf Zusatz von Wasser fallen weisse Nadeln aus, welche alle Eigenschaften des Naphtohydrochinons zeigen, während sich beim Stehen an der Luft allmählig die rothen Nadeln von 190—191° Schmelzpunkt wieder abscheiden.

Durch die genannten Reductionsmittel wird also die Verbindung unter Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in Naphtohydrochinon und Anilin zerlegt; beim Stehen an der Luft werden diese Wasserstoffatome wieder fortgenommen und Rückbildung des rothen Körpers tritt ein. Dass die Reaction in dieser Weise verlaufen muss, zeigt ein Versuch mit reinem Naphtohydrochinon, eine alkoholische Lösung desselben mit Anilin versetzt, färbt sich nach einiger Zeit roth und auf Wasserzusatz fallen bei 190—191° schmelzende Nadelchen heraus. Auch die Abscheidung grösserer Mengen der Anilinverbindung aus den bei der Darstellung erhaltenen Flüssigkeiten wird jetzt verständlich; dieselben müssen, wenn sich bei der Reaction ein Körper

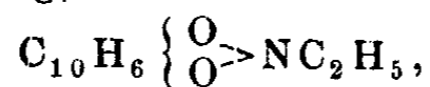


bildet, nothwendig Naphtohydrochinon neben überschüssigem Anilin enthalten.

Ausser mit Anilin sind dann noch Versuche mit p- und o-Toluidin, mit Methyl- und Aethylamin angestellt worden. Die p-Toluidinverbindung bildet prachtvolle, rothe Nadeln, welche bei 200° schmelzen und sich ähnlich wie die Anilinverbindung verhalten.

Die Methylverbindung krystallisirt in lebhaft rothen Nadeln und schmilzt bei 225°.

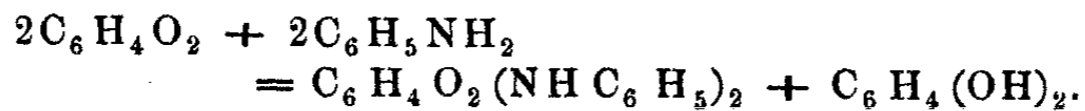
Die Aethylverbindung,



ist weniger leicht zu reinigen; man erhält anfangs bräunliche, kleine Nadeln, durch längeres Kochen mit Thierkohle werden Verunreinigungen entfernt und die Verbindung krystallisirt dann in orangefarbenen, langen, glänzenden Nadeln, welche bei 139—140° schmelzen.

Auch ein secundäres Amin, das Diphenylamin, haben wir auf Naphtochinon einwirken lassen; werden die beiden Körper in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so tritt auch bei höherer Temperatur keine Einwirkung ein, wohl aber wenn gleichzeitig Salzsäure zugegen ist, es bildet sich dann ein tief blauer Körper, welcher aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Derselbe bildet sich auch, wenn Naphtochinon und Diphenylamin mit wässriger Salzsäure erwärmt werden. Aus dem Ergebniss einiger Analysen lässt sich noch keine Formel mit Sicherheit ableiten, es will fast scheinen, als wenn sich zunächst ein chlorhaltiges Naphtochinonderivat bildet, welches dann mit dem Diphenylamin reagiert. Es ist aber auch möglich, dass das Naphtochinon nur wasserstoffentziehend auf das Diphenylamin gewirkt hat.

Das Benzochinon, welches wohl allgemein als ein dem Naphtochinon völlig analoges Chinon angesehen wird, reagiert auf primäre Amine in etwas anderer Weise, wie das Naphtochinon. Ein Austausch des Sauerstoffs findet hier ebenfalls nicht statt, aber es addieren sich 2 Mol. desamins unter Bildung von 1 Mol. Hydrochinon. Genau verfolgt haben wir nur die Reaction mit Anilin. Dieselbe verläuft höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:



Näher untersucht haben wir die Verbindung, welche A. W. Hofmann bereits 1863 unter Händen hatte, noch nicht und können daher noch keine Strukturformel aufstellen. Auf Grund der beim Naphtochinon gemachten Erfahrungen darf aber wohl angenommen werden, dass die Addition der beiden Reste $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ an die Sauerstoffatome des Chinons erfolgt, also die von Wichelhaus aufgestellte Formel die richtige ist.

Wie Anilin, so reagieren auch Methylamin und Aethylamin auf Benzochinon, die entstehenden Verbindungen sind ebenfalls schwerlöslich. Diphenylamin giebt in alkoholischer Lösung keine Verbindung, bei Gegenwart von Salzsäure entsteht ein blauer Körper.

Aus den erhaltenen Resultaten schon jetzt allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen dürfte verfrüht sein; es sollen zunächst noch andere Chinone in ähnlicher Weise untersucht werden.

421. Edmund O. von Lippmann: Ueber den Zucker des Populins.
(Eingegangen am 13. August.)

Im Besitze einer grösseren Quantität Populins, schien es mir nicht uninteressant, die Natur des Zuckers, der bei der Spaltung dieses Glycosides entsteht, definitiv festzustellen, was meines Wissens bisher noch nicht geschehen ist. Das zu dieser Untersuchung verwendete Populin bildete, wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine, ganz klare Prismen, die bei der Analyse der Formel $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$ entsprachen.

Die Zerlegung mittelst verdünnter Säure, bei der das Populin bekanntlich neben Zucker, Benzoësäure und Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, giebt, fand auf bekannte Weise statt, und wurde sodann zur Isolirung des gelösten Zuckers geschritten; durch Eindampfen der wässerigen Lösung wurde zunächst ein gelblich gefärbter, zähflüssiger Syrup erhalten, der auch durch langes Stehen über conc. Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen war. Derselbe wurde daher wieder verdünnt, und mehrmals mit kleinen Mengen fein gepulverter Knochenkohle ausgekocht; die Färbung nahm hierbei zusehends ab, und nach öfterer Wiederholung der Operation resultirte eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche nun von Neuem auf die frühere Concentration gebracht wurde. Nach einiger Zeit begannen sich die charakteristischen Krystalle des Traubenzuckers abzuschneiden, die an Menge rasch zunahmten, und schliesslich einen compacten Kuchen bildeten; dieser wurde wiederholt stark abgepresst, der Zucker noch mehrmals umkrystallisirt, der Syrup aber wieder mit Knochenkohle behandelt und eingedampft. Es wurde so eine zweite, und auf dieselbe Weise noch eine dritte Krystallisation erhalten; schliesslich blieb ein süsser, rechtsdrehender, stark reducirender Syrup zurück, dessen Menge zu weiteren Versuchen nicht mehr ausreichte.

Die Krystalle sämtlicher Fractionen entsprachen der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und gaben bei der Untersuchung ganz übereinstimmende Resultate. Bei 100° getrocknet, besaßen sie den Schmelzpunkt 86° ¹⁾; ein Theil derselben wurde durch oft wiederholtes Digeriren und Auskochen mit sehr viel absolutem Alkohol in das Anhydrid übergeführt, welches, aus heissem absolutem Alkohol auskrystallisirt, harte, sehr zerbrechliche, vollkommen luftbeständige Krystalle vom Schmelzpunkt 146° bildete. Mit der Hauptmenge des gewonnenen Zuckers wurden zur weiteren Identificirung noch folgende Versuche angestellt: 1) Es wurden 8.0736 g bei 17.5° in Wasser zu 100 ccm gelöst, und die specifische Drehung dieser Lösung für Natrium-

¹⁾ Hesse giebt $80-84^\circ$, Halse und Steiner $85-90^\circ$, Schmidt 86° , Béchamp $90-100^\circ$ an.

licht bestimmt, wofür in vollkommener Uebereinstimmung mit Tollens (diese Berichte IX, 1537, erster Versuch) die Zahl 48.5° gefunden wurde. 2) Ein Theil des aus dieser Lösung wieder gewonnenen Zuckers wurde mittelst gewöhnlicher Hefe in Gährung versetzt, welche auf ganz normale Weise verlief, und aus 100 Theilen Zucker 45.26 Theile Kohlensäure lieferte. 3) Ein anderer Theil wurde der Einwirkung frisch bereiteter Fehling'scher Lösung unterworfen, wobei die nöthigen Vorsichtsmaassregeln, betreffend Concentration, Temperatur u. s. w., selbstverständlich auf das Genaueste beobachtet wurden; ohne auf das Ergebniss der einzelnen Versuche eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass das (gewichtsanalytisch) gefundene Reductionsverhältniss mit dem allgemein Angenommenen vollkommen übereinstimmte, wie dies auch Tollens bei seinen Versuchen mit reiner Glycose beobachtete.

Es scheint mir hiernach zur Genüge bewiesen, dass die bei der Spaltung des Populins entstehende Zuckerart Glycose ist; es stimmt dies auch überein mit der Untersuchung Schmidt's (Ann. Chem. Pharm. 119, 92), welche Traubenzucker als Spaltungsprodukt des Salicins erwies, als dessen Benzoylverbindung ja das Populin zu betrachten ist.

Zuckerfabrik Nagy-Surány (Ungarn).

422. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Tricarballoylsäure und Aconitsäure im Rübensaft.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 707) habe ich mir erlaubt, der Gesellschaft eine Mittheilung vorzulegen, deren Gegenstand das Vorkommen der bis dahin nur synthetisch erhaltenen Tricarballoylsäure im Rübensafte war; ich fand das Kalksalz derselben in einem Niederschlage der Robert'schen Verdampfapparate, nach einer Periode, in welcher eine noch ziemlich unreife Rübe verarbeitet wurde, die auch durch längeres Lagern bei starker Sommerhitze sehr gelitten hatte. Es musste damals unentschieden bleiben, ob die Säure bereits in der Rübe selbst enthalten sei, oder etwa als Umwandlungsprodukt anderer Säuren betrachtet werden müsse.

Ich war daher bestrebt, theils durch Analyse zahlreicher solcher aus verschiedenen Fabriken stammenden Niederschläge, theils durch Untersuchung des Rübensaftes während der Vegetationszeit, Material zur Lösung dieser Frage zu sammeln. Was die frische Rübe betrifft, so habe ich in dieser niemals Tricarballoylsäure finden können; zur Extraction derselben benützte ich hierbei den von Scheibler beschriebenen Apparat zur Zuckerbestimmung in der Rübe. Es verdient

besonders hervorgehoben zu werden, dass wir in diesem eleganten Apparat ein vortreffliches Mittel besitzen, um, unter Anwendung verschiedener Extractionsflüssigkeiten, das Auftreten und die successive Anhäufung von Stoffen in der Pflanze nachzuweisen und zu beobachten.

Was die Niederschläge anbelangt, so bestanden dieselben in den weitaus meisten Fällen nur aus kohlenurem, oxalurem und citronenurem Kalk; es konnte aber auch wiederholt Tricarallylsäure gewonnen werden, und zwar geschah dies stets auf dem schon in meiner früheren Mittheilung angegebenen Wege. Es ist aber beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether zu beachten, dass dieser Citronensäure in bedeutend grösserer Menge löst, als man dies nach den sehr bestimmten Angaben fast aller Handbücher anzunehmen neigt; so z. B. lösten bei Anwendung krystallisirter Säure 20 g trockener Aether im Mittel 1.8246 g. Nun ist zwar der Aether nicht im Stande, diese selbe Menge einer alkoholischen Lösung zu entziehen, doch ist es immerhin nöthig, die zuerst aus der ätherischen Lösung anschiessenden Krystalle zu entfernen, da diese den Körper verunreinigen, und dessen Schmelzpunkt herabdrücken, der bei reiner Substanz bis 166° steigt.

Wiederholt schon hatte ich bemerkt, dass sich bei der Darstellung der Tricarallylsäure, neben den leicht kenntlichen, rhombischen Prismen derselben, aus der ätherischen Lösung auch kleine Wäzchen einer anderen Säure ausschieden, deren Menge aber stets zu gering zur Untersuchung war. Erst aus einem Niederschlage, der sich in einer böhmischen Fabrik am Campagneende, bei Verarbeitung einer alterirten Rübe abgeschieden hatte, gelang es mir, diesen Körper in grösserer Quantität zu erhalten, da derselbe diesmal in stark überwiegender Menge vorhanden war. Er bildete, wiederholt umkrystallisirt, glänzend weisse, warzenförmige Aggregate, die sich unter dem Mikroskop als aus zahlreichen, äusserst kleinen Nadeln bestehend zeigten; der Körper war frei von Stickstoff, erwies sich in Wasser, Alkohol jeder Concentration und in Aether löslich, und besass anfangs den Schmelzpunkt 182°, der aber nach öfterem Umkrystallisiren auf 185° stieg. Die Elementaranalyse ergab 41.21 C, 3.52 H, 55.27 O; dies entspricht der Formel $C_6H_6O_6$, für die sich 41.38 C, 3.45 H, 55.17 O berechnet. Nach allen diesen Ergebnissen war die Säure als Aconitsäure zu betrachten, deren Vorkommen neben Zucker im Zuckerrohr bereits Behr (diese Berichte X, 351) nachgewiesen hat; ich bemerke, dass auch er den Schmelzpunkt der reinen Substanz, entgegen den Angaben der meisten Lehrbücher, bei 187° fand. Es wurde nun noch durch Sättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz der Säure dargestellt, das theilweise sogleich, theilweise erst beim Abdampfen, in kleinen, farblosen Krystallen ausfiel, und einmal ausgefällt, nur sehr schwer wieder löslich war, wie dies ebenfalls bereits in der oben citirten Ab-

handlung erwähnt ist. Dasselbe enthielt 19.02 Wasser und 21.02 Kalk, während die Formel $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, 18.94 Wasser und 21.05 Kalk erfordert; die aus dem Salz regenerirte Säure schmolz scharf bei 187° .

Es sind somit als Begleiter des Zuckers im Rübensafte Citronensäure, Aconitsäure und Tricarballylsäure nachgewiesen, und es läge daher nahe, über die gegenseitigen Beziehungen letzterer Vermuthungen aufzustellen; doch glaube ich, dass solchen die richtige Basis fehlen würde, so lange nicht näher erwiesen ist, ob alle diese Säuren bereits in der Rübe selbst vorkommen, sowie, ob sie in dieser gleichzeitig, oder etwa in bestimmter Reihenfolge hintereinander auftreten. Hierüber werden weitere Beobachtungen Anhaltspunkte verschaffen.

Zuckerfabrik Nagy-Surány (Ungarn).

Nachschrift. Im Begriffe, diese Mittheilung zu schliessen, erhalte ich das 8. Heft der Zeitschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, worin Hr. Friedr. Weyr in Prag mittheilt, dass während dieser Campagne auch ihm wiederholt die Auffindung der Tricarballylsäure in Niederschlägen aus Verdampfapparaten, nicht aber im Rübensafte, gelungen sei; er fand den Schmelzpunkt der Säure bei $165-168^\circ$.

423. E. A. Letts: Ueber das Phtalein des Hämatoxylins.

(Eingegangen am 9. August.)

Die Mittheilung von Hrn. Richard Meyer „über das Verhalten des Hämatoxylins bei der trockenen Destillation“ im letzten Hefte des laufenden Jahrganges dieser Berichte S. 1392 veranlasst mich, die Ergebnisse einiger noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, welche die Bestimmung der Constitution des Hämatoxylins bezweckten. Die phenolartigen Eigenschaften dieses Körpers sind wohl bekannt und von J. Reim und anderen bewiesen worden. Am schlagendsten hierfür sprechen die Reactionen mit den Salzen und die Bildung von Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Was die letzteren anbetrifft, so habe ich mich vergewissert, dass die Kalium- und Natriumverbindung weiss und wenig löslich in Alkohol sind. Die Bariumverbindung ist gleichfalls von weisser Farbe und geringer Löslichkeit in Wasser. Die Körper sind krystallinisch, und habe ich die in denselben enthaltenen Metalle bestimmt. Es war mir jedoch nicht möglich, für die Verbindungen eine Formel aufzustellen, vielleicht in Hinsicht auf die grosse Schwierigkeit, sie frei von Oxydationsprodukten zu erhalten. Baeyer hat in seinen schönen Untersuchungen gezeigt, dass die Bildung eines Phtalein- oder Anthracenderivates charakteristisch beinahe für die

ganze Gruppe von Phenolen ist, wenn man letztere mit Phtalsäureanhydrid erhitzt. In seinen Versuchen über Gallein¹⁾ hat er den Gedanken ausgesprochen, dass das Hämatoxylin eine Substanz von ähnlicher Natur sei.

Theils um mir Gewissheit zu verschaffen, dass diese Ansicht richtig war, theils um wo möglich den phenolartigen Charakter des Hämatoxylins weiter zu bestätigen, habe ich letzteres mit Phtalsäureanhydrid erhitzt und ein Produkt erhalten, welches das Phtalein des Hämatoxylins zu sein scheint.

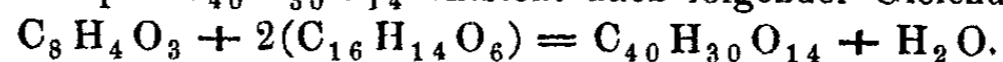
Hämatoxylin (14 g = 2 Moleküle) und Phtalsäureanhydrid (6 g = 1 Molekül) wurden in einer im Paraffinbade befindlichen Kochflasche ungefähr fünf Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt. Da sich hierbei etwas Phtalsäureanhydrid verflüchtigte, so wurde noch eine geringe Menge desselben, im Ganzen etwa 2 g, hinzugefügt. Die Masse wurde unter beständigen Bewegungen bald braun. Sie wurde in heissem Alkohol aufgelöst, filtrirt und das Filtrat in Wasser gegossen. Die braunen Flocken, welche sich abschieden, wurden auf einem Filter gesammelt, lange Zeit mit heissem Wasser gewaschen, und die erhaltene, braune, amorphe Masse zum Trocknen in den Exsiccator gelegt.

Nach ungefähr einem Monat wurde ein Theil hiervon auf 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt und dann analysirt (1). Eine andere Portion wurde mit Alkohol gekocht, in welchem sie sich mit brauner Farbe löste, die erhaltene Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft und bei 110° erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde. Alsdann wurde auch diese Substanz der Analyse unterworfen (2).

Die bei den Analysen erhaltenen Resultate sind die folgenden.

1) 0.8205 g Substanz	gaben	0.2750 g Wasser	und	1.9775 g Kohlensäure,
2) 0.8030 g	-	0.3088 g	-	1.9510 g
		Berechnet für $C_{40}H_{30}O_{14}$		Gefunden
C		65.39		65.7 66.19
H		4.03		3.7 4.2.

Der Körper $C_{40}H_{30}O_{14}$ entsteht nach folgender Gleichung:



Es ist mir nicht gelungen, das Phtalein in Form von Krystallen zu erhalten. Die alkoholische Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die unlöslich in Wasser ist. Das Phtalein giebt mit Kalilauge und Ammoniak eine purpurrothe Färbung von verschiedener Nüance in den beiden Fällen, welche vollkommen anders ist als diejenige, welche die beiden Reagentien mit Hämatoxylinlösung hervorbringen. Um zu sehen, ob der Körper in der That ein Phtalein

¹⁾ Diese Berichte IV, 458.

darstellte, habe ich ihn mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung zur Trockne gebracht und beim Erhitzen des Rückstandes mit Resorcin das charakteristische Fluorescein erhalten.

Weitere Untersuchungen sowohl über diese interessante Substanz als auch über das Hämatoxylin sind im Gange.

Bristol, University College.

424. J. Conen: Ueber einige Derivate des citronensauren Triäthyläthers.

(Eingegangen am 14. August.)

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung des citronensauren Triäthyläthers habe ich folgende am ergiebigsten und bequemsten gefunden.

Man übergiesst in einem geräumigen Kolben 1 Gewichtsth. gepulverte Citronensäure mit 1 Gewichtsth. absolutem Alkohol (Portionen von 300 g eines jeden verarbeiten sich am besten), stellt das Gefäss in kaltes Wasser und leitet langsam Salzsäure ein bis die Blasen unabsorbirt durchstreichen. (Für obige Portion etwa 1 bis 1½ Tag.) Nachdem das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen, leitet man, um den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure zu entfernen, einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Den Rest der noch absorbirten Säure, nebst überschüssigem Alkohol, werden durch Destillation aus dem Wasserbade im luftverdünnten Raume ausgetrieben. Man fügt jetzt dem Destillationsrückstand ein gleiches Volum Wasser zu und schüttelt, um alle unveränderte Citronensäure aus dem Aether zu entfernen. Durch einen Scheidetrichter lässt man den Citronensäureäther ablaufen. Das überstehende Wasser schüttelt man mit Aethyläther aus, da der Citronensäureäther in Wasser leicht löslich ist. Durch Eindampfen des Waschwassers erhält man alle unveränderte Citronensäure wieder zurück. Nach dem Abdestilliren des Aethyläthers erhält man auf diese Art aus 300 g Citronensäure 350 bis 375 g des rohen Aethers. Zur weiteren Reinigung bringt man denselben ohne vorherige Trocknung direct in einen Fractionirkolben und destillirt im Vacuum. Sobald alles Wasser übergegangen, erneuert man die Vorlage. Das Thermometer steigt rasch bis zu einem gewissen Punkt, wo es auch fast bis zum letzten Tropfen stehen bleibt. Zersetzung findet nicht statt. Als Siedepunkte des Aethers bei verschiedenem Quecksilberdruck wurden gefunden

Druck circa 30 — 35 mm	212 — 213°
- - - 100 -	230 — 233
- - - 200 -	253 — 255
- - - 300 -	261 — 263.

Man erhält so den Aether als eine farb- und geruchlose, dickliche Flüssigkeit, von ausserordentlich bitterem Geschmack, welche bei -8° noch nicht erstarrt. Spec. Gew. 1.1369 (bei 20° bezogen auf Wasser von 4°).

Zur Controle wurde der Aether ebenfalls aus neutralem citronensauren Silber und Jodäthyl durch 10 stündiges Erhitzen in geschlossenen Röhren bei 100° dargestellt. Die erhaltene Substanz war mit der vorigen durchaus identisch.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_3H_4 \cdot OH \cdot (COOC_2H_5)_2$				
C_{12}	144	52.17 pCt.	51.85	52.22	52.35 pCt.
H_{20}	20	7.25 -	7.22	7.26	7.36 -
O_7	112	40.58 -	—	—	— -
	276	100.00 pCt.			

I. war bei einem Druck von 30—35 mm destillirt; II. bei 300 mm und III. aus dem Silbersalz dargestellt. Die Destillation verläuft ohne das geringste Stossen, sobald man nur gewisse Vorsichtsmassregeln trifft. Man stellt den Destillirkolben in eine tiefe, eiserne Schale ohne dass derselbe den Boden der Schale berührt, deckt ihn oben mit dünnem Kupfer- oder Zinkblech zu, so dass der Bauch des Kolbens wie in einem Luftbad steht. Damit sich die Dämpfe nicht zu sehr im Hals des Kolbens abkühlen, umwickelt man alle herausragenden Theile mit Watte. Die Destillation verläuft dann (auch bei den folgenden Körpern) sehr rasch und ohne das geringste Stossen. Bei allen Versuchen ragte der Quecksilberfaden nur wenig über den Kork heraus, und befand sich das Gefäss des Thermometers in der nämlichen Höhe, wie die Ansatzröhre des Fractionskolbens. Alle Destillationen wurden in vor der Lampe geblasenen, dünnwandigen Kölbchen bis zu 250 ccm Inhalt ausgeführt, niemals ist mir eins bei der hohen Temperatur durch den Luftdruck zerdrückt worden. Bei der Verarbeitung von grösseren Portionen bedient man sich am besten der ausgezeichneten Thörner'schen Vorlage.

Tetraäthylcitronensäureäther.

Lässt man auf 2 Mol. Triäthylcitronensäureäther, mit der passenden Menge wasserfreien Aethers verdünnt, 1 Mol. Natrium einwirken, so löst sich letzteres unter Wasserstoffentwicklung auf. Man trägt die Natriumstückchen allmählig ein und kühlt den Kolben von aussen mit Wasser. Nachdem sich alles Natrium gelöst, destillirt man den Aether ab. Im Kolben bleibt eine bräunliche, halb feste Masse, welche für sich nicht weiter untersucht wurde. Man fügt jetzt 2 Mol. Jodäthyl zu und erhitzt 3—4 Stunden im Wasserbade. Durch Eingiessen in Wasser entfernt man das Jodnatrium, fügt Aethyläther zu, da der Körper sich sonst nicht absetzt und schüttelt.

Man reinigt den Aether auf die nämliche Art, wie vorhin beschrieben. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper unter starker Zersetzung bei etwa 290°. Durch Destillation im luftverdünnten Raume gewinnt man ihn, fast ohne Verlust, als eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch und wenig bitterem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei einem Quecksilberdruck von 145 bis 150 mm bei 237 bis 238°, das spec. Gew. ist 1.1022 (bei 20° bezogen auf Wasser von 4°). Dass die Farbe nicht von der Zersetzung durch Destillation herrührt, sondern dem Körper eigen ist, wurde durch Uebertreiben mittelst Wasserdampf dargethan. In Wasser ist der Körper kaum löslich.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_3H_4 \cdot (OC_2H_5) \cdot (COOC_2H_5)_2$			
C_{14}	168	55.26	55.24	55.34
H_{24}	24	7.89	7.80	7.68
O_7	112	36.85	—	—
	100.00.			

Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali, Fälln mit essigsaurem Blei etc., erhält man eine Säure, welche alle Reactionen der Citronensäure besitzt. Durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fälln mit salpetersaurem Silber erhält man ein Silbersalz, welches bei der Analyse 62.21 pCt. Silber gab.

Citronensäure verlangt 62.16 pCt. Silber.

Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Citronensäureäthyläther.

Phosphortrichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf den Aether. Bei höherer Temperatur jedoch wird er lebhaft angegriffen. Am besten arbeitet man in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, indem man während 10 Stunden 1 Mol. Phosphortrichlorid mit 3 Mol. des Aethers erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre giebt sich Druck kund, es entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl. Um Phosphorigsäure u. s. w. zu entfernen, wäscht man den Inhalt der Röhre mit Wasser und destillirt wie in den vorigen Versuchen beschrieben. Bei der Destillation gehen aber immer noch Theile des unveränderten Citronensäureäthers mit über, obwohl der Siedepunkt ziemlich constant bleibt. Um diese zu entfernen, schüttelt man den Körper wiederholt mit Wasser. Der nunmehr erhaltene Körper destillirt bei gewöhnlichem Druck unter starker Zersetzung, nicht so im Vacuum. Er ist, wenn ganz rein, fast farblos und geruchlos, ölig und ohne besonderen bitteren Geschmack. Spec. Gew. 1.1064, Siedepunkt bei 250 mm Quecksilberdruck 250—253°.

Bei der Analyse wurde gefunden C = 55.99pCt. H = 7.29 pCt. Für Aconitsäureäther berechnet sich:

	Berechnet für		Gefunden
	C ₃ H ₃ (CCOC ₂ H ₅) ₃		
C ₁₂	144	55.82 pCt.	55.99 pCt.
H ₁₈	18	7.02 -	7.29 -
O ₆	96	— -	— -
	258.		

Ob es wirklich Aconitsäureäther ist, müssen weitere Versuche lehren, da dieser Körper kaum bekannt ist.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid verläuft ganz analog und bietet keine Vortheile.

Aachen, Techn. Chem. Laboratorium.

425. C. Hensgen: Notiz über die Bildung des Kaliumeisenchromates sowie über die neue entsprechende Ammoniumverbindung (NH₄)₂CrO₄, Fe₂(CrO₄)₃, 4H₂O.
(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass aus der salzsauren Lösung eines Gemisches von Eisenchlorid und Kaliumchromat ein Salz von der Zusammensetzung K₂CrO₄, Fe₂(CrO₄)₃, 4H₂O sich ausscheidet.

Dieselbe krystallinische Verbindung erhält man auch bei allmählicher Concentration der gemischten Lösungen von Kaliumbichromat und Eisenchlorid ohne Zusatz von Salzsäure.

	Gefunden			Berechnet
	a.	b.	c.	
K ₂ O	12.59	—	—	12.912
Fe ₂ O ₃	21.93	21.97	—	21.978
CrO ₃	55.32	55.19	—	55.219
H ₂ O	—	—	10.04	9.890.

Ferner wurde erhalten:

Glührückstand	83.63	83.51
Glühverlust	16.37	16.49
entwickelter Sauerstoff .	6.52	6.59.

Ein analog zusammengesetztes Ammoniumsalz wurde aus den gemischten Lösungen von Ammoniumbichromat und Eisenchlorid bei allmählicher Concentration im Vacuum über Schwefelsäure erhalten. Es scheidet sich ebenfalls wie das Kaliumsalz in blättrig krystallinischen Formen von derselben dunkelrothen Farbe ab und ist äusserlich von

¹⁾ Diese Berichte XII, 1300.

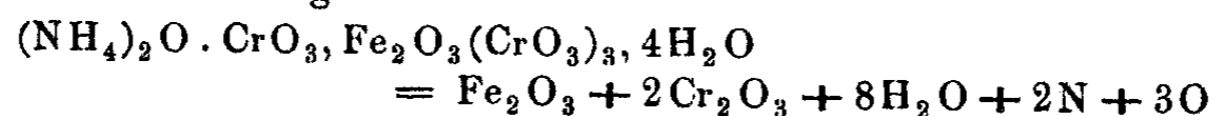
letzterem nicht zu unterscheiden. Beim Behandeln mit kaltem Wasser wird es jedoch schon schnell zersetzt. Dasselbe verhält sich in der Hitze ähnlich wie das Ammoniumchromat¹⁾. Plötzlich sich durch die ganze Masse zersetzend, entwickelt dasselbe eine beträchtliche Menge Wasserdampf, zugleich treten geringe Mengen rother Dämpfe mit auf, die, von einer Oxydation des Stickstoffs herrührend, auch bei der Zersetzung von Ammoniumbichromat schon beobachtet wurden²⁾. Der feinkörnige, schwarze Glührückstand besteht aus den Oxyden des Eisens und Chroms.

Die Verbindung wurde in derselben Weise, wie ich es beim Kaliumsalz angegeben, analysirt. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde durch Destillation mit Kalihydrat unter Vorlage von Normal-schwefelsäure ausgeführt.

		Erhalten	
Fe ₂ O ₃ . . .	23.27	22.99	—
CrO ₃ . . .	58.34	58.26	—
NH ₃ . . .	4.9	5.1	—
		a.	b.
Glührückstand	70.830	68.13	68.28
Glühverlust .	29.170	31.87	31.72
Wasser . . .	17.26	20.66	20.95.

Die unter a erhaltenen Zahlen stammen von einer bei 100° getrockneten Substanz, bei welcher Temperatur die Verbindung sich dunkler färbt und, nach den erhaltenen Zahlen zu schliessen, schon etwas Wasser verliert.

Die Werthe unter b und c wurden von schwefelsäuretrockener Substanz erhalten. Da bei der Zersetzung des Salzes durch Erhitzen nach der Gleichung



ein Theil des aus der Chromsäure frei werdenden Sauerstoffs an den Wasserstoff des Ammoniaks tritt, so darf es nicht auffallen, dass die Wasserbestimmungen eine höhere und zwar doppelt so grosse Zahl liefern, als sich aus dem Krystallwassergehalt nach der dem Kaliumsalz analogen Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4, \text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$ berechnen lässt. Mit Rücksicht hierauf stellt sich die procentische Zusammensetzung folgendermaassen:

		Gefunden		Berechnet
Fe ₂ O ₃ . . .	23.27	22.99	—	23.323
(NH ₄) ₂ O . .	7.49	7.79	—	7.580
CrO ₃ . . .	58.34	58.26	—	58.600
H ₂ O . . .	(8.63)	10.33	10.475	10.494

¹⁾ Poggendorff's Annalen 11, 83.

²⁾ Siewert, Jahresbericht 1862, 148.

Ferner erhalten:

Glührückstand (70.830)	68.13	68.23	67.93
Glühverlust . (29.170)	31.87	31.72	32.07.

Leiden, Universitätslaboratorium.

426. G. L. Ciamician: Ueber das Verhalten des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub.

[Aus dem 79. Bd. II. Abth. der Sitzungsber. d. Wiener Akad. der Wissensch. im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschlusse an meine früheren Untersuchungen, beschreibe ich im Folgenden die Produkte, welche aus dem sog. Ammoniakgummiharze bei der Destillation über Zinkstaub entstehen. Es ist dasselbe bekanntlich eines jener Harze, welche beim Verschmelzen mit Aetzkali Resorcin liefern, und es erschien daher von Interesse, zu sehen, in wie weit die Produkte der Zinkstaubreaction mit den Substanzen, die in der Kalischmelze entstehen, zu vergleichen wären.

Das käufliche Harz wurde vom Gummi durch Auflösen in Alkohol getrennt, letzterer abdestillirt, und der so erhaltene Syrup am Wasserbade vom Alkohol vollkommen befreit. In die geschmolzene Masse wurde dann die zehnfache Menge Zinkstaub eingetragen, wodurch dieselbe eine bröcklige Beschaffenheit annimmt und sich so leicht in die Destillationsröhren einfüllen lässt.

Die Destillation führt man nach dem üblichen Verfahren im Wasserstoffstrome aus, und man erhält aus einem Kilogramme des gummifreien Harzes ungefähr 450 ccm eines braunen, aromatisch-ätherisch riechenden Oeles.

Bei einer vorläufigen Untersuchung erwies sich dasselbe als ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen, auf metallisches Natrium sehr heftig reagirenden Körpers.

Zur Reinigung und Trennung der verschiedenen Substanzen konnte trotz vieler, dahin abzielender Versuche nur die Destillation mit Wasserdampf und die fractionirte Destillation angewendet werden. Auf diesem Wege gelang es auch, drei Fractionen zu erhalten, wovon die mittlere zum grössten Theile den sauerstoffhaltigen Körper enthielt, während die zwei anderen vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden.

Ich will zunächst diese mittlere Fraction in der Beschreibung folgen lassen.

Dieselbe wurde aufgefangen zwischen 180° und 200° C. Nach wiederholtem, systematischen Fractioniren gelang es, eine allerdings nur kleine Menge Flüssigkeit abzusondern, die einen constanten, bei 190—192° liegenden Siedepunkt zeigte.

Zwei damit ausgeführte Analysen und eine Dampfdichtebestimmung ergaben für dieselbe die Formel $C_9H_{12}O$.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O$
C	79.28	79.35	79.41
H	9.00	8.97	8.82
Dampfdichte:	4.78		4.70

Die Substanz, welcher diese Formel zukommt, stellt eine etwas gelblich gefärbte, süßlich aromatisch-ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist und in einer Mischung von Schnee und Chlorcalcium noch nicht erstarrt. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, von wässrigem oder alkoholischem Kali wird sie selbst bei anhaltendem Kochen (bei gewöhnlichem Drucke) nicht angegriffen, ebenso lässt sie sich nicht mit Ammoniak oder mit saurem schwefligsauren Kali verbinden.

Metallisches Natrium wirkt sehr heftig auf dieselbe ein, und zwar löst sich dasselbe unter stürmischer Gasentwicklung darin auf, während sich das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt. Letztere ist in Wasser leicht löslich, und aus der wässrigen Lösung scheiden verdünnte Säuren neben harzigen, schmierigen Substanzen, eine ölige Flüssigkeit aus, welche sich mit Aether ausschütteln lässt, und die als ein Körper von phenolartiger Natur erkannt werden konnte.

Es wurde mit einer kleinen Partie das Verhalten gegen schmelzendes Kali untersucht, und zu dem Ende die ursprüngliche Substanz mit der 3—4fachen Menge Kaliumhydroxyd in der gewöhnlichen Weise verschmolzen.

Da sich dieselbe, wie früher erwähnt, mit Aetzkali nicht verbindet, so entweichen im Anfang reichlich Dämpfe des unveränderten Oeles, und erst nachdem sich alles Kali verflüssigt hat, beginnt die von Gasentwicklung begleitete Reaction. Auf dem geschmolzenen Kali schwimmen anfänglich schwarzbraune Oeltropfen, die nach und nach verschwinden; die Masse wird darauf rothbraun, und nun treten abermals aromatisch riechende Dämpfe auf. Nach wenigen Minuten erscheint die geschmolzene Masse vollkommen homogen, durchsichtig und gelb gefärbt; die Operation ist beendet. Beim Neutralisiren bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Aus derselben erhält man durch Ausschütteln mit Aether sehr geringe Mengen einer Säure, die an Reactionen und Schmelzpunkt als Salicylsäure erkannt werden konnte.

Wenn man das Schmelzen nicht so lange andauern lässt, sondern die Operation vor dem Auftreten des aromatisch riechenden Rauches unterbricht, so erhält man beim Neutralisiren und Ausschütteln mit Aether anstatt der Salicylsäure einen phenolartigen Körper, und zwar denselben, der beim Behandeln des ursprünglichen Oeles mit metallischem Natrium entsteht.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, verbrennt die Substanz zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure erhält man hoch nitrirte, gelbe, harzig-schmierige Substanzen.

Versucht man die Substanz mit Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, so erhält man neben Chlormethyl, respective Jodmethyl, harzige, dunkel gefärbte Massen.

War es nun auch wahrscheinlich, dass der in Frage stehende Körper einen Phenoläther darstellte, so war der Beweis hierfür doch erst dann erbracht, wenn es gelang, das betreffende Phenol selbst zu isoliren und seine Zusammensetzung festzustellen.

Die kleine Menge reiner Substanz, die von den Kohlenwasserstoffen durch sorgfältige Fractionirung getrennt wurde, war aber durch die beschriebenen Versuche schon vollständig aufgebraucht, und es handelte sich daher darum, aus den anderen Fractionen des ursprünglichen Rohdestillates, die noch beträchtliche Mengen des ätherartigen Körpers enthielten, das Phenol darzustellen. — An eine weitere Fractionirung war gar nicht zu denken; nach einigen Versuchen ergab sich jedoch, dass man durch wiederholtes Erhitzen des Gemenges von Kohlenwasserstoffen und Phenoläther mit einer übersättigten, alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 200° bis 250° eine Spaltung des Aethers bewirken könne, wobei die Kohlenwasserstoffe gänzlich unberührt bleiben.

Es wurden daher alle Fractionen mit der zwanzigfachen Menge gepulverten Aetzkalis und der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 200—250° zwölf Stunden erhitzt. Die Röhren wurden dabei stark angegriffen, und beim Oeffnen derselben bemerkt man stets das Vorhandensein eines ziemlich starken Druckes in denselben. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser stark verdünnt, wobei sich der Kohlenwasserstoff als schwimmende Oelschicht absondert. Da aber noch beträchtliche Mengen desselben in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleiben, so ist es am besten, das Ganze mit Wasserdämpfen zu destilliren, wobei auch der Alkohol, der sonst bei den weiteren Operationen störend wäre, mit den Kohlenwasserstoffen in das Destillat übergeht. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird durch Filtration von der aus dem Glas der Röhren herrührenden Kieselsäure und von kleinen Mengen harziger Nebenprodukte befreit. — Das Destillat verdünnt man nun wegen des darin enthaltenen Alkohols ziemlich stark und trennt das sich ausscheidende Oel mittelst eines Scheidetrichters. Dasselbe wird nun wiederum in Röhren mit alkoholischem Kali erhitzt bis aller Phenoläther zersetzt ist und das Phenol, an Kali gebunden, in der Destillationsretorte zurückbleibt.

Die alkalischen Phenollösungen werden nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Es scheiden sich neben neuen Mengen von Kieselsäure ein phenolartig riechendes Oel aus, welches man mit Aether ausschüttelt.

Die ätherischen Auszüge¹⁾ werden vereinigt, vom Aether befreit und über Schwefelsäure stehen gelassen. Sie stellen ein braun gefärbtes, dickflüssiges Oel dar, das rein phenolartig riecht und aus welchem sich zuweilen lange, feine, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln eines festen Körpers ausscheiden, der aber immer in so geringer Menge auftritt, dass ich von demselben nur so viel feststellen konnte, dass er ein festes Phenol ist, welches keine farbige Eisenreaction giebt.

Zur weiteren Reinigung des so erhaltenen, braunen, phenolartigen Liquidums wurde dasselbe wiederholt im Wasserstoffstrome destillirt, wobei immer kleine Reste einer schwarzen, harzigen, nur unter Zersetzung flüchtigen Masse in der Retorte zurückblieben. Das Destillat wurde fractionirt, wobei die Hauptmasse desselben bei 220° überging.

Das so erhaltene Phenol ist ein fast farbloses, etwas dickflüssiges Oel von reinem, phenolartigen Geruch und brennend aromatischem Geschmack, welches in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium nur dickflüssig wird, ohne aber zu erstarren. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche, missfarbige Reaction.

Eine damit gemachte Analyse und eine Dampfdichtebestimmung führten zur Formel: $C_8H_{10}O$.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O$
C	78.56	78.69
H	8.25	8.19.
Dampfdichte:	4.28	4.21.

Zur Feststellung der Constitution dieses Phenols wurde dasselbe mit Kaliumhydroxyd in der gewöhnlichen Weise verschmolzen.

Im Anfang schwimmt die verflüssigte Kaliverbindung des Phenols als ölige Schichte, die nach und nach eine braune Färbung annimmt, auf dem geschmolzenen Aetzkali. Den Beginn der Reaction erkennt man an dem Auftreten von aromatisch riechenden Dämpfen; man erhitzt so lange, bis die Schmelze eine homogene Beschaffenheit annimmt und eine kleine Probe davon beim Neutralisiren kein Phenol ausscheidet.

Aus der angesäuerten Schmelze erhält man durch Ausschütteln mit Aether, wie zu erwarten war, Salicylsäure. Die Säure hatte nämlich den Schmelzpunkt von 155° und zeigte die Krystallform und alle anderen Eigenschaften der Salicylsäure. Die Mengen derselben waren allerdings ziemlich gering.

¹⁾ Ich will noch bemerken, dass man aus den verschiedenen Fractionen durch Behandlung mit alkoholischem Kali immer dieselbe Substanz erhält.

Es geht somit aus allen den angeführten Versuchen hervor, dass das beschriebene Phenol ein Orthoäthylphenol, und der in der Fraction 180—200° enthaltene, sauerstoffhaltige Körper ein Orthoäthylphenolmethyläther ist.

Ueber Aethylphenole finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Sicher ist eigentlich bis jetzt nur ein Aethylphenol bekannt, welches von Fittig und Kiesow¹⁾ und Beilstein und Kuhlberg²⁾ aus der Aethylbenzolsulfosäure dargestellt wurde. Dasselbe ist aber fest, schmilzt bei 47—48°, siedet bei 211° und ist wahrscheinlich die Paraverbindung. — Ausserdem ist das von Hlasiwetz³⁾ aus der Phloretinsäure dargestellte Phlorol und ein aus dem Oel von *Arnica montana* von O. Sigel⁴⁾ dargestelltes Aethylphenol zu erwähnen. Das Phlorol siedet bei 220° und das von Sigel beschriebene Aethylphenol bei 224—225°. — Da nun mit dem meinigen vier Aethylphenole beschrieben sind, so müssen offenbar zwei davon mit einander identisch sein. Darüber können aber natürlich nur weitere Untersuchungen dieser Phenole und namentlich die aus denselben entstehenden Oxy-säuren Aufschluss geben.

Die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali vom Phenoläther getrennten zwei Fractionen des ursprünglichen Rohdestillates werden nun jede für sich durch Destillation vom Alkohol befreit und dann anhaltend mit metallischem Natrium am Rückflusskühler gekocht.

Die niedersiedende Partie konnte bei der darauf folgenden Fractionirung weiter in zwei Theile gesondert werden, wovon die erste den Siedepunkt 136°—138° zeigte, und die zweite bei 160° ins Sieden kam.

Die erste Fraction ist ein Kohlenwasserstoff der Formel C_8H_{10} ; die höher siedende hat die Formel C_9H_{12} .

Zu diesen Formeln führten nämlich folgende Analysen und Dampfdichtebestimmungen.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_{10}
C	90.38	90.56
H	9.62	9.44.
Dampfdichte:	3.80	3.66.
	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
C	89.75	90.00
H	10.25	10.00.
Dampfdichte:	4.15	4.12.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{10} erhält man ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure, so dass die bei 136—138° siedende Fraction ein Gemenge von Meta- und Paraxylol ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 251.

²⁾ Ibid. 156, 211.

³⁾ Ibid. 102, 166.

⁴⁾ Ibid. 170, 345.

Der Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_{12} giebt bei der Oxydation Isophtalsäure, und seine Constitution ist daher die des Meta-äthyltoluols.

Die letzte Fraction des ursprünglichen Rohdestillates stellt nach anhaltendem Kochen mit metallischem Natrium eine hochsiedende, farblose Flüssigkeit dar, die ziemlich constant bei 235° übergeht. — Sie hat einen angenehmen, aromatisch gewürzhaften Geruch, erstarrt in der Kältemischung nicht und lässt sich nicht mit Pikrinsäure zu einer krystallinischen Verbindung vereinigen. — Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, liefert sie neben harzigen, schmierigen Substanzen nur geringe Mengen von Oxydationsprodukten und zwar Benzoesäure, Essigsäure und vielleicht auch etwas Propionsäure.

Analysen und Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{13}H_{20}$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{20}$
C	88.50	88.46	88.64
H	11.25	11.42	11.36
Dampfdichte:	5.97		6.08.

Die beschriebene Flüssigkeit ist demgemäss wahrscheinlich ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der seiner Formel und seinem Verhalten nach als ein höheres, homologes Glied der Benzolreihe angesehen werden kann.

Von Kohlenwasserstoffen dieser empirischen Zusammensetzung ist bis jetzt nur einer bekannt. Es ist dies das von Bigot und Fittig¹⁾ synthetisch dargestellte Amylxylyl, welches bei $232\text{--}233^\circ$ siedet. — Ueber die nähere Constitution des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffes lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Bildung von Benzoesäure, die nur in geringer Menge auftritt, keineswegs in diesem Falle zu dem Schlusse berechtigt, dass nur eine einzige Seitenkette vorhanden sei und dass daher etwa ein Heptylbenzol vorliege.

Aus den beschriebenen Versuchen geht somit hervor, dass die Reduktionsprodukte des Ammoniakgummiharzes sehr verschieden sind von jenen, welche aus den sogen. Terpenharzen entstehen. Es ist namentlich von Interesse, dass die höher siedende Partie des Rohdestillates, welche in allen Fällen die Hauptmasse desselben bildet, beim Ammoniakgummiharz aus einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe besteht, während die hochsiedenden Fractionen des Zinkstaubdestillates der Abietinsäure und des Elemiharzes Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin, Methyl- und Aethylnaphtalin) enthalten. Es erscheint daher als ein charakteristisches Verhalten dieser Harze sowie wahrscheinlich aller sog. Terpenharze überhaupt, dass sie bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 168.

der Reduction Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe liefern.

Dass ich aus dem Benzoëharz neben Toluol und Xylol auch geringe Mengen von Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten habe, rührt wahrscheinlich nur davon her, dass, da dieses Harz bekanntlich ein Gemenge vieler Substanzen ist, einige davon, welche die Natur der Terpenharze haben, diese Produkte liefern. Die Untersuchung muss jedenfalls wiederholt werden, sowie ich überhaupt beabsichtige, noch andere von den Harzen, welche Hlasiwetz und Barth mit Aetzkali verschmolzen haben, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

427. F. Krafft: Ueber die Laurinsäure und ihre Umwandlung in Undecylsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit machte ich darauf aufmerksam, dass der Bearbeitung von schwerer flüchtigen Verbindungen eine ganz wesentliche Erleichterung aus der bisher nur zu wenig benutzten Verminderung des gewöhnlichen Luftdrucks erwachsen dürfte, indem so die Siedepunkte unter möglicher Fernhaltung secundärer Zersetzungserscheinungen bedeutend sinken und der bei erhöhten Temperaturgraden doch immer mehr oder weniger aggressive Sauerstoff ausgeschlossen wird. Einen Beleg für die grossen Vortheile dieser Operationsweise liefert die bereits in jener Richtung etwas eingehender studirte trockene Destillation des Ricinusöls, welche namentlich zur leichten Gewinnung der Undecylsäure, Undecylensäure und Undecolsäure führte¹⁾. Gerade die Schlussbemerkung der zuletzt citirten Notiz liess mich vorerst noch auf dem Gebiete der hochsiedenden Fettsäuren verweilen, und es sei mir hier die Mittheilung eines weiteren Cyclus brauchbarer Beobachtungen gestattet.

Einen beachtenswerthen Anhaltspunkt zur Behandlung hochmolekularer Fettkörper liefern die von verschiedenen Chemikern²⁾ über das Rautenöl gesammelten Erfahrungen, wonach dieses sich durch die trockene Destillation eines Gemenges von Bariumacetat und Bariumcaprinat gewinnen und im entgegengesetzten Sinne vermittelst Oxydation in Essigsäure und Nonylsäure zerlegen lässt. Demgemäss wurde in erster Linie die Synthese der Homologen des Rautenöls ins Auge gefasst, theils zum Zweck der späteren Untersuchung für sich

¹⁾ Diese Berichte X, 2034; XI, 1412; 1414; 2218.

²⁾ Zuletzt Giesecke u. Fittig, Zeitschrift für Chemie, XIII, 429. v. Gorup-Besanez und Grimm, diese Berichte III, 518. Siehe auch Jahresber. 1870, 619.

und Vergleichung mit den schon bekannten, gleich zusammengesetzten Ketonen, die auch bei den untern Gliedern der Reihe schon in Angriff genommen worden ist, besonders aber, um dieselben als Ausgangsmaterial zur Darstellung noch fehlender Glieder der Ameisensäurereihe zu verwerthen. Die Anwendbarkeit obiger Reactionen auch für deren höhere Glieder, sowie die Details der Ausführung, ergeben sich wohl zur Genüge aus der nachstehend beschriebenen Darstellung der Laurinsäure und ihrer Ueberführung in die Undecylsäure.

In Liebig's Laboratorium entdeckte MARSSON 1842 die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$. Aus dem weingeistigen Auszuge zerpulverter Lorbeerblätter wurde zuerst das „Laurostearin“ isolirt und durch dessen Verseifung die neue Säure gewonnen. Dieser Weg ist, wenn es sich um Darstellung irgend beträchtlicher Mengen Laurinsäure handelt, mit äusserst zeitraubenden und verlustbringenden Operationen verknüpft, und das Gleiche gilt bei den später aufgefundenen Vorkommnissen dieses Körpers. Die Laurinsäure blieb deshalb unzugänglich und so schloss bisher die Gruppe der Fettkörper als zusammenhängendes Ganzes schon bei der Caprinsäure ab.

Das nächstliegende Rohmaterial zur Gewinnung der Laurinsäure, das im Handel befindliche Lorbeeröl (*Ol. laurin. unguinos.*) hat man zu diesem Zweck noch nicht nutzbar gemacht; schon Marsson berichtet von vergeblichen Versuchen, daraus das Laurostearin in reinem Zustande darzustellen, obwohl es einen wesentlichen Bestandtheil desselben bilden müsse. Wie mir indessen gleich der erste Versuch zeigte, gelangt man ohne die leiseste Schwierigkeit mit diesem Oel auf dem folgenden Wege, der noch beliebig modificirt werden kann, zum Ziele.

Das Lorbeeröl wird durch mehrstündiges Sieden mit starker Kalilauge verseift, gleichzeitig seine flüchtigeren Bestandtheile mit den Wasserdämpfen entfernt und schliesslich der klare Seifenleim in der Wärme durch überschüssige Salzsäure zersetzt. Das nunmehr aufschwimmende, geschmolzene Produkt bestand bei der gerade in Arbeit genommenen Oelsorte nur zum kleineren Theile aus Laurinsäure, allein dieser Umstand wird durch die Leichtigkeit ihrer Abscheidung reichlich aufgewogen. Man trocknet nach dem Umschmelzen mit Wasser und Abheben durch gelindes Erwärmen und destillirt aus geräumigen, aber um das Uebergehen zu erleichtern, recht flach gewählten Retorten unter stark vermindertem Luftdruck ein Fünftel bis ein Viertel der Gesamtmenge ab, so lange das Uebergehende noch rasch und leicht erstarrt. Hierbei bleiben die Antheile des verseiften Lorbeeröls, welche nicht aus Laurinsäure bestehen, grösstentheils zurück, und diese befindet sich fast ganz im Destillate. Langsames, bei der Wiederholung beschleunigteres Rectificiren dieses letzteren,

wobei schliesslich mit dem Thermometer immer nur das zuerst übergehende aufgefangen wird, führen alsbald zu reiner Laurinsäure.

Das Kilo Lorbeeröl lieferte so zwar nicht viel über 100 g reine Säure; die Einfachheit sämtlicher Operationen gestattet indessen die bequeme und rasche Darstellung ganz beliebiger Mengen. Dieselbe schmilzt dann bei circa 43.5° und siedet ganz constant unter einem Druck von circa 100 mm bei 225.5° . Das Silbersalz enthielt 35.29 pCt. Silber, während die Formel $C_{12}H_{23}O_2 Ag$ 35.18 pCt. Silber verlangt; nach der Behandlung mit Aether zur Entziehung vielleicht beigemengter, fremder Stoffe blieb der Silbergehalt völlig unverändert 35.16 pCt. Ein etwaiges Zuviel oder Zuwenig bei dem obigen Verfahren, wodurch ein öliges Produkt entstehen kann, wird leicht durch eine scharf wirkende Presse ausgeglichen. Für alle gewöhnlichen Zwecke ist eine weitere Reinigung dieser Laurinsäure nicht mehr erforderlich. Vorbehaltlich einer mehrseitigen Untersuchung des Körpers soll diesmal nur von seiner Umwandlung in Undecylsäure berichtet werden.

Bekanntlich ist die trockene Destillation von organischen Baryt- oder Kalksalzen eine manchmal unumgängliche, allein wegen der geringen Ausbeuten und zahlreichen Nebenprodukte nur wenig beliebte Operation. Dieselbe ändert sich jedoch aus den eingangs angedeuteten Gründen sofort, wenn man sie im luftleeren Raume vornimmt, vorausgesetzt, dass die geringere Flüchtigkeit der gewollten Produkte dies ohne Verlust gestattet (bei einem eventuellen Siedepunkte von mindestens 120° unter gew. Druck). Wenngleich der Vortheil dieser Aenderung durch den Umstand, dass auch hier die im Inneren der geschmolzenen Salzmasse entstehenden Dämpfe des neuen Körpers sich einen Weg bis an deren Oberfläche durchkämpfen müssen, an gewisse Grenzen gebunden ist, so wächst doch im Allgemeinen die Ausbeute um das Doppelte bis Dreifache, während die Zeitdauer des Versuchs durch zuletzt beschleunigte Destillation sehr abgekürzt werden kann. Und wenn aus dem ebenerwähnten Grunde auch hier tiefer siedende Spaltungsprodukte mitunter in merklichen Quantitäten gebildet werden, so entweichen dieselben doch mit einer Schnelligkeit, welche verhindert, dass aus ihnen aufs neue (tertiäre) Condensationsprodukte entstehen, deren physikalischen Eigenschaften denen des Hauptproduktes wieder näher liegen und dessen Reinigung mehr als alles Andere erschweren.

Um die Laurinsäure in ein kohlenstoffreicheres Keton $C_{13}H_{26}O$ überzuführen, wird ein inniges Gemenge von Bariumlaurinat und Bariumacetat aus geräumigen Retorten, die man durch enganschliessende Sandbäder und eine halbcentimeterstarke Sandschicht schützt, im luftverdünnten Raume der trockenen Destillation unterworfen. Den hierzu verwandten laurinsauren Baryt, und überhaupt die Barytsalze der

höheren Fettsäuren erhält man durch Auflösen der Säure in erwärmtem, ammoniakalischen Weingeist (für die schwerer löslichen Alkohol) und Zusatz einer heissen, wässrigen Chlorbariumlösung, schliessliches Ausfällen und Auswaschen mit Wasser; eine Probe Bariumlaurinat, welche einem solchen Präparat von circa 200 g entnommen war, enthielt 25.80 pCt. Barium, während sich für $(C_{12}H_{23}O_2)_2 Ba$ 25.61 pCt. Barium berechnen. Ein Ueberschuss von Bariumacetat (5—6 Thle.) über das Bariumlaurinat (4 Thle.) verhindert die Bildung von Laurinon fast ganz, darf aber nicht zu gross genommen werden, da das dann allzu reichlich entstehende Dimethylketon bei seinem Entweichen starkes Aufblähen und Uebersteigen des Retorteninhaltes zur Folge haben würde. Das neue Keton wird durch Rectification im luftverdünnten Raume und Auspressen oder auch eine Krystallisation aus schwachem Weingeist bei tieferer Temperatur gereinigt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{26}O$
C	78.9 pCt.	C 78.8 pCt.
H	13.1 -	H 13.1 -

Es beträgt schliesslich etwa die Hälfte vom Gewicht der dazu verwandten Laurinsäure, schmilzt bei 28° , siedet unter einem Druck von circa 110 mm bei 195.5° und unter normalem Luftdruck bei 263° (Uncorrigirt; bei dieser und den folgenden Bestimmungen befand sich das Thermometer bis $140—150^{\circ}$ im Dampfstrom; mittlere Lufttemperatur um den freien Skalenthail $80—100^{\circ}$; für das benutzte Thermometer mit hohler („Luftbad-“) Röhre dürfte jedoch die jedesmalige Correctur eine nur sehr geringe sein).

Die Oxydation des Ketons $C_{13}H_{26}O$ wird leicht, aber, um einen zu weit gehenden Verlauf ganz auszuschliessen, zweckmässig nur theilweise ausgeführt, wenn man dasselbe mit dem nahezu dreifachen Gewichte Kaliumbichromat und dem neunfachen einer verdünnten Schwefelsäure, welche aus etwa gleichen Gewichtstheilen Säurehydrat und Wasser besteht, zusammenbringt. Man leitet die Reaction durch sehr gelindes Erwärmen ein, muss dieses jedoch bei der alsbald beginnenden Einwirkung wiederholt einstellen, nöthigenfalls auch durch mässige Abkühlung unterbrechen, da sonst ein zu heftiger, ja selbst stürmischer Verlauf unter Bildung harziger Produkte eintreten kann. Schliesslich erhitzt man 20—30 Stunden zum Sieden, bis das gänzliche Nachlassen der Einwirkung durch ein fast farblos aufschwimmendes, sich scharf abgrenzendes Oel angezeigt wird. So gut wie reine Essigsäure befindet sich in der unteren Chromlösung und ist darin leicht qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Das Oel, welches durch Abheben von der wässrigen Schicht getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und getrocknet worden ist, geht, ohne einen ins Gewicht fallenden Rückstand zu lassen, unter circa 100 mm von circa $195—215^{\circ}$ über und giebt sich schon hierdurch als ein Gemenge von

beiläufig etwa einem Viertheil intacten Ketons und drei Viertheilen neugebildeter Undecylsäure zu erkennen. Beide Körper lassen sich quantitativ trennen, indem man das Gemenge auf Barytsalz verarbeitet, genau als hätte man wie oben mit reiner Fettsäure zu thun, durch Auspressen und Erwärmen auf dem Wasserbade trocknet und dann mit Aether auszieht. In diesem löst sich das unzersetzt gebliebene Keton und kann nach dem Abdunsten des Aethers ohne jeden Verlust und in gleich verwendungsfähigem Zustande wiedergewonnen werden. Das zurückgebliebene Barytsalz liefert nach dem Zersetzen mit erwärmter, verdünnter Salzsäure und Auspressen des beim Erkalten alsbald entstandenen Krystallkuchens eine fast sogleich reine, schuppig erstarrende Undecylsäure. Die Verbrennung gab 71.12 pCt. Kohlenstoff und 12.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{11}H_{22}O_2$ 70.96 pCt. Kohlenstoff und 11.82 pCt. Wasserstoff verlangt; im Silbersalz fanden sich 36.83 und 36.82 pCt. Silber, statt der für $C_{11}H_{21}O_2Ag$ berechneten 36.86 pCt. Silber. Die Fettsäure schmolz bei $28-28.5^\circ$, während ein aus Undecylensäure vermitteltst Jodwasserstoff erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 28.5° zeigte. Dieses letztere siedete unter circa 100 mm bei 212.5° , während die aus Laurinsäure neu dargestellte Säure unter ganz gleichen Umständen von $212.5-213^\circ$ überging. Der weitere Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen, einmal durch Reduction eines wasserstoffärmeren, sodann durch Aboxydation eines kohlenstoffreicheren Körpers dargestellten Undecylsäuren liess an ihrer Identität nicht den geringsten Zweifel.

Wie das Vorstehende auf's Neue zeigt, gestattet die Ausschliessung des „anormalen“ Luftdrucks die Lösung zahlreicher, sonst unzugänglicher Probleme in der einfachsten Weise. Im Folgenden soll die Anwendung der soeben erörterten Methode auf die Darstellung der schon so oft gesuchten Glieder der Ameisensäurereihe mit 13 und mit 15 Kohlenstoffatomen, deren völliges Fehlen in der Ameisenstearinsäurereihe sich nach Erlangung der Undecylsäure um so empfindlicher für alle vergleichenden Untersuchungen würde fühlbar gemacht haben, kurz beschrieben werden.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

428. F. Krafft: Ueber Tridecylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$, und Margarinsäure.
(Eingegangen am 15. August.)

Wie die Laurinsäure ist auch die Myristinsäure unter Liebig's Auspicien und zwar von Playfair 1841 in der Muscatbutter aufgefunden worden. Man kann sie aus diesem Material, das sie in reich-

lichster Menge enthält, aber gleichwohl ihrer Reindarstellung bisher nicht günstig zu sein schien, bei Benutzung ihrer leichten Flüchtigkeit unter vermindertem Druck unter nur geringer anderweitiger Nachhülfe kiloweise gewinnen. Nach der rasch beendigten Verseifung und Zerlegung der Seife durch Salzsäure liefert die Muscatbutter nämlich schon durch blosses Rectificiren und scharfes Auspressen des Destillates bei zuletzt erhöhter Temperatur eine annähernd reine Myristinsäure, welche bei ca. 53.5° schmilzt, und innerhalb eines Grades unter einem Druck von 100 mm gegen 248° siedet. Das in grösserem Maassstabe dargestellte Barytsalz enthielt 23.30 pCt. Ba, während die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$ 23.18 pCt. verlangt. Die trockene Destillation dieses mit reichlich dem gleichen Gewichte Bariumacetat innig vermengten Salzes ergibt auch hier, besonders leicht, wenn sie im luftverdünnten Raume ausgeführt wird, das entsprechende Keton. Man erhält dasselbe durch Rectificiren, scharfes Auspressen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, worin es sich wie seine höheren Homologen bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer löst, in reinem Zustande und in einer Ausbeute von 40—45 pCt. vom Gewichte der verwandten Myristinsäure. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{15}H_{30}O$ mit 79.65 pCt. C und 13.27 pCt. H, indem 79.69 pCt. C und 13.29 pCt. H gefunden wurden. Es schmilzt bei 39° ; siedet unter einem Druck von 110 mm bei 223.5° und unter normalem Druck bei 294° . Die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird ganz in der oben geschilderten Weise ausgeführt, ebenso die Isolirung und Reinigung der schliesslich vorhandenen Produkte. Man nimmt dabei für das Abmessen der Reagentien auf das wachsende Molekulargewicht Rücksicht, mit welchem bekanntlich in einer homologen Stufenleiter die sich sprungweise steigernde Indifferenz der einzelnen Glieder, sowohl den Reagentien, als Lösungsmitteln gegenüber verbunden ist. In der bei Beendigung der Reaction, welche sich auch hier nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen durch ein ungefärbt aufschwimmendes Produkt ankündigt, unten befindlichen, wässrigen Lösung schießt, wenn man erkalten lässt, stets reiner Chromalaun in seinen violetten Octaëdern an. Von Oxydationsprodukten lässt sich darin einzig Essigsäure nachweisen, da das Silbersalz, wie es nach dem Destilliren mit Wasserdampf und Einengen des sauren, vorher mit Calciumcarbonat neutralisirten Destillates durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt wird, in der ersten Fraction 63.98 pCt., in der zweiten 64.43 pCt. Ag enthält (Silberacetat enthält 64.66 pCt. Ag). Das interessantere und insofern Hauptprodukt ist die „Tridecylsäure“, welche rasch gereinigt wird, wenn man zuerst die aufschwimmende, bald erstarrte rohe Fettsäure zur Beseitigung einer sehr geringen, harzigen und chromhaltigen Beimengung destillirt. Dabei fängt man unter einem Druck von ca. 100 mm das bei 220 — 240° Uebergehende auf und

führt dieses in's Barytsalz über, welches man nach dem Extrahiren des unversehrt gebliebenen Ketonantheils mit Aether, durch erwärmte, verdünnte Salzsäure zerlegt. Die in Freiheit gesetzte Säure schmilzt schon nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gegen 40.5° , erstarrt unmittelbar unter dieser Temperatur schuppig krystallinisch und ist dann reine Tridecylsäure, welche unter ca. 100 mm Druck constant bei 236° siedet. Der Kohlenstoffgehalt betrug 72.75 pCt., der Wasserstoffgehalt 12.41 pCt., entsprechend der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O_2$ mit 72.89 pCt. C und 12.15 pCt. H. Zur Sicherstellung der Formel wurde noch das Silbersalz dargestellt: es enthielt 33.55 pCt. Ag statt der für $C_{13}H_{25}O_2$ Ag berechneten 33.64 pCt. Die Analyse des Barytsalzes gab 24.51 pCt. Ba, während die Formel $(C_{13}H_{25}O_2)_2 Ba$ 24.33 pCt. Ba verlangt. — Die demnach in sehr einfacher Weise selbst in grösseren Quantitäten erhältliche Tridecylsäure tritt an Stelle der „Cocinsäure“, welche seiner Zeit irrthümlich von mehreren Chemikern für das dreizehnte Glied der Ameisensäurereihe gehalten, später aber wieder aus der Reihe der chemischen Individuen gestrichen worden ist.

Für die Palmitinsäure und Stearinsäure liegen bereits vereinzelte Angaben vor, denen zu Folge diese Körper im Vacuum sich unzersetzt destilliren lassen. Ob diese Annahme ohne jede Einschränkung gültig ist, soll noch durch den Versuch entschieden werden; jedenfalls ist die Flüchtigkeit dieser Körper unter den obigen Versuchsbedingungen so gross, dass sie sich bei der Reinigung und Verarbeitung derselben mit Nutzen verwerthen lässt. Daneben ist das neue Element der Sicherheit, welches durch die Bestimmung des Siedepunktes in die Arbeiten auf diesem Gebiete eingeführt wird, besonders im Hinblick auf manche unsichere oder noch unaufgeklärte Angaben gewiss sehr zu schätzen. Minimale Störungen durch die Wärme, besonders bei einer Ueberhitzung der Gefässwände oder Verarbeitung zu grosser Quantitäten dürften immer nachträglich leicht wieder ausgeglichen werden können, und den erzielten Vortheilen gegenüber hier noch nicht in Betracht kommen. Ueberhaupt ist für die erfolgreiche Untersuchung einer homologen Reihe, mit so nahe stehenden Eigenschaften und doch so wechselnder Empfindlichkeit der einzelnen Glieder die Combination mehrerer sich unter einander ergänzenden Hilfsmittel immer ein Hauptforderniss.

Am vortheilhaftesten vielleicht aus Palmöl gewonnene Palmitinsäure, die bei 62° schmilzt und unter einem Druck von circa 100 mm bei 268.5° siedet, bildet für die Darstellung der bis jetzt ebenfalls noch nicht bekannten „Pentadecylsäure“ das Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an Keton, gewonnen durch trockene Destillation von gleichen Gewichtsmengen essigsauren Salzes mit Bariumpalmitat

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{31}O_2)_2$
Ba	21.20 pCt.	21.17 pCt.,

und die sehr leicht ausführbare Reinigung des Rohproduktes, sinkt auch hier nicht unter den oben genannten Betrag von 40—50 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 48° , sein Siedepunkt unter einem Druck von circa 110 mm bei 246° , während bei der Destillation unter normalem Druck das Quecksilberthermometer $319\text{—}320^{\circ}$ zeigte (uncorr. s. o.). Die Verbrennung gab 80.34 pCt. Kohlenstoff und 13.56 pCt. Wasserstoff, wovon sich die Formel $C_{17}H_{34}O$ mit 80.31 pCt. Kohlenstoff und 13.38 pCt. Wasserstoff ableitet. Zur Oxydation dieses Ketons nimmt man sein doppeltes Gewicht Kaliumbichromat und die hierzu erforderliche, ganz wie oben nur sehr wenig verdünnte Schwefelsäure, leitet die Operation nach dem Vermischen dieser Ingredientien wiederum vorsichtig ein und führt sie durch ungefähr zweitägiges Siedenlassen, so weit als dies vortheilhaft, und schon durch obige Verhältnisse bestimmt ist. Essigsäure erweist sich dann auch hier als das so gut wie ausschliessliche Oxydationsprodukt mit geringer Kohlenstoffatomzahl, wie die Zusammensetzung des in zwei Fractionen zerlegten Silbersalzes der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Säure mit 63.72 pCt. und 64.36 pCt. Silber beweist. Destillation der sofort erstarrten, oberen, öligen Schicht im Vacuum beseitigt am bequemsten die obwohl in geringer Menge (circa $\frac{1}{10}$), doch stets auftretenden harzigen und chromhaltigen Beimengungen. Die Entfernung des wiederum mit Absicht theilweise geschonten Ketons und ebenso die unschwer gelingende, völlige Reinigung der Pentadecylsäure geschehen wie oben. Beiläufig bemerkt, schmilzt in diesem und den analogen Fällen die durch Extrahiren des Barytsalzes und nach seiner schliesslichen Zerlegung mit Salzsäure gewonnene Rohsäure gewöhnlich zwischen $2\text{—}3^{\circ}$ zu tief; die minimen Verunreinigungen sind meist öliger Natur und machen sich auch dem Geruchsinn bemerklich, können aber leicht und ohne bedeutenden Verlust beseitigt werden. Die Pentadecylsäure schmilzt bei 51° und siedet unter einem Druck von circa 100 mm bei 257° . Die Elementaranalyse fand 74.48 pCt. Kohlenstoff und 12.57 pCt. Wasserstoff für $C_{15}H_{29}O_2$ berechnen sich 74.38 pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wasserstoff. In der Art des Erstarrens zu perlmutterglänzenden Schuppen und den sonst in's Auge fallenden Eigenschaften weicht die Pentadecylsäure von den Fettsäuren nicht ab. Die Formel wurde auch in diesem Falle durch eine sorgfältige Aequivalentgewichtsbestimmung controllirt: das Silbersalz enthielt 30.96 pCt. Silber und das Barytsalz 22.01 pCt. Barium, während die Formel $C_{15}H_{29}O_2 Ag$ 30.94 pCt. Silber, diejenige $(C_{15}H_{29}O_2)_2 Ba$ 22.13 pCt. Barium verlangt.

Vor ungefähr 25 Jahren hat Heintz Arbeiten über die Bestandtheile natürlicher Fette ausgeführt¹⁾, welche mit den Untersuchungen

¹⁾ Zusammengestellt Journ. f. pr. Chemie 66, 1 (1855).

Chevreul's sowie Liebig's und seiner Schüler die Grundlage unserer bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete bilden. Aus seinen Versuchen folgerte der Erstere insbesondere, dass aus der Reihe der Fettsäuren in der Natur vorzugsweise die Glieder mit paarer Kohlenstoffatomzahl ($C = 12$) auftreten, und um dieses in einer Richtung negative Resultat zu ergänzen, hat derselbe bekanntlich die Synthese der Margarinsäure verwirklicht¹⁾, indem er vom Aethyl ausging, dieses in ein kohlenstoffreicheres Cyanür überführte, durch dessen Verseifung Margarinsäure gebildet wurde.

Die vorstehend mitgetheilten Synthesen legten die Benutzung des bei denselben befolgten Weges auch zur Erlangung der Margarinsäure nahe, da das früher eingeschlagene Verfahren seinen schliesslichen Erfolg weniger der angewandten, freilich zur Zeit einzig versprechenden Methode, als der Ausdauer des Experimentators zu verdanken scheint. Die Benutzung eines reinen Ausgangsmaterials und die leichte Reindarstellung des wesentlichsten Zwischenproduktes sind die günstigeren Bedingungen, welche von der Stearinsäure zur Margarinsäure in einfachster und sicherster Weise führen.

Stearinsäure, welche unter einem Druck von ca. 100 mm bei 287° siedet (von den „imaginären“ Siedepunkten aller dieser Körper kann man sich ein wenigstens annähernd richtiges Bild machen durch die Angabe, dass eine käufliche Caprinsäure unter gewöhnlichem Druck bei $269-270^{\circ}$, unter obigem Minderdruck bei $201-202^{\circ}$ siedete), wird in das Barytsalz übergeführt, und nach der innigen Vermengung desselben mit dem nahezu gleichen Gewichte Bariumacetat ganz wie oben das entsprechende Keton dargestellt (gegen 40 pCt. vom Gewicht der Stearinsäure). Sein Schmelzpunkt liegt etwas über 55.5° , sein Siedepunkt unter ca. 110 mm bei 266.5° . Die Analyse zeigte die Reinheit des Körpers, indem 80.88 pCt. Kohlenstoff und 13.57 pCt. Wasserstoff gefunden wurden, während sich für $C_{19}H_{38}O$ 80.85 pCt. Kohlenstoff und 13.48 pCt. Wasserstoff berechnen. Aus diesem Keton wird neben reiner Essigsäure die Margarinsäure vermittelst Oxydation mit Kaliumbichromat und wenig verdünnter Schwefelsäure mit der gleichen Leichtigkeit gewonnen, wie ihre niederen Homologen. Die Verbrennung wies 75.60 pCt. Kohlenstoff und 12.62 pCt. Wasserstoff nach, woraus sich die richtige Formel $C_{17}H_{34}O_2$ mit 75.55 pCt. Kohlenstoff und 12.59 pCt. Wasserstoff ableitet. Das Silbersalz enthielt 28.58 pCt. Silber ($C_{17}H_{33}O_2 Ag$ verlangt 28.64 pCt. Silber) und das Barytsalz 20.41 pCt. Barium (während $(C_{17}H_{33}O_2)_2 Ba$ 20.29 pCt. Barium verlangt). Diese Zahlen blieben nach Behandlung der Salze mit Aether zur Extrahirung etwaiger Beimengungen unverändert. Die schuppige Structur geschmolzener und wiedererstarrender Fettsäuren, das

¹⁾ Poggendorff's Ann. d. Physik u. Chemie 102, 257 ff. (1857)

leichte Aufblättern der glas- bis perlmutterglänzenden Masse sind selbst für ein wenig geübtes Auge werthvolle Merkmale der Reinheit, und diese fehlten auch hier nicht. Der Schmelzpunkt lag bei mehreren Präparaten bei 59.8° (uncorr.) und stimmt also mit der Angabe von Heintz (59.9° uncorr.) so genau als möglich überein. Berücksichtigt man diese Uebereinstimmung, ferner die zu beiden Synthesen verwandten Materialien, und besonders die bisherige Isomerielosigkeit der höheren Fettsäuren sowie die Identität der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Undecylsäuren, so ist auch diejenige der beiden Margarinsäuren wohl nicht zweifelhaft. Die Margarinsäure siedete unter einem Druck von ca. 100 mm bei 277° . —

Die Reihe der Fettsäuren ist in Folge der hier mitgetheilten Synthesen und Darstellungsmethoden bis zur Stearinsäure hinauf vollständig und auch auf allen ihren Punkten mit grosser Leichtigkeit zugänglich. Diese mehr präparativen Resultate fordern auf der einen Seite weitere praktische Ausbeutung bei der Untersuchung vegetabilischer und animalischer Substanzen, andererseits wird nunmehr die Möglichkeit, eine homologe Reihe mit ihren Derivaten in theoretischer Richtung einlässlicher zu untersuchen, früher oder später zu einer umfassenden und voraussichtlich nutzenbringenden Ausführung gebracht werden können.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

429. M. Kretschy: Ueber Kynurensäure.

Vorläufige Mittheilung.
(Eingegangen am 15. August.)

Die Kynurensäure wurde von ihrem Entdecker Liebig, dann von Schneider, endlich auch von Schmiedeberg und Schultzen in Untersuchung gezogen. Ihre Constitution ist bisher so gut wie unaufgeklärt. Schneider berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{10}H_9NO_3$, die letztgenannten Autoren nehmen $C_{20}H_{14}N_2O_6$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der Säure. Diese Formel, halbirt, unterscheidet sich von der Schneider'schen nur um H_2 . Die Gründe zur Verdoppelung entnehmen sie den Analysen der Platindoppelverbindung und der Dampfdichte einer glatt durch Kohlensäureabspaltung aus der Kynurensäure entstehenden Base, des Kynurins. Diese Dampfdichte ist nur ganz nebenbei erwähnt, irgend welche Zahlen oder Belege finden sich in der sehr fragmentarischen Mittheilung nicht. Am Schlusse derselben bemerken die Verfasser, dass die Kynurensäure und das Kynurin nach ihren Formeln und ihren Reactionen mit Sicherheit der aromatischen Reihe angehören müssen. Irgend einen thatsächlichen Beweis für diese Behauptung führen sie nicht an.

Durch die Güte des Hrn. Hofrath Schneider in den Besitz einer grösseren Menge dieser kostbaren Substanz gesetzt, habe ich nun mehrfache Versuche angestellt um über ihre Verhältnisse Aufklärung zu erhalten.

Schmilzt man Kynurensäure mit einem grossen Ueberschusse von Kali in der Silberschale, so wird die Masse anfangs schön grün und beginnt zu schäumen ohne Spur einer Ammoniakentwicklung. In diesem Stadium gezogene Proben lassen beim Ausäuren unveränderte Kynurensäure herausfallen. Schmilzt man stärker, so wird auch das Schäumen stärker, der Schaum selbst zäher, die Farbe der Schmelze ändert sich in Braun und wird je länger der Versuch dauert um so dunkler. Auch in diesem Stadium ist eine Bildung von Ammoniak nicht wahrzunehmen. Beim Ansäuren fallen nicht sehr bedeutende Mengen eines braunen, schmierigen, dunkelgefärbten Körpers heraus, der wohl noch etwas Kynurensäure enthält; im Filtrate finden sich kaum Spuren von organischer Substanz. Der grösste Theil der Säure ist also verbrannt. Ein Zwischenprodukt, das den aromatischen Kern in irgend einer fassbaren Form enthalten hätte und wie es, falls die Kynurensäure wirklich den aromatischen Verbindungen zugezählt werden müsste, bei dieser Reaction wohl zu erwarten gewesen wäre, hatte sich nicht gebildet.

Beim Erhitzen von Kynurensäure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 240° erhält man unter Kohlensäureabspaltung ein fast sauerstoffreies, in Wasser leicht lösliches, prächtig krystallisirendes salzsaures Salz, welches, mit Kalk destillirt, ein Oel abschied, dessen Geruch und basischer Charakter lebhaft an Chinolin erinnerte.

In der Hoffnung, die in der Salzsäurereaction erhaltene Base völlig sauerstofffrei zu bekommen erhitzte ich Kynurensäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome und bekam sofort fast ganz reines Chinolin. Die Reaction verläuft recht glatt und auch gut verfolgbar. Ihren Beginn kündigt eine reichliche Kohlensäureentwicklung an. Man erhitzt dann stärker und alsbald kommen schwere, schwach röthlich gelbe Tropfen und Dämpfe, welche die vorgeschlagene Salzsäure anfangs gelb, später kirschroth färben. Wenig einer kohligen Masse bleibt im Rohre.

Das Oel, mittelst wasserfreien Aethers vom Wasser getrennt und mit geschmolzenem Aetzkali getrocknet, hat nun die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Chinolins. Schon nach einmaligem Destilliren zeigte es den völlig constanten Siedepunkt von $235\text{--}236^{\circ}$, gab mit Salzsäure ein in dünnen Nadeln schwer krystallisirendes Salz und dieses die bekannten Niederschläge mit Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid etc. wie salzsaures Chinolin. Ich habe das Platindoppelsalz analysirt und gefunden:

	Versuch	$((C_9H_7N.HCl)_2 + PtCl_4)$
C	32.27	32.23
H	2.65	2.38
N	4.48	4.17
Cl	31.45	31.75
Pt	29.20	29.45.

Die Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation ist gut, ich fand sie bis zu 65 pCt. der theoretischen Menge. Ich unterlasse es einstweilen, die naheliegenden Beziehungen zwischen Kynurensäure und Chinolin auseinander zu setzen und hoffe in Bälde dieser Notiz eine ausführliche Mittheilung folgen lassen zu können, der ich auch die definitive Feststellung der Formel der Kynurensäure vorbehalte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

430. J. M. van Bemmelen: Ueber den Zustand der Alkali-phosphate in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XI, 2230 schrieb ich: „In den verdünnten Lösungen alkalisch reagirender Salze kann man einen theilweise dissociirten Zustand annehmen (Borate, Phosphate und Carbonate), es scheint solches aus den calorimetrischen Bestimmungen von Thomsen und Berthelot hervorzugehen¹⁾“. Wenn dem so ist, müssen die Diffusionserscheinungen einen schnelleren Durchgang des Natrons beim Salze Na_3PO_4 anzeigen, während NaH_2PO_4 unverändert diffundiren muss.

Bei Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 kann eine geringe Dissociation vorkommen.

Die Versuche wurden mit einem Dialysator gemacht, wie sie im hiesigen physiologischen Laboratorium bei Prof. Heynsius im Gebrauch sind²⁾. Bei allen Versuchen waren 100 ccm Salzlösung im Dialysator und 1000 ccm draussen.

¹⁾ In den landwirthl. Versuchsstat. XXIII, S. 268 schrieb ich (August 1878) noch: „Ist es nicht wahrscheinlich, dass die Wärmemenge bei Bildung von Na_3PO_4 aus Na_2HPO_4 und $NaOH$, in verdünnter Lösung auch darum geringer ist als bei Bildung von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , weil einzelne Moleküle Natron frei bleiben. Vorläufige Diffusionsversuche haben mir eine Zersetzung des Na_3PO_4 ergeben.“ (Irrthümlich steht hier Na_2HPO_4). Diese Versuche waren schon veröffentlicht in der Dissertation von Hrn. P. H. B. Ingenhoes. Leiden 1877, S. 51—55. Seitdem hat Hr. A. Kossel (der davon natürlich keine Kenntniss hatte) Diffusionsversuche veröffentlicht über Na_3PO_4 und Na_2HPO_4 im Maihefte dieses Jahrganges der Zeitschr. für physiol. Chemie III, S. 207—211.

²⁾ Ein viereckiges Bäckchen aus Pergamentpapier, um einen Rahmen von Glasstäben befestigt, wobei die Diffusion sowohl von der Seite als durch den Boden stattfindet. Die Phosphorsäure wurde mit Uranlösung bestimmt und mitunter die

1) Na_3PO_4 in Krystallen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	56.0	56.8
P_2O_5	18.58	18.68
Na_2O	24.30	24.47.

20 Moleküle des Salzes in Milligrammen (17°C ., ausgekochtes Wasser innen und aussen, vor Kohlensäure geschützt).

Nach 1 Stunde¹⁾ waren diffundirt 12 pCt. des Phosphors

-	$1\frac{1}{2}$	-	-	-	15.5	-	-	-
-	2	-	-	-	± 20	-	-	-
-	$2\frac{1}{2}$	-	-	-	± 24	-	-	-

Gefunden im Diffusat

Nach 1 Stunde 1 Atom P auf 5.4

-	$1\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	5.1
-	2	-	1	-	P	-	4.7
-	$2\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	4.35.

Diese Zahlen beweisen, dass das Natron schneller diffundirt, und dass sich eine Menge Na_2HPO_4 bildet²⁾.

Diese Zahlen stimmen überein mit denen des Hrn. Kossel³⁾. Er erhielt nach

$\frac{1}{2}$ Stunde	1 Atom P	auf	6 Atom Na		
$2\frac{1}{2}$	-	1	-	P	- 4 - -
5	-	1	-	P	- 3.5 - -
$3\frac{1}{2}$	-	1	-	P	- 3.34 - -
22	-	1	-	P	- 2.85 - -

2) Saures Salz NaH_2PO_4 . Es wurde bereitet durch genaue Mischung von titrirten Lösungen von Na_2HPO_4 und Phosphorsäure. 40 Mol. Salz in 100 ccm gelöst.

Bestimmung controlirt durch eine Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Die Natronbestimmung geschah als Chlornatrium nach Abscheidung der Phosphorsäure mit Bleiacetat, wobei ein langwieriges Auswaschen des Bleiphosphats sich als nothwendig erwies.

¹⁾ Es wurden 250 ccm zur Phosphorsäurebestimmung und 250 oder 500 ccm zur Natronbestimmung gebraucht. Daraus und aus Controlevsuchen habe ich die Fehlergrenze der Zahlen auf höchstens 0.05 At. Natrium im Verhältniss zwischen 1 Atom Phosphor und den Natriumatomen bestimmt.

²⁾ Hr. Ingenhoes erhielt im Jahre 1877 mit einem Graham-Dialysator, in welchem die Diffusion langsamer stattfindet

20 Mol. Salz	: 3 Stunden	1 Atom P auf 5.5 Atom Na
20 - - -	: 3 - 40 Min.	1 - P - 5 - Na.

³⁾ Die Concentration seiner Lösung und Diffusionsfähigkeit seines Apparates scheinen zufälligerweise von den meinigen wenig verschieden gewesen zu sein. Aus seiner letzten Bestimmung vermurthe ich, dass er 24 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst hat.

		Im Diffusat gefunden
Nach einer Stunde ¹⁾ diffundierten 22.7 pCt.	1 Atom P auf 1.00 Atom Na	
- zwei - ²⁾ - 32.5 -	1 - P - 1.00 - Na.	
Flüssigkeit im Dialysator ³⁾ nach zwei	} 1 - P - 0.995 - Na.	
Stunden (± 113 ccm betragend)		

Das Natriumdihydrophosphat bleibt also unverändert. Die Diffusion zeigt keine Bildung von Na_2HPO_4 und freier Phosphorsäure.

3) Bei Na_2HPO_4 habe ich keine Dissociation nachweisen können, wiewohl ich die Diffusionszeit sehr kurz und die Lösung sehr verdünnt genommen habe.

5 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst:

nach $\frac{1}{4}$ Stunde diffundierten 4.3 pCt.	} im Diffusat gefunden
- $\frac{1}{2}$ - - 8.4 -	
- 1 - - 15.0 -	

1 Atom P auf 2 Atom Na.

Die Flüssigkeit im Dialysator besass nach $\frac{1}{4}$ Stunde noch genau die Zusammensetzung Na_2HPO_4 (in 25 ccm gefunden 1.186 Atom P auf 1.187 Mol. Salz ⁴⁾). Bei einer concentrirteren Lösung hat Kossel ebensowenig Zersetzung beobachtet.

4) Natriumammoniumphosphat, $\text{Na.H.NH}_4.\text{PO}_4$. Es war zu erwarten, dass das sogenannte *Sal mikrokosmicum* oder Phosphorsalz bei der Diffusion unverändert blieb, eine kleine Dissociation des Ammoniaks ausgenommen. Die Ammonsalze zeigen ja alle eine grössere oder kleinere Dissociation, bestimmt durch Dibbits mittelst Durchführung eines Wasserstoffstromes bei Temperaturen von 0° bis 50° (P. A. 150, S. 264).

Der Versuch bestätigte dieses.

Ein Salz aus der Fabrik von Schuchhardt (chlorhaltig) wurde umkrystallisirt unter Zufügung von etwas Ammoniak und tüchtig ausgewaschen. Von den noch etwas feuchten Krystallen wurden zwei Lösungen hergestellt und diese zur Controle analysirt.

	Erste Lösung In 25 ccm gefunden	Zweite Lösung In 100 ccm gefunden
At. P	9.66	2.48 (2.45 als Magnesiumsalz)
Mol. H_3N	9.60	2.41
At. Na	—	2.45.

Das Salz war also rein.

Diffusionsversuche. 38.6 Mol. Salz in 100 ccm Wasser (von der ersten Lösung) im Dialysator.

¹⁾ Gefunden in 100 ccm 0.74 Atom P. In 200 ccm 1.47 Atom Na.

²⁾ - - 250 - 3.27 - P und 3.27 Atom Na.

³⁾ - - 10 - 2.38 - P. In 25 ccm 5.92 Atom Na.

⁴⁾ Bestimmt als Natriumpyrophosphat durch Eindampfen der Lösung und Glühen.

	Gefunden im Diffusat		
	At. P	At. Na	Mol. H ₃ N
Nach einer Stunde diffundirten 13.8 pCt. des Salzes ¹⁾	1	1	1.17
(± 6½ ccm Wasser nach innen gegangen)			
Nach zwei Stunden diffundirten 27.4 pCt. ²⁾	1	1	1.10
(± 15½ ccm Wasser nach innen gegangen)			
Hr. Ingenhoes hatte früher (1877) erhalten: 26.3 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst nach drei Stunden	1	1.04	1.08.

Die Resultate der Diffusionsversuche stehen also in Uebereinstimmung mit den calorischen Bestimmungen in verdünnter Lösung.

1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. NaOH 14.8 Mille calor.

1 - NaH₂PO₄ - 1 - - 13.3 -

1 - Na₂HPO₄ - 1 - - 6.9 -

was NaH₂PO₄ und Na₃PO₄ anbetrifft.

Das erste Salz ist beständig. Das dritte Salz wird nicht ganz gebildet. Man darf annehmen, dass in jedem Augenblick eine bestimmte Zahl Moleküle Na₃PO₄ gebildet und wieder zersetzt wird, welche Zahl eine Function der Temperatur und der Wassermenge ist. Eine geringe Zersetzung des Na₂HPO₄ durch Wasser bleibt möglich; durch Diffusion ist es noch nicht gelungen sie nachzuweisen. Beim Phosphorsalz wird in einer verdünnten Lösung ein geringer Theil des Ammoniaks frei. Dass nun eine Lösung des sauren Calcium-(Sr, Ba) phosphats, P₂O₅.CaO.2H₂O, sich bei Erwärmung theilweise zersetzt in P₂O₅.2CaO.H₂O und freie Phosphorsäure, oder dass die concentrirte Lösung allmählig bei gewöhnlicher Temperatur unlösliches Salz absetzt, findet darin seine Erklärung, dass dabei durch den Uebergang eines gelösten in einen festen Körper Wärme frei wird.

Leiden, Universitätslaboratorium.

431. P. H. B. Ingenhoes: Ueber das Bestehen von Doppelsalzen in Lösungen (Bariumacetatnitrat, Calciumacetochlorür, und Bariumformionitrat).

[Mitgetheilt von J. M. van Bemmelen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Man konnte sich denken, dass Salze, welche aus einer mehrsäuigen Basis und zwei einbasischen Säuren entstehen, sich durch grössere Beständigkeit von gewöhnlichen Doppelsalzen unterscheiden würden, wie das mit einzelnen Salzen von mehrbasischen Säuren der Fall ist.

¹⁾ Gefunden in 100 ccm 0.537 Atom P. In 250 ccm 1.555 Mol. H₃N. In 250 ccm 1.33 Atom Na. In 250 ccm 1.27 Atom Na.

²⁾ In 100 ccm 1.08 Atom P (nach beiden Methoden). In 250 ccm 2.987 Mol. H₃N. In 250 ccm 2.66 Atom Na. Die Ammoniakbestimmungen wurden durch

Für Anhänger eines specifischen Unterschiedes zwischen sogenannten atomistischen und molekularen Verbindungen wäre die Beständigkeit solcher Salze gewünscht, insofern sie dafür eine Formel annehmen $M'' \cdot OR^1 \cdot OR^1$. ($R^1 = \text{Säureradical}$).

Ich habe Hrn. Ingenhoes veranlasst, die Diffusion von Bariumacetat (Lucius) und Calciumacetochlorür (Fritsche) in Wasser zu untersuchen; ob sich dabei die Dissociation der Salze ergibt oder das Gegentheil. Dabei ist es Hrn. Ingenhoes gelungen, ein neues Salz zu bereiten: das Bariumformionitrat.

Nach Sachsse (Chem. Centr. 1874, 237) lässt sich aus Graham's Diffusionsversuchen ableiten, dass bei isomorphen Salzen mit gleichem Molekularvolum die Zahl der diffundirten Salz-moleküle umgekehrt proportional ist mit den Molekulargewichten. Es ist also wünschenswerth, dass die Salze, in die sich das Doppelsalz spaltet, nicht isomorph sind, oder dass ihr Molekulargewicht bedeutend differirt, sonst wäre es beschwerlich aus den diffundirten Mengen abzuleiten, ob das Doppelsalz sich in viel Wasser zersetzt oder bestehen bleibt. Bariumnitrat (Mol.-Gew. 261) krystallisirt regulär, Bariumacetat (Mol.-Gew. 255) in klinorhombischen Prismen, Bariumformiat (Mol.-Gew. 127) in orthorhombischen Prismen. Das M.-Gew. des Chlorcalciums (111) ist um 40 niedriger als das des Acetats (150) und die Krystallform ist verschieden. Ausserdem hat Graham gefunden, dass das Nitrat vom Barium schneller diffundirt als das Acetat (dieselbe Menge in 11.43 und 16.16 Tagen). Zweitens war es die Frage, ob die einzelnen Salze selber durch Wasser zersetzt werden. Chlorür und Nitrat des Bariums bestehen, wie bekannt, unzersetzt in wässriger Lösung. Aber beim Bariumacetat hat Dibbits (P. A. 147, S. 195—245) beim Eindampfen der Lösungen Zersetzung beobachtet. Hr. Ingenhoes beobachtete dagegen, dass 10.15 und 20procentige Lösungen der drei genannten Doppelsalze beim Eindampfen keine Spur Säure abgaben, was Bariumformiat wohl that. Calciumacetochlorür, bis 160° erwärmt, gab einen Gewichtsverlust, der genau 5 g Wasser entsprach (40 pCt.; gefunden 40.1 pCt.), und sein Gewicht blieb unverändert, nachdem es wieder in Wasser gelöst und bei 165° eingetrocknet war. Zwei Dialysatoren von der alten Graham'schen Form (Diameter 14.7 cm) wurden benutzt. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass sie unter einander ganz vergleichbare Resultate gaben und sich beim Gebrauch nicht änderten. Die geringen Aenderungen der Temperatur konnten keinen nennenswerthen Einfluss bei der angewendeten Verdünnung ausüben. Die Salpetersäure wurde nach der Methode von Harcourt bestimmt; die

Abdestilliren mit Kali und Auffangen in titrirter Schwefelsäure in einem Apparat, in dem ich Controlversuche ausgeführt habe, die bewiesen, dass eine Genauigkeit bis auf 0.03 Mol. H_3N erreicht wurde, angestellt.

Essigsäure nach der Methode von Wirtz (Dingler's P. J. 214, S. 312), die eine wenn auch nicht grosse Genauigkeit, doch auf $\frac{1}{2}$ pCt. übereinstimmende Zahlen gab. Bei allen Versuchen wurden 100 ccm in den Dialysator, 1000 ccm in das Gefäss gebracht. Die Salze wurden nach der Bereitung durch Analyse geprüft und rein befunden.

Bariumacetonitrat, krystallisirt:

		Gefunden	Berechnet	bei 100° getrocknet:		
				Gefunden	Berechnet	
Bereitet nach Lucius	{	$C_2H_3O_2$	17.95	17.88	22.87	22.86
		NO_3	18.42	18.78	24.08	24.03
		Ba	41.3	41.5	53.58	53.10
		$4H_2O$	21.72	21.82	—	—

Calciumacetochlorür, krystallisirt:

	Berechnet	Gefunden
Ca	17.83	17.71
$C_2H_3O_2$	26.28	25.95
Cl	15.81	15.69
$5H_2O$	40.08	39.72

Es war bereitet aus heissen Lösungen von zweimal umkrystallisirtem und abgewogenen Calciumchlorür und Calciumacetat (mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt) durch Vermischen und Krystallisiren unter Abkühlung.

Bariumformioacetat. Hr. Ingenhoes bereitete dieses Salz durch Behandlung einer warmen, fast gesättigten Lösung von reinem Bariumformiat mit Bariumnitrat, bis von diesem Salze sich nichts mehr löste. Beim Abkühlen schied sich erst Bariumnitrat ab und aus der Mutterlauge kleine Krystalle des neuen Doppelsalzes.

	Gefunden	Berechnet
Ba	49.17	48.92
NO_3	21.89	22.14
CHO_2	16.05	16.07
$2H_2O$	12.77	12.86
	99.88	

Die Salpetersäurebestimmung wurde mit Aluminium ausgeführt (Methode Koppeschaar); die Ameisensäurebestimmung nach Portes und Ruysens ausgeführt. (Fresenius Zeitschrift XVI, S. 250.)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, diffundirt Bariumacetonitrat genau wie ein Gemisch der zwei Salze, in dem Verhältniss von 1 Mol. Acetat auf 1.34 Mol. Nitrat. Das gilt auch vom Calciumacetochlorür und vom Bariumformionitrat. Das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeit von $Ca(C_2H_3O_2)_2$ und $CaCl_2$ bei verschiedener Stärke und verschiedener Zeit (in den Grenzen der Versuche) ist 1:1.56 Mol. Beim Doppelsalz ist 1:1.66 und 1:1.87 Mol. gefunden. Calciumacetat diffundirt langsamer als Bariumacetat.

* Im Dialysator 100 ccm. Im Gefäss 1000 ccm Wasser.

	Menge Salz in 100 ccm gelöst	Dauer der Diffusion	Diffundirte Mengen der Salze	Verhältniss zwischen den diffundirten Mengen der zwei Salze
	Moleküle in Milligrammen	Stunden	Atome oder Moleküle (in Milligrammen)	Moleküle
I. Bariumnitrat	23	6	$\left\{ \begin{array}{l} 15.65 \text{ aus Dialysator I} \\ 16.15 \text{ - } \\ 15.64 \text{ - } \\ \text{Mittel } 15.78 \end{array} \right.$	} 1 Acetat auf 1.34 Nitrat (einzelne Salze)
II. Bariumacetat	23	6	$\left\{ \begin{array}{l} 11.69 \text{ aus Dialysator II} \\ 12.04 \text{ - } \\ 11.65 \text{ - } \\ \text{Mittel } 11.79 \end{array} \right.$	
III. Bariumacetatnitrat	24.8	3	$\left\{ \begin{array}{l} 13.07 \text{ At. Ba} \\ 15.24 \text{ Aeq. AcO} \\ 10.91 \text{ - NO}_3 \end{array} \right. = 26.07 \text{ Aeq.}$	} 1 Acetat auf 1.39 Nitrat (Doppelsalz)
V. Calciumchlorür	46	3	$\left\{ \begin{array}{l} 22.42 \text{ At. Ba} \\ 19.00 \text{ Aeq. AcO} \\ 25.85 \text{ - NO}_3 \end{array} \right. = 44.84 \text{ Aeq.}$	} 1 Acetat auf 1.36 Nitrat (Doppelsalz)
VI. Calciumacetat	67	6	41.13	} 1 Acetat auf 1.56 Chlorür (einzelne Salze)
VII. Calciumchlorür	37	3	26.45	} 1 Mol. Acetat auf 1.56 Chlorür (einzelne Salze)
VIII. Calciumacetat	37	3	17.62 11.3	

	Menge Salz in 100 ccm gelöst	Dauer der Diffusion	Diffundirte Mengen der Salze	Verhältniss zwischen den diffundirten Mengen der zwei Salze			
	Moleküle in Milligrammen	Stunden	Atome oder Moleküle (in Milligrammen)	Moleküle			
IX. Calciumacetochlorür . . .	27.85	3	$\left. \begin{array}{l} 5.15 \text{ At. Ca} \\ 4.27 \text{ Aeq. AcO} \\ 7.12 \text{ At. Cl} \end{array} \right\} = 11.3 \text{ Aeq.}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mol. Acetat auf 1.66 Chlorür} \\ \text{(Doppelsalz)} \end{array} \right\}$			
					66.42	$\left. \begin{array}{l} 23.54 \text{ At. Ca} \\ 15.94 \text{ Aeq. AcO} \\ 30.02 \text{ At. Cl} \end{array} \right\} = 47 \text{ Aeq.}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mol. Acetat auf 1.87 Chlorür} \\ \text{(Doppelsalz)} \end{array} \right\}$
X. Bariumnitrat	23	3	10.18	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mol. Formiat auf 1.17 Nitrat} \\ \text{(Einzelne Salze)} \end{array} \right\}$			
XI. Bariumformiat	23	3	$\left. \begin{array}{l} 8.79 \\ 8.64 \end{array} \right\} \text{Mittel 8.71}$				
XII. Bariumformiat	23	3					
XIII. Bariumformionitrat	46	3	$\left. \begin{array}{l} 17.91 \text{ At. Ba} \\ 16.85 \text{ Aeq. CHO}_2 \\ 18.88 \text{ - Cl} \end{array} \right\} = 35.82 \text{ Aeq.}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mol. Formiat auf 1.12 Nitrat} \\ \text{(Doppelsalz)} \end{array} \right\}$			

Was schon durch Marignac beobachtet ist (Ann. Ch. Phys. II, p. 456), dass die Diffusion des Salzes mit der kleinsten Diffusion oft verzögert wird durch die Anwesenheit eines Salzes mit grösserer Diffusion, ergibt sich auch hier. Calciumacetat diffundirte langsamer beim Doppelsalze. Die Diffusion von Bariumacetat dagegen wird durch Bariumnitrat sehr wenig verzögert. Die Diffusion des Bariumnitrats wird durch das Bariumacetat nicht beeinflusst. In Versuch III und X diffundirten die gleichen Mengen Nitrat in derselben Zeit. (Siehe die Tabelle.)

Für die Bestimmungen wurden 300 oder 400 ccm der Flüssigkeiten genommen.

Auch wurden immer 300 ccm Flüssigkeit eingedampft, getrocknet, und das Gewicht des Residuums mit der Summe der bestimmten Bestandtheile (Oxyd und Säure) verglichen. Bis auf wenigen Milligramme stimmten beide Zahlen. Zum Beispiel:

In 300 ccm	1.0295 g		
	Darin 0.3430 -	AcO gefunden	(AcO = C ₂ H ₃ OO)
	und 0.9404 -	Ba	-
In einer anderen	} 0.4906 -	NO ₃	-
Menge von 300 ccm			
Summe	1.023 g	Differenz	6.5 mg.

Ich bemerke noch, dass die Diffusion nicht zu lange fortgesetzt wurde, so dass die Stärke der Lösung im Dialysator noch bedeutend von der äusseren verschieden war, wie man aus den gegebenen Zahlen sehen kann.

Es bestehen also diese Doppelsalze nicht in verdünnter Lösung; sie diffundiren in Wasser, wie getrennte Salze. Das Resultat stimmt mit den Diffusionsversuchen über Alaune, über Kalimagnesiumsulfat, Kalizinksulfat, Kalikupfersulfat, Kaliferrosulfat und die Doppelchlorüre von Zinnchlorid mit Chlorkalium und Chlorammonium. (N. van de Wal. Inauguraldissertation. Leiden 1869.) Ich erinnere daran, dass Favre und Valson die Nichtexistenz der Alaune in Lösung aus Versuchen über die Wärmeentwicklung, Berthelot die partielle Zersetzung vom sauren Kaliumsulfat durch Wasser, Favre und Valson die totale Zersetzung von $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$ aus Dichtigkeitsbestimmungen bewiesen haben.

Es ist Hrn. Ingenhoes nicht gelungen, Bariumdoppelsalze aus höheren Fettsäuren (Butter-, Valerian-, Isobutter-, Isovaleriansäure) mit Salzsäure oder mit Salpetersäure zu bereiten; nur mit Essigsäure oder Ameisensäure. Ebenso wenig gelang es, ein Doppelsalz von Kalium- und Thalliumsulfat darzustellen; weder aus der Lösung von gleichen Molekülen beider, noch aus einer gesättigten Thalliumsulfatlösung, in die Kaliumsulfat, noch aus einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, in die

Thalliumsulfat gebracht wurde, schieden sich Krystalle aus, welche die Zusammensetzung des Doppelsalzes hatten. Von Kaliumnatriumsulfat ist dasselbe bekannt. Ein Silbernatriumsulfat hat Swensson bereitet (Gmelin III, S. 967, letzte Ausgabe), aber es zersetzt sich durch Wasser.

Die Versuche beweisen, dass diese Doppelsalze in viel Wasser nicht bestehen und sich erst beim Eindampfen bilden, je nachdem das Wasser sich verringert. Eine atomistische Zusammensetzung anzunehmen, (Ba

$\left. \begin{array}{l} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{O}(\text{NO}_2) \end{array} \right\}$ u. s. w.), ist hier also ganz bedeutungslos,

ebenso wie bei den Alaunen und bei anderen Doppelsulfaten von Monoxyden, um so mehr als Structurformeln für die Constitution der chemischen Verbindung, das heisst für ihr Gleichgewicht und den Widerstand, den sie zersetzenden Kräften entgegen stellen, keinen oder wenigstens keinen festen Werth haben.

Wird die Wassermenge vermindert, so mehrt sich die Menge der Moleküle des Doppelsalzes, die sich in einer bestimmten Zeit unter Wärmeentwicklung bilden, und allmählig scheiden sich Krystalle aus.

Damit steht in Einklang die Art ihres Entstehens in einer Lösung. Es muss ein gewisses Gleichgewicht entstehen zwischen Bariumacetat (oder Bariumformiat), Bariumnitrat und Wasser, wenn sich Moleküle des Doppelsalzes abscheiden können. Man muss darum das Bariumnitrat in eine warme, gesättigte Lösung des Acetats bringen. Dann bleiben gewisse Mengen Bariumacetat und Bariumnitrat gelöst, welche das Wasser in Anspruch nehmen, so dass dieses nicht mehr zersetzend auf die ausgeschiedenen Doppelsalzmoleküle einwirken kann. Besser gesagt: es bildet sich ein labiles Gleichgewicht zwischen den gelösten Salzen, den ungelösten Salzen und dem Wasser. (Vergleiche Guldberg und Waage, J. f. pr. Ch. 1879.)

Will man aus gleichen Molekülen das Doppelsalz bereiten, so müssen entsprechende Mengen der einzelnen Salze in Wasser gelöst und alles Wasser entfernt werden. Dass das Salz sich dann bildet, beweist die Krystallbildung und auch obiger Versuch, dass die Dissociation des Acetats (die beim Eindampfen einer Lösung von Barium- oder Calciumacetat sonst eintritt) beim Eindampfen der Doppelsalzlösung nicht stattfindet.

Eine nähere Untersuchung des Gleichgewichts bei der Bildung dieser Doppelsalze aus Lösungen wünsche ich mir vorzubehalten.

Leiden, Universitätslaboratorium.

432. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand hat zu einigen Resultaten geführt, die ich hier kurz mittheilen will.

Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Eine gute Methode, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan darzustellen, ist nach zahlreichen Versuchen die folgende: Man versetzt 1 Molekül Bittermandelöl und 2 Moleküle Dimethylanilin in einer Porzellanschale allmählig mit etwa der dem angewandten Dimethylanilin gleichen Menge festen Chlorzinks unter sorgfältigem Umrühren der Masse. Nachdem die erste Einwirkung vorüber, wird auf dem Wasserbade noch längere Zeit digerirt. Da hierbei häufig eine dicke, zähe Masse entsteht, die nur sehr langsam weiter verändert wird, so ist es vortheilhaft, so viel Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei entsteht. Hierbei wirkt die stark concentrirte Chlorzinklösung fast ebensogut condensirend, wie das trockne Chlorid.

Nachdem man noch so lange weiter erhitzt hat, bis der Geruch nach Bittermandelöl nur noch schwach, und eine Probe mit Alkali behandelt, nur wenig Dimethylanilin abscheidet, wird mit Wasser aufgekocht und nun Wasserdampf eingeleitet. Bei gut gelungener Operation ist die Menge der nicht angegriffenen Rohmaterialien sehr gering. Die gebildete Leukobase lässt sich beim Erkalten leicht von der Chlorzinklösung durch decantiren trennen und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen harten Masse, die aus fast chemisch reiner Leukobase besteht. Man kann sie leicht durch Umkrystallisiren vollständig rein erhalten. Die Ausbeute beträgt so in der Regel 90 pCt. der theoretischen. Die Entstehung von Nebenprodukten in irgend welcher erheblicher Menge habe ich niemals beobachtet. Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan destillirt in kleinen Quantitäten völlig unzersetzt.

Salzsaures Tetramethyldiamidotriphenylmethan,
 $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl$.

Dieses Salz wird in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Alkohol versetzt und nun soviel Aether zugiebt bis eine Trübung entsteht, es krystallisirt dann das Salz allmählig aus. Es ist äusserst löslich in Wasser und stark hygroskopisch.

Jodmethylat. Durch Digeriren der Leukobase mit Jodmethyl in Holzgeistlösung bei 100—110° erhalten und durch Umkrystalli-

siren aus Wasser gereinigt, scheidet sich das Jodmethylat aus concentrirter, wässriger Lösung in Blättchen oder Tafeln ab, aus verdünnter Lösung auch wohl in runden, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Aggregaten. Es ist leicht löslich in Wasser.

Bei 100 — 105° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2, 2CH_3J$.

	Berechnet	Gefunden
J	41.3	41.5.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt es bei etwa 218—222° unter gleichzeitigem Entweichen von Jodmethyl und Rückwärtsbildung der Leukobase.

Wird die Leukobase mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf 200° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so wird sehr reichlich Jodmethyl abgespalten. Es gelang mir jedoch noch nicht, ein vollständig entmethylirtes Produkt zu erhalten. Die Versuche hierbei sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Bittermandelölgrün.

Bezüglich dieses Farbstoffes, der sich in neuerer Zeit eine immer mehr wachsende Gunst der Techniker erfreut, kann ich hier einige analytische Daten mittheilen, welche die vor Kurzem von Emil Fischer und mir (diese Berichte XII, 796) hierüber gemachten Angaben ergänzen.

Farbbase. Die Basis des Grüns wird leicht im krystallisirten Zustand erhalten, wenn man die durch Oxydation der Leukobase erhaltenen Salze derselben mit Alkali versetzt und den sorgfältig getrockneten, feinflockigen Niederschlag aus Ligroïn krystallisirt.

Die Farbbase scheidet sich aus diesem Lösungsmittel entweder in farblosen Nadeln oder in rundlichen Aggregaten ab, bestehend aus zusammengefügtten Nadeln oder glänzenden, irisirenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120°, jedoch tritt schon gegen 116° Erweichung ein.

Die Base besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}N_2, H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	79.7	79.4
H	7.5	7.7
N	8.1	8.2.

Die Farbbase muss als Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol aufgefasst werden. Das Wasser lässt sich durch Erhitzen daraus nicht austreiben. Uebergiesst man die Base mit verdünnten Säuren, so tritt nicht gleich Farbstoffbildung ein; erst nach längerem Stehen, oder bei schwachem Erwärmen zeigen sich die dunklen, blaugrünen Wolken des Farbstoffs.

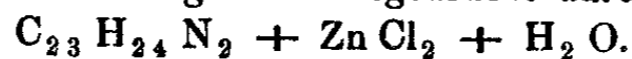
Die Farbbasis besitzt ebenso wie die von E. Fischer und mir l. c.) beschriebene, aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin

erhaltene Farbbase, die Eigenthümlichkeit, schon durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkoholen, Aether zu bilden. Hierbei steigt bei jedem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt. Noch leichter bilden sich diese Aether beim Erhitzen mit Alkoholen auf 110—120° im zugeschmolzenen Rohr. Ein so dargestellter Aethyläther schmolz bei 162° und gab folgende Zahlen:

		Berechnet für	
		C_6H_4N	C_6H_4N
		C_6H_4N	C_6H_4N
		$O C_2H_5$	$O C_2H_5$
Gefunden	C_6H_5C		
C	80.2		80.2
H	8.2		8.02.

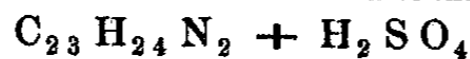
Chlorzinkdoppelsalz. Dieses Salz krystallisirt in prachtvoll glänzenden, dunkelgrünen, schmalen Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen auf 100° verliert es 1 Molekül Wasser.

Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:



	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.0 pCt.	3.5 pCt.
Cl	14.4 -	14.7 -

Sulfat. Dieses Salz krystallisirt entweder in schönen, cantharidenglänzenden Nadeln, oder in 6—8 mm dicken, flächenreichen Krystallen. Letztere herrliche Krystalle, die leider wegen Unebenheit und zu geringer Spiegelung der Flächen nicht messbar waren, verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Bindchedler in Basel. Diese letzteren Krystalle besitzen die Zusammensetzung



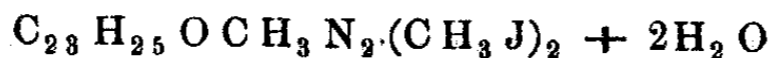
	Gefunden	Berechnet
S	7.7	7.5,

während die erwähnten Nadeln 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.3	4.05
S	7.0	7.2.

Jodmethylat. Durch Digeriren der Farbbase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei 110° erhalten, bildet dieses Jodmethylat schwach gelb gefärbte Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, worin die Verbindung schwerer löslich ist als das Jodmethylat der Leukobasis, farblos werden.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthielt das Jodmethylat 37.2 und 37.3 pCt. Jod. Für die Formel



berechnet sich 37.3 pCt. Jod.

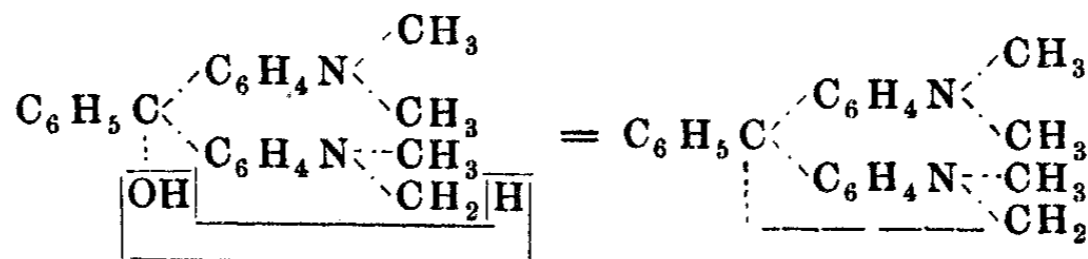
Auf 100° erhitzt färbt sich das Salz schon etwas grün, indem neben Wasser auch schon Jodmethyl entweicht. Bei 160° ist die

Zersetzung eine vollkommene und bildet sich neben etwas jodwasserstoffsäurem Salz die Farbbasis wieder zurück.

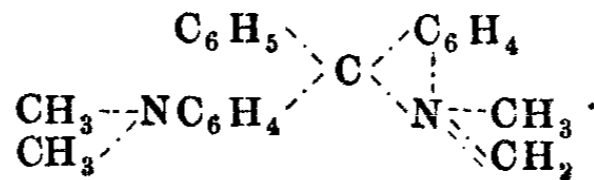
Wird bei der Darstellung des Jodmethylats auf etwa 130—140° erhitzt, so entsteht daneben durch Reduction auch ein Theil des Jodmethylats der Leukobase.

Constitution des Bittermandelölgrüns.

Die Farbstoffbasis des Grüns ist, wie oben bemerkt, als Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol zu betrachten. Diese Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Constitution der Farbbasen der Rosanilingrouppe. Etwas abweichend von den Rosanilinsalzen, müssen dagegen die Salze des Grüns aufgefasst werden. Da bei der Salzbildung ein Molekül Wasser austritt, so hat man bei diesem Vorgang im Allgemeinen nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten.



oder



Erstere Formel ist bekanntlich die von Doebner (diese Berichte XI, 1236 und 2274) für Malachitgrün aufgestellte, die zweite trägt den Beziehungen zur Rosanilingrouppe mehr Rechnung, indem dabei die für die letztere Gruppe nachgewiesene Bindung des Methankohlenstoffs mit dem Stickstoff einer Amidogruppe beibehalten wird, allerdings unter der Annahme, dass bei der Salzbildung des Bittermandelölgrüns durch Methylenbildung fünfwerthiger Stickstoff entsteht.

Beide Formeln erklären die bis jetzt bekannten Thatsachen gleich gut. Die endgiltige Entscheidung zu Gunsten der einen oder der andern Auffassung bleibt dem Experiment vorbehalten. Immerhin ist bei Annahme der Doebner'schen Formel das leichte Auseinandergehen der $\text{---C---CH}_2\text{---}$ -Bindung bei der Reduction einigermaassen auffallend.

Cuminol und Dimethylanilin.

Der Aldehyd der Cuminsäure condensirt sich mit Dimethylanilin in analoger Weise wie Benzaldehyd. Das Verfahren dabei ist genau dasselbe, wie bei Darstellung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans.

Die neue Verbindung, welche man als Tetramethyldiamidopropyl-triphenylmethan bezeichnen kann, krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 118—119° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	83.5	83.8
H	8.9	8.6.

Diese Base aus Cuminol zeigt in ihrem ganzen chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit der Leukobase des Bittermandelölgrüns. Durch gelinde Oxydation mit Braunstein in essig- oder schwefelsaurer Lösung geht sie in einen blaugrünen Farbstoff über, der in der Nüance kaum vom Bittermandelölgrün zu unterscheiden ist.

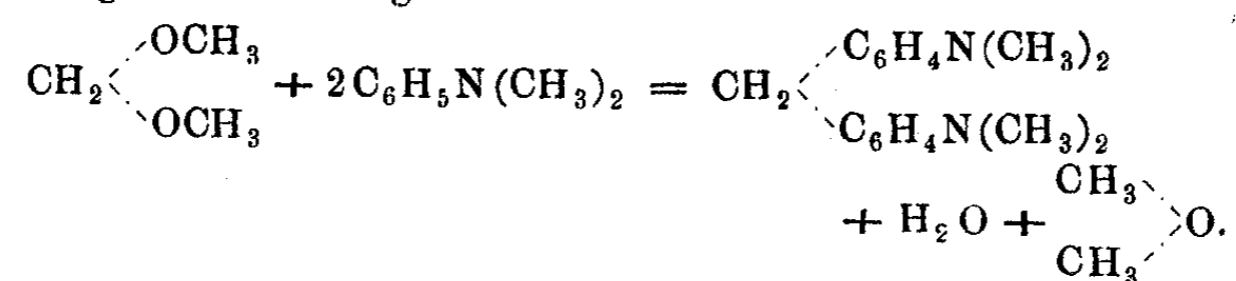
Von sonstigen Aldehyden der aromatischen Reihe sind bisher noch Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd in Angriff genommen. Beide Oxybenzaldehyde reagiren mit Dimethylanilin unter Bildung schön krystallisirender Condensationsprodukte.

Von den Aldehyden der Fettgruppe sind bisher nur die aus Chloral und Dimethylanilin entstehenden Produkte beschrieben.

Ich habe seitdem einige Versuche angestellt, um nachzuweisen, dass sich die fetten Aldehyde genau in derselben Weise condensiren, wie die aromatischen.

Methylal und Dimethylanilin.

Statt des schwer zugänglichen Ameisenaldehyds verwandte ich den Methylendimethyläther, (vergl. Baeyer, diese Berichte VI, 220). 1 Molekül Methylal wurde mit 2 Molekülen Dimethylanilin und der gleichen Menge Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden bei 120° digerirt. Darauf wurde der Röhreninhalt vom Dimethylanilin mit Wasserdampf befreit, das in der Kälte erstarrende Reactionsprodukt aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schied sich in dicken Tafeln oder Blättchen ab, die bei 91° schmelzen. Der Analyse gemäss kommt ihm die Formel $C_{17}H_{22}N_2$ zu, gebildet nach etwa folgender Gleichung:



Die gebildete Base ist identisch mit dem von Hanhart (diese Berichte XII, 681), von Doebner (XII, 810), von Michler und Moro (XII, 1170) nach verschiedenen Methoden erhaltenen Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

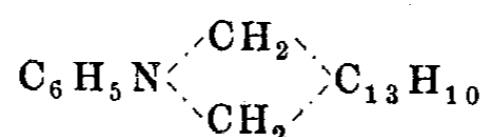
Der Körper zeigte die von diesen Forschern angegebenen Reactionen, so dass seine Identität mit der von den genannten Herren erhaltenen Base keinem Zweifel unterliegen kann.

Auch Acetal giebt eine krystallisirte Base mit Dimethylanilin.

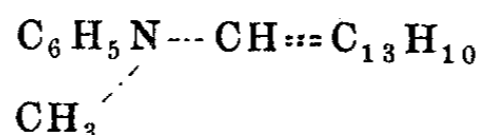
Benzophenonchlorid und Dimethylanilin.

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 951) beschrieb ich einen Körper, den ich aus Benzhydrol und Dimethylanilin erhalten und als Dimethylamidotriphenylmethan bezeichnet hatte.

Schon damals war mir die ausserordentliche Aehnlichkeit dieses Körpers mit einer von Pauly (Ann. Chem. Pharm. 187, 198) aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin erhaltenen, schwachbasischen Verbindung aufgefallen. Pauly giebt diesem Körper die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{19}N$. Die Strukturformel desselben soll entweder



oder



sein.

Da Schmelzpunkt und Eigenschaften der Basis, sowie Krystallform und Analyse des Platinsalzes des von Pauly erhaltenen Körpers mit meiner Base aus Benzhydrol identisch waren, schien es wünschenswerth den Versuch Pauly's zu wiederholen.

Wird Benzophenonchlorid mit Dimethylanilin schwach erwärmt, so färbt sich das Gemisch unter heftiger Reaction dunkel rothviolett. Die hierbei auftretende violette Färbung scheint von einer kleinen Menge gebildeten Methylvioletts herzurühren. Das Hauptprodukt der Reaction ist eine farblose Basis, die in Nadeln oder dünnen Prismen krystallisirt und bei 132° schmilzt. Bei einem Vergleich der Eigenschaften dieser Basis mit der aus Benzhydrol erhaltenen konnte in keiner Weise ein Unterschied constatirt werden. Beide schmolzen bei genau derselben Temperatur. Ihre Krystallform, Löslichkeit, Verhalten gegen Oxydationsmittel, Krystallform des Platinsalzes ist identisch, kurz es unterliegt keinem Zweifel, dass beide Körper identisch sind. Da jedoch die empirische Zusammensetzung des Dimethylamidotriphenylmethans $C_{21}H_{21}N$ ist, sich also von der von Pauly angenommenen Formel um 2H unterscheidet, so habe ich auch die Analysen nochmals wiederholt.

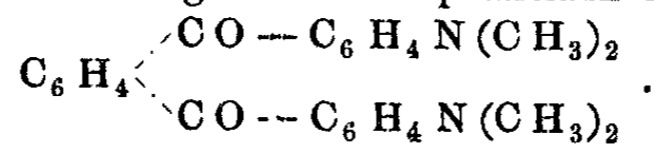
In der That erhielt ich Zahlen, die zu der Formel $C_{21}H_{21}N$ vollständig stimmen.

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₂₁ H ₂₁ N	C ₂₁ H ₁₉ N
C	87.6	87.8	88.4
H	7.4	7.3	6.6.

Die Reaction zwischen Benzophenonchlorid und Dimethylanilin verläuft daher in der Weise, dass nur ein Chlor sich condensirt, das andere dagegen zu Wasserstoff reducirt wird. Es liegt hier wiederum eine in neuester Zeit schon mehrfach beobachtete Reduction complicirter Chloride vor, die in mancher Beziehung beachtenswerth ist. So giebt Triphenylmethanchlorid mit Zinkäthyl nicht etwa Triphenyläthylmethan, sondern Triphenylmethan (Ann. Chem. Pharm. 194, 259), ferner Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol und Al₂Cl₆ nicht Tetraphenylmethan, sondern Triphenylmethan (Ann. Chem. Pharm. 194, 254), ebenso giebt Tetrachlorkohlenstoff mit Dimethylanilin einen Diphenylmethanabkömmling (Hanhart, diese Berichte XII, 681); Benzoylchlorür mit Dimethylanilin neben Bittermandelölgrün auch dessen Leukobase. Eine ähnliche Reduction habe ich auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin constatiren können. Bei einem Versuche, Malachitgrün nach Doebner zu bereiten, nahm ich den Process in einem geschlossenen Gefäss vor und erhielt dabei, vielleicht wegen zu starker Erwärmung, neben verhältnissmässig wenig Farbstoff, ziemlich viel Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Phtalein des Dimethylanilins.

Vor einigen Jahren habe ich unter diesem Namen die Salze eines grünen Farbstoffs beschrieben, deren Analyse für die zu Grunde liegende Basis zu der Formel C₂₄H₂₄N₂O₂ führten. Ich ertheilte damals dieser Basis analog den Phenolphtaleinen die Strukturformel



Vor Kurzem (diese Berichte XII, 642) hat nun Baeyer gezeigt, dass die Phenolphtaleine als Triphenylmethanderivate betrachtet werden müssen. Andererseits haben Emil Fischer und ich (XII, 796) beobachtet, dass Benzoylchlorid mit Dimethylanilin in der Weise zu reagiren vermag, dass sich, analog dem Benzaldehyd, der Sauerstoff des Chlorids mit 2 Molekülen Basis condensirt unter Bildung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Bittermandelölgrün. Es ist durch diese Versuche nun im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch Phtalylchlorür mit Dimethylanilin in analoger Weise reagirt, dass also das erwähnte Phtalein in die Klasse der Triphenylmethanabkömmlinge einzureihen ist.

Noch ein Umstand nöthigte mich zu einer erneuten Revision meiner früheren Untersuchung über das Phtalein. Ich fand nämlich,

dass die Salze des Phtaleïns um so mehr farbenschwach wurden, je reiner sie waren, da ich jedoch bei sorgfältigster Reinigung stets grün gefärbte Körper erhielt, so hatte ich keinen Anstand, die Salze des Phtaleïns als grüne Farbstoffe zu bezeichnen. Wie mir erneutes Studium dieser Verbindungen gezeigt hat, ist dies jedoch ein Irrthum gewesen. Die Salze des Phtaleïns im reinen Zustande sind farblos, nur in Essigsäure löst sich die Basis mit schwach grüner Farbe. Den von mir früher beschriebenen Salzen haftet nämlich mit grosser Hartnäckigkeit ein äusserst intensiver, bei der Bildung des Phtaleïns gleichzeitig entstehender Farbstoff in kleinen Mengen an, die bei der Analyse kaum nachweisbar, dennoch den Salzen die intensiv grüne Farbe ertheilen.

Auch bis jetzt ist es mir nicht gelungen, auf dem früher eingeschlagenen Wege zu farblosen Salzen zu gelangen, da der Farbstoff davon nicht zu trennen war; dagegen gelang es mir neuerdings die früher nicht krystallisirt erhaltene Basis in prachtvollen Krystallen darzustellen. Dieselbe bildete nun in der That farblose Salze.

Zur Darstellung derselben verfährt man in folgender Weise: 1 Molekül Phtalylchlorid und 2 Moleküle Dimethylanilin werden in einer Porzellanschale allmählig mit Chlorzink versetzt, indem man für einen nicht zu heftigen Verlauf der Reaction Sorge trägt. Wenn auf Zusatz von Chlorzink keine Einwirkung mehr stattfindet, wird auf dem Wasserbade noch einige Zeit digerirt. Man kocht dann das Reaktionsgemisch zur Entfernung nicht angegriffenen Dimethylanilins mit Wasser und löst den erkalteten Rückstand in verdünnter Essigsäure. Die erkaltete, tief grüne Lösung in Essigsäure wird alsdann filtrirt und die Basen mit Alkali niedergeschlagen. Zur Reinigung wurden die sorgfältig getrockneten Basen in wenig Benzol gelöst, dann etwas Ligroïn zugegeben. Hierdurch werden Verunreinigungen, die sich in Form von dunklen Flocken abscheiden, entfernt. Durch weiteren Zusatz von Ligroïn zu der filtrirten Lösung wird nun das Phtaleïn theilweise ausgefällt. Wird die Mutterlauge davon verdampft, so lässt sich das darin noch enthaltene Phtaleïn am Besten dadurch gewinnen, dass man das nach dem Verdampfen des Benzols und Ligroïns zurückbleibende, dicke Oel an einem kühlen Orte einige Zeit stehen lässt. Es erstarrt dann zu einem Brei von Krystallen. Man presst letztere ab, wäscht sie mit Ligroïn, worin die Basis des gleichzeitig gebildeten Farbstoffs leichter löslich ist, löst dann nochmals in Benzol und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Ligroïn. Alsbald krystallisirt das Phtaleïn in prachtvollen, farblosen, spitzen Rhomboëdern aus. Das Phtaleïn schmilzt bei 188° , indem es jedoch schon früher erweicht.

	Gefunden	Berechnet
C	77.1	77.4
H	6.7	6.4
N	7.6	7.5.

Dem Phtalein kommt daher, entsprechend auch den Analysen der Salze, die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_2$ zu.

Wenn das Phtalein analog dem Phenolphtalein, sich vom Triphenylmethan ableitet, so wird es sich wahrscheinlich in Tetramethyldiamidotriphenylmethan überführen lassen. Mit diesen Versuchen bin ich beschäftigt.

Bezüglich des Farbstoffes, der sich neben dem Phtalein bildet, dessen Basis, wie oben bemerkt, durch Ligroin davon getrennt werden kann, sei noch hier angeführt, dass derselbe sich in um so grösserer Menge bildet, je höher die angewandte Reactionstemperatur, stets ist jedoch das Phtalein das Hauptprodukt der Reaction.

433. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte von Aldehyden mit primären, aromatischen Basen.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan entsprechende, entmethylirte Verbindung $C_{19}H_{18}N_2$ durch Behandeln desselben mit concentrirter Salzsäure zu erhalten, ist mir, wie in vorstehender Abhandlung erwähnt, bisher noch nicht gelungen. Ich habe mich daher bemüht, Anilin direct mit Benzaldehyd in derselben Weise zu condensiren, wie Dimethylanilin. Dies geht in der That.

Da Benzaldehyd auf freies Anilin stets unter Reaction mit der Amidogruppe einwirkt, so musste letztere geschützt werden. Ich verfuhr daher folgendermaassen:

2 Mol. salzsaures Anilin wurden mit der gleichen Menge Chlorzink und etwas Wasser zu einem homogenen Brei angerührt, dann 1 Mol. Bittermandelöl zugegeben und die Masse bis zum Verschwinden des Geruchs nach Bittermandelöl auf $130-140^\circ$ erhitzt. Es wurde dann mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Dann wurde mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die Basen durch verdünnte Essigsäure entzogen. Versetzt man nun die essigsäure Lösung mit Alkali, so scheidet sich die neue Verbindung neben unverändertem Anilin ab, wech letzteres man durch Destillation mit Wasserdampf entfernt.

Die neue Basis erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Sie liess sich aus Ligroin in krystallisirtem Zustande erhalten.

Die einzelnen Details dieser Untersuchung werde ich später mittheilen.

Dass diese neue Verbindung indess als Diamidotriphenylmethan anzusprechen ist, geht daraus hervor, dass ich sie durch Behandeln mit Jodmethyl in Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Bittermandel-

ölgrün überführen konnte. Zu diesem Zwecke wurde die Basis mit überschüssigem Jodmethyl in Holzgeistlösung einige Stunden auf 130° erhitzt. Es waren dann in der Röhre warzenförmige Krystalle abgeschieden, welche aus Wasser in Tafeln krystallisirten. Dieses so gebildete Jodmethylat schmolz und zersetzte sich bei genau derselben Temperatur, wie das Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Ich konnte leicht constatiren, dass sich hierbei die Leukobasis des Bittermandelölgrüns bildet. Durch Schmelzpunkt und Oxydation wurde sie identificirt.

In Rücksicht auf letztere Reactionen ist es wohl unzweifelhaft, dass die aus Anilin und Bittermandelöl erhaltene Verbindung in der That das gesuchte Diamidotriphenylmethan ist. An der Luft oder durch Oxydationsmittel färben sich die sauren Lösungen dieser Basis alsbald schön roth. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130—140° wird ein rothvioletter Farbstoff gebildet, der wahrscheinlich dem Rosanilin entspricht. Vielleicht gelingt es bei Anwendung eines der drei nitrirten Benzaldehyde zu einer neuen Synthese des Rosanilins zu gelangen.

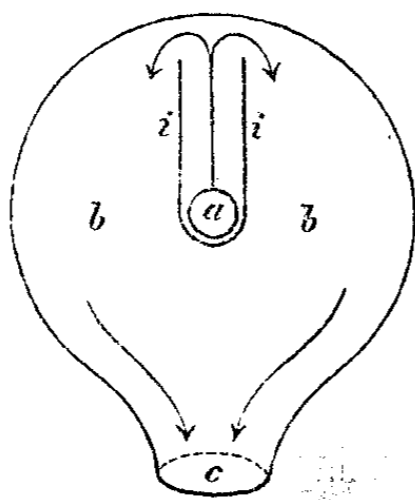
Schon in unserer Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin (Ann. Chem. Pharm. 194) haben Emil Fischer und ich erwähnt, dass vielleicht beim technischen Rosanilinprocess durch Oxydation des Toluidins ein Amidobenzaldehyd entstehe, der sich dann mit 2 Mol. Anilin zu Leukanilin condensire.

In welcher Beziehung die von mir erhaltene Base zu der von Böttlinger (diese Ber. XII, 975) aus Benzalchlorid und Anilin erhaltenen Verbindung steht, hoffe ich durch einen Vergleich beider festzustellen.

434. Ferd. Fischer: Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme.

(Eingegangen am 15. August; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Fig. 1.

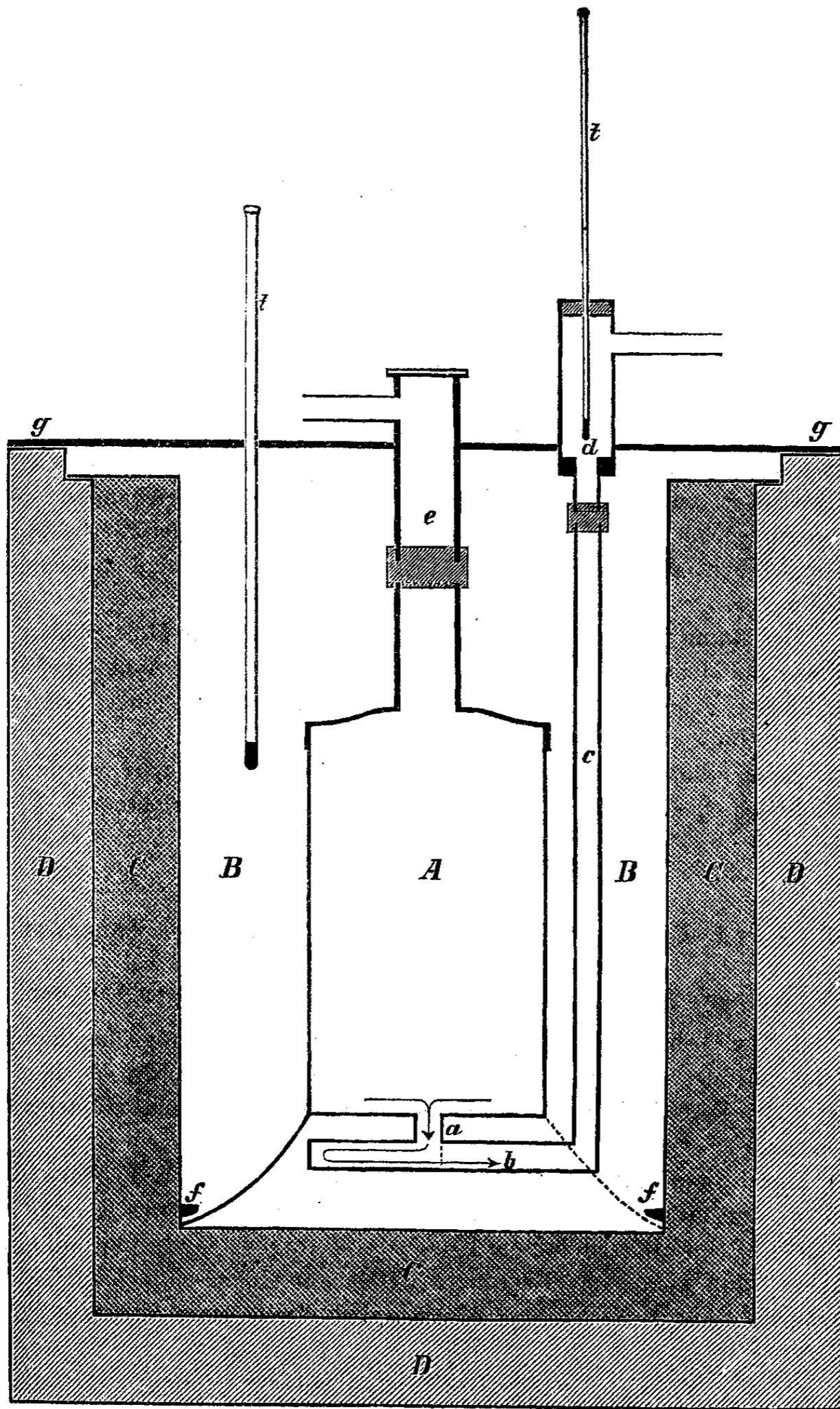


Bekanntlich gelten die Bestimmungen der Brennwerthe von Fabre und Silberman¹⁾ noch immer als maassgebend. Da aber zur Zeit der Ausführung dieser Versuche die spezifische Wärme der Gase noch nicht genau bekannt war, so ist der Einfluss derselben entweder gar nicht oder doch nur ungenügend berücksichtigt²⁾. Da ferner die verschiedenen, nach Aussen führenden Ansätze des Verbrennungsraumes Wärmeverluste herbeiführten, die Verbrennung der Kohle in demselben unvollständig war, so habe ich mir für meine

¹⁾ Ann. chim. phys. (1852) 34, 357.

²⁾ Dingler's polytechn. Journ. 232, 341. 233, 135.

Fig. 2.



Brennwerthbestimmungen folgenden Apparat angefertigt. Fig. 2 zeigt den Längsschnitt in $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse, Fig. 1 den Horizontalschnitt durch den unteren Raum *b*.

Die in dem Verbrennungsraum *A* mit aufgeschraubtem Deckel entwickelten Verbrennungsgase gehen nach unten durch das Rohr *a* in den flachen Raum *b*, werden hier durch den Einsatz *i* gezwungen, zunächst bis an die äusseren Wandungen zu gehen, dann sich langsam durch den ganzen Raum *b* zu bewegen, um durch das flache Rohr *c* zu entweichen. Der ganze Apparat ist aus reinem Silber hergestellt, er wird mittelst der Füsse am Boden des kupfernen Kühlgefässes *B* durch entsprechende Vorsprünge *f* festgehalten.

Mit dem silbernen Apparat sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die gläsernen Aufsätze *d* und *e* verbunden. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff wird durch das mit einer Glasplatte bedeckte Rohr *e* zugeleitet und führt so die von der Verbrennung nach oben gehende Wärme wieder nach unten, so dass sie vom Kühlwasser aufgenommen wird. Die durch *d* entweichenden Verbrennungsgase, deren Temperatur durch das Thermometer *t* bestimmt wird, gehen zur Messung und Untersuchung zu einem passenden Gasometer.

Der Raum *C* zwischen dem Kupfergefäss *B* und dem Holzbehälter *D* ist wie bei dem von mir vereinfachten Pyrometer¹⁾ mit Asbest gefüllt; der Deckel *g* besteht aus zwei Hälften, deren eine mit einer Oeffnung für den Rührer versehen ist.

Ueber die mit diesem Apparat ausgeführten Versuche werde ich ausführlich in Dingler's polytechnischem Journal berichten.

435. Ferd. Fischer: Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 15. August; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Jolly²⁾ beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffes mittelst Kupferdraht; ich verwende zu gleichem Zweck den in Fig. 3 in $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse abgebildeten, wesentlich einfacheren Apparat³⁾.

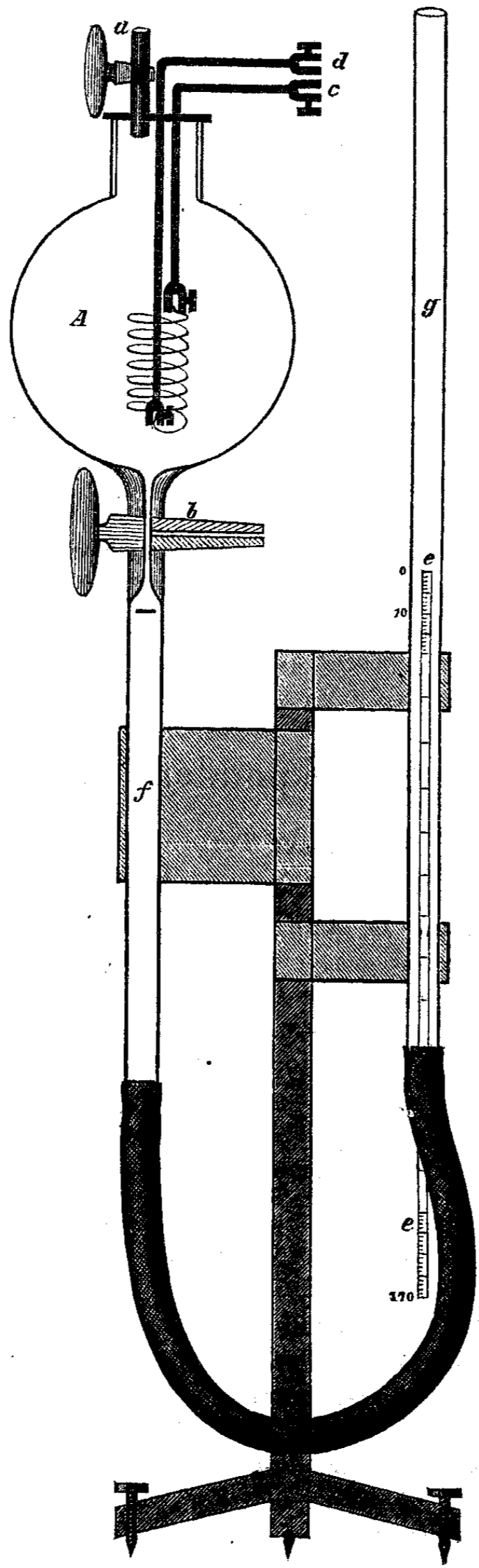
Durch den aufgeschraubten Deckel der Glaskugel *A* gehen die beiden, zu einer Batterie führenden Kupferdrähte *c* und *d*, welche unten eine Spirale von feinem Kupferdraht tragen, sowie das mit einfachem Hahn versehene Glasrohr *a*. Das von einem einfachen Gestell getragene Rohr *f* ist bis zur Marke, das durch einen dickwandigen

¹⁾ Ebendas. 225, 468.

²⁾ Annalen d. Phys. u. Chem. (1879) 6, 538.

³⁾ W. Apel in Göttingen liefert denselben für 88 Mark.

Fig. 8.



Gummischlauch damit verbundene Rohr *g* etwa halb mit Quecksilber gefüllt.

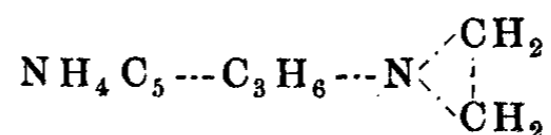
Bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *b*¹⁾ wird nun durch die Glaskugel *A* die von Kohlensäure und Wasser völlig befreite atmosphärische Luft gesogen, auch der Raum zwischen Hahn *b* und Quecksilbersäule damit gefüllt. Dann wird der Hahn *a* geschlossen und durch *b* (wiedie Abbildung zeigt) der Raum von *A* mit dem Rohr *f* verbunden, das Quecksilber in *f* bis zur Marke eingestellt und die Stellung in dem vor einem genauen Maassstabe *e* verschiebbaren Rohr *g* abgelesen. Nun wird der Strom zwei- bis dreimal je 3 bis 5 Minuten geschlossen, so dass die rothglühende Kupferspirale den Sauerstoff aufnimmt. Nach dem Erkalten stellt man durch Verschieben von *g* das Quecksilber in *f* wieder bis zur Marke und berechnet aus der Druckabnahme in bekannter Weise die durch den verschwundenen Sauerstoff bedingte Volumabnahme.

Die mit diesem Apparate ausgeführten Versuche werde ich ausführlich in Dingler's polytechn. Journal veröffentlichen.

Correspondenzen.

436. H. Schiff, aus Turin, den 26. Juli 1879.

Um zu prüfen ob das Nicotin an Stickstoff gebundene Methylgruppen enthalte, hat G. Andreoni dasselbe in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas, oder mit concentrirter, wässriger Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt (Gazz. chim.), ohne dass dabei das Auftreten von Chlormethyl oder Jodmethyl beobachtet werden konnte. Das Nicotin zeigte sich im Ganzen wenig verändert. Bei Anwendung von Jodwasserstoff hatte sich ein bereits schon früher bekanntes Jodadditionsprodukt gebildet. Andreoni beabsichtigt zu versuchen, ob etwa für die Formel



sprechende Resultate zu erzielen seien.

A. Oglialoro (Gazz. chim.) findet, dass Pikrotoxidhydrat gegen Salpetersäure, Pikrinsäure, alkalisches Kupfertartrat, Chromsäuremischung und gegen Kalilauge sich ebenso verhält wie Pikrotoxin, während Brompikrotoxid ein ganz abweichendes Verhalten zeigt. Be-

¹⁾ Dingler's polytechn. Journ. 227, 259.

sonders charakteristische Reactionen für diese Substanzen sind in der besagten Notiz nicht angegeben.

F. Selmi (Accad. d. Lincei, Vol. III) rãth, das Schneider'sche Verfahren zur Abscheidung von Arsen in Vergiftungsfãllen dahin abzuãndern, dass man 3 Theile der Substanz mit 4 Theilen 80 procentiger Schwefelsãure in einer Retorte im Oelbade auf 130° und zuletzt bis 150° erhitzt und einen Strom von gewaschenem Salzsãuregas durch die Masse streichen lasse. In der Vorlage verdichte sich dann nur das Chlorarsen, wãhrend das Antimon und die anderen Metalle in der Masse vollstãndig zurũckgehalten werden. Um den im Marsh'schen Apparat entwickelten Arsenwasserstoff in der von demselben durchstrichenen Glasrũhre vollstãndig zu zersetzen, wendet Selmi eine nur 4—5 mm weite Rũhre an, welche er auf eine Lãnge von mindestens 25 cm zum Glũhen erhitzt. In dieser Weise gelingt es ihm mit Sicherheit noch $\frac{1}{100}$ mg arsenige Sãure als Arsenring zum Vorschein zu bringen. Selmi hat sich bei genau gleicher Verfãhrungsweise, mit Rũhren von demselben Durchmesser, welche auf gleicher Lãnge erhitzt wurden, mit verschiedenen Bruchtheilen des Milligramms von arseniger Sãure eine Scala von Arsenspiegeln angefertigt, welche ihm erlaubt, sehr kleine Mengen von Arsen durch Vergleichung ihrer Menge nach sehr annãhernd zu schãtzen. Auch diese Abhandlung ist reich an Erfahrungen und Fingerzeigen, wie sie der Praxis entsprossen und durch vielfache Versuche geprũft worden sind.

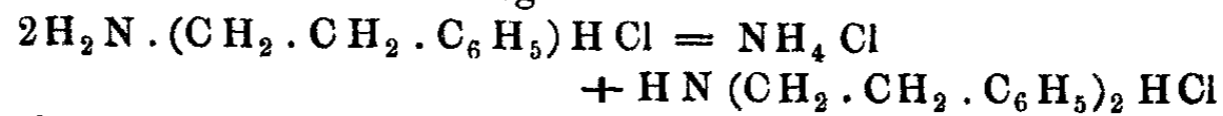
J. Guareschi hat bei seinen, bereits in frũheren Correspondenzen besprochenen Versuchen über Oxydation von Thialdinen und anderen ãhnlichen Kũrpern mittelst Kaliumpermanganat bestãndig auch Bildung von Blausãure beobachtet. Er fand dieselbe auch bei Oxydationen mit Salpetersãure (1.19) und diese ergibt Blausãure auch bei Einwirkung auf Sulfoeyanate und auf Senfõle. Guareschi bespricht hierbei die zur Aufsuchung der Blausãure angewandten Reactionen bezũglich ihres Grades von Empfindlichkeit, sowie die Aufsuchung von Blausãure neben Ferrocyanũren und in Form von Cyanquecksilber. Bei zwei mit Cyankalium hypodermisch vergifteten Kaninchen konnte bei 10—12° (im Monat Mãrz) die Blausãure wohl noch nach 8 Tagen, aber nicht mehr nach 4 Wochen nachgewiesen werden.

Nach Guareschi und Del-Zanna ist Isoamylsuccinat, aus Jodamyl und Silbersuccinat dargestellt, eine farblose, õlige, schwach angenehm riechende und bei —16° nicht erstarrende Flũssigkeit, welche beim Erwãrmen einen Moschusgeruch verbreitet. Die Dichte wurde bei 13° zu 0.9612 bestimmt; der Siedepunkt wurde bei 728 mm zu 289.9° gefunden, (corr. mit 9.9° Correction). Lõst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, kaum in Wasser.

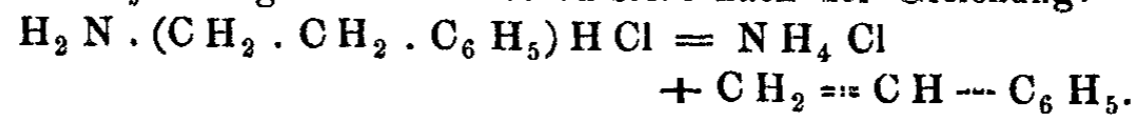
G. Bellucci (Annuario dell' Universitã di Perugia) berichtet über die ozonisirenden Eigenschaften von ätherischen Oelen, Kohlenwasser-

stoffen, von Blumen und anderen wohlriechenden Pflanzentheilen, von Alkoholen und Aldehyden, von künstlichen Parfüms u. A. Er findet im Allgemeinen intensivere Wirkung im directen Sonnenlicht und viele Substanzen wirken ozonisirend im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Bei einzelnen Oelen wurde beobachtet, dass die durch Insolation eingeleitete Ozonisation im Dunkeln fort dauerte, während ohne Insolation im Dunkeln keine Wirkung wahrnehmbar war (Lavendelöl, Bergamottöl, Nelkenöl, Petroleum). Bellucci knüpft hieran Betrachtungen, in wie weit die Verwendung und Verbreitung von Riechstoffen in öffentlichen Gärten, in Gottes- und Tanzhäusern, bei der Toilette etc., als luftreinigende Mittel ihre Berechtigung und ihre Erklärung finden. Es scheint aber, als ob Bellucci bei seinem zu grossen Enthusiasmus für die luftreinigende Wirkung, die gewiss nicht unwichtige physiologische, und namentlich die psychologische Seite der Frage ganz ausser Acht gelassen habe.

Nach Fileti und Piccini (Gazz. chim.) wird das bei 217° schmelzende Chlorhydrat des Phenäthylamins bei Temperaturen oberhalb 250° nach der Gleichung:



in Salmiak und Diphenäthylaminchlorhydrat zerlegt. Letzteres krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 265° schmelzenden Blättchen, welche auch in heissem Alkohol löslich sind. Bei 14° braucht es 100 Theile Wasser zur Lösung, während 100 Theile Wasser bei 14° — 79.5 Theile Phenäthylaminchlorhydrat lösen. Wird das Rohprodukt der Zersetzung des Phenäthylaminchlorhydrats mit Wasser destillirt, so geht ein aromatischer Kohlenwasserstoff über, welcher sich als Styrol ergab. Letzteres entsteht nach der Gleichung:

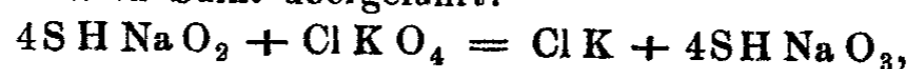


Aus Letzterem wurde das entsprechende Bibromid erhalten. — Das bei Reduction des Hydrocyanbenzaldehyds oder des Amygdalins erhaltene und bei 101 — 104° schmelzende, krystallinische Produkt (vgl. diese Berichte XII, 297), ist das Carbonat des Phenäthylamins. Die freie Base ist flüssig und absorbirt die Kohlensäure der Atmosphäre. Amygdalin liefert etwa ein Viertel seines Gewichtes an Chlorhydrat.

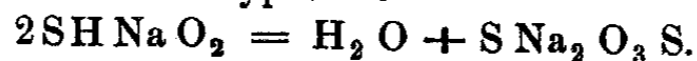
F. Rossetti (Istituto veneto [V] Vol. 5) hat nach einem früher von ihm zur Bestimmung der Sonnentemperatur angewandten Verfahren (diese Berichte XII, 138) die Temperatur von in elektrischem Licht leuchtenden Kohlenspitzen bestimmt. Die Temperatur am positiven Pol ist immer bedeutend höher als die am negativen, und die zu erreichenden Wärmegrade sind verschieden je nach der Stromintensität. Bei abgerundeten und ein schwächeres Licht ausstrahlen-

den Kohlencylindern wurde am Pol — ein Minimum von etwa 2200°, am Pol + ein solches von etwa 2400° beobachtet. Bei stark leuchtenden, feinen Kohlenspitzen ist dagegen an den Spitzen des Poles — das Minimum 2500° und am Pol + mindestens 3900°.

Nach D. Tommasi wird Kaliumperchlorat durch Zink, Cadmium, Magnesium oder Aluminium weder in saurer, noch in alkalischer Lösung reducirt, weder bei mittlerer Temperatur, noch bei 100°. Ebenso wenig wird Kaliumperchlorat von Natriumamalgam angegriffen und es wird auch durch Eisenoxydulhydrat nicht reducirt. Auch wenn gleichzeitig die Acetate von Blei oder Kupfer durch die oben angeführten Metalle zersetzt werden, erfolgt keine Reduction. Die Reduction des Perchlorats zu Chlorür erfolgt aber mit Leichtigkeit und bei mittlerer Temperatur, wenn die mit Natriumbisulfit gemischte Lösung mit Zinkstücken in Berührung gebracht wird. Das hierbei entstehende Natriumhydrosulfit wird dann auf Kosten des Sauerstoffs des Perchlorats in Sulfit übergeführt:



Wasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Gegen das Ende der Reaction bildet sich auch Hyposulfit:



Der Verfasser knüpft hieran Betrachtungen über die Natur des sogenannten nascirenden Wasserstoffs. Er bespricht, ob dessen eigenthümliche Wirkungen durch die von der atomistischen Theorie ausgehende Hypothese, oder wie Verfasser glaubt, besser durch gleichzeitig statthabende exothermische Reactionen zu erklären seien. Der Verfasser lässt unbeachtet, dass beide Erklärungsweisen einander nicht ausschliessen und dass beide Wirkungsweisen gleichzeitig auf die erzielten Resultate von Einfluss sein können.

Untersuchungen von H. Schiff und F. Masino über isomere Nitrosalicylsäuren aus Salicin und aus Indigo, mit Rücksicht auf die Anilotsäure von Piria, werden demnächst in den Annalen der Chemie und Pharmacie ausführlicher mitgetheilt werden.

Eine Abhandlung von G. Sella (Lincoi [3] Vol. III) über Bleisulfate von der Insel Sardinien enthält nur Krystallographisches.

437. E. Baumann: Bericht über physiologische Chemie.

I. Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie,
Bd. 19, Heft 2—12.

J. Seegen. „Ueber die Umwandlung von Glycogen durch Speichel- und Pankreasferment“. Bd. 19, S. 106—128. Beim längeren Kochen von Glycogen (36—48 Stunden) mit verdünnten Säuren wird dasselbe vollständig in Traubenzucker übergeführt; verdünnte Salzsäure wirkt

schneller als verdünnte Schwefelsäure. Speichel, Pankreasextract, ebenso Diastas verwandeln das Glycogen zum Theil in eine von Traubenzucker verschiedene Zuckerart, zum Theil in Dextrin.

Die Zuckerart, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte, stimmt in Bezug auf geringes Reductionsvermögen und hohe Ablenkung mit dem Zucker überein, welcher durch Diastas aus Amylum gebildet wird. Verfasser nennt dieses Kohlehydrat Fermentzucker. Das Dextrin erscheint in 2 Formen: 1) als Achroodextrin, beim Beginne der Fermenteinwirkung; dasselbe wird durch das Ferment weiter in Zucker umgewandelt; 2) als ein Dextrin, welches durch Fermente nicht weiter in Zucker übergeführt werden kann. (Vergl. Musculus und v. Mering diese Berichte XII, S. 700.) Der aus der todten Leber gewonnene Zucker ist verschieden von dem Fermentzucker des Verfassers und stimmt in seinem Verhalten überein mit dem Traubenzucker.

R. Heidenhain. „Ueber die Absonderung der Fundusdrüsen des Magens“. Bd. 19, S. 148—166. Der Fundus des Magens von Hunden wurde durch eine eigenthümliche Operation (s. Orig.) zum Theil vom übrigen Magen abgetrennt und zu einem Blindsack umgebildet, aus welchem, nach Heilung der Wunden, das Secret der Fundusdrüsen des Magens, getrennt vom Speichel und vom übrigen Magensaft, aufgesammelt werden konnte. Das Secret der Fundusdrüsen war stets sauer und an festen Stoffen etwa 6mal ärmer als der gemischte Magensaft des Hundes nach Bidder und Schmidt's Untersuchungen; im Mittel aus 42 Bestimmungen wurden 0.45 pCt. feste Stoffe in dem Secrete gefunden; die Bestimmungen der Asche ergaben zwischen 0.13 bis 0.35 pCt. Der Gehalt an freier Säure, auf Salzsäure berechnet, entsprach im Mittel 0.52 pCt. (Schwankungen zwischen 0.463 und 0.580).

Das Fundussecret ist naturgemäss viel stärker sauer als gemischter Magensaft, in welchem ein Theil der freien Säure durch das alkalische Pylorussecret, sowie durch den Mund- und Oesophagus Schleim neutralisirt wird.

Das Fundussecret ändert seine Zusammensetzung in ähnlicher Weise nach der Nahrungsaufnahme, wie der gemischte Magensaft nach Grützner's Untersuchungen. Der Pepsingehalt sinkt mit Beginn der Absonderung schnell, erreicht während der 2ten Stunde den geringsten Werth, steigt dann gegen die 4—5te Stunde, und zwar stets über den Anfangswerth hinaus; in den späteren Stunden hält er sich auf einer nur wenig geringeren Höhe. Die Acidität des Secretes zeigt dagegen nur geringe Schwankungen, die unabhängig sind von den Aenderungen des Pepsingehaltes.

Speck. „Ueber den Einfluss der Athemmechanik und des Sauerstoffdrucks auf den Sauerstoffverbrauch“. Bd. 19, S. 171—191. Ausgehend von seinen früheren Untersuchungen über die willkürlichen

Veränderungen des Athemprocesses, kritisirt der Verfasser die Abhandlungen von Pflüger, Finckler und Oerthmann, die denselben Gegenstand verfolgen, und macht auf verschiedene Fehlerquellen bei Versuchen über den Gasaustausch in der Lunge aufmerksam. Unter Berücksichtigung derselben stehen die Versuche des Verfassers im Einklange mit den Beobachtungen von Pflüger, Finckler und Oerthmann; dieselben zeigen, dass das Blut einen geringen Theil Sauerstoff, der vom Drucke abhängig ist, aufnimmt, gleichgültig ob der Druck durch öftere Erneuerung der Athemiuft, also durch verstärkte Ventilation, oder durch Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Einathmungsluft erhöht wird. In der gleichen Weise kann die Sauerstoffaufnahme durch Verminderung des Sauerstoffdruckes etwas beschränkt werden.

Durch diese vermehrte oder verminderte Sauerstoffaufnahme werden die Oxydationsprocesse im Thierkörper selbst nicht geändert. Dieselben sind vielmehr nur als vorübergehende Vorgänge der Diffusion von kurzer Dauer aufzufassen.

O. Loew. „Ueber den Nachweis des Lecithins“. Bd. 19, S. 342—346. In früheren Publicationen ¹⁾ hat der Verfasser angegeben, dass die Bierhefe weder Nuclein noch Lecithin enthalte; eine erneute Untersuchung der Hefe auf Lecithin hat dem Verfasser ergeben, dass Alkoholäther aus der Hefe eine organische, phosphorhaltige Substanz in geringer Menge aufnimmt, bei deren Veraschung aber „nur eine leise Spur“ Phosphorsäure gebildet wurde. Mit Platinchlorid konnte Lecithin nicht nachgewiesen werden. Die Spaltungsprodukte Cholin und Glycerinphosphorsäure wurden auch vergebens nachzuweisen versucht, und Verfasser kommt wiederum zu dem Schlusse, dass die Hefe kein Lecithin enthielte. (Vergl. Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. II, 427 und III, 284.)

J. Seegen und J. Nowak. „Versuche über die Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen“. Bd. 19, S. 347—416, mit 1 Tafel. Die Verfasser legen eine ausführliche Kritik an die Respirationsversuche von Pettenkofer und Voit, und die von diesen Forschern benutzten Methoden, und beschreiben ferner einen neuen Apparat zur Untersuchung des Gasstoffwechsels mit Quecksilberschlüssen.

Zahlreiche Versuche mit Hunden, Kaninchen, Tauben und Hühnern ergaben übereinstimmend mit den bekannten Versuchen von Regnault und Reiset, „dass der thierische Organismus im Stande ist, einen Theil des aus der Umsetzung der Albuminate frei werdenden Stickstoffs in Gasform auszuscheiden“. Die Stickstoffausscheidung ist in ziemlich engen Grenzen der Dauer des Versuches und dem Gewichte des Versuchstieres proportional.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, S. 322.

Kaninchen ergaben die kleinste Stickstoffausscheidung, 4—5 mg per Stunde und per Kilo Thier. Bei den übrigen Versuchsthieren schwankte die Stickstoffausscheidung zwischen 7 und 9 mg per Stunde und per Kilo Thier.

Schlüsse über den Stickstoffumsatz sowie Stickstoffbilanzen haben demnach nur dann Giltigkeit, wenn zugleich die gasförmige Stickstoffausscheidung mit berechnet wird.

O. Hammarsten. „Ueber das Fibrinogen“. Bd. 19, S. 563—622. Zur Gewinnung von reinem Fibrinogen wurde das folgende Verfahren benützt: 3 Vol. frisches Blut werden mit 1 Vol. gesättigter Magnesiumsulfatlösung gemischt; aus der von den Blutkörperchen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch ein gleiches Vol. gesättigte Chlornatriumlösung das Fibrinogen gefällt und möglichst rasch abfiltrirt. Der Niederschlag wird abgepresst und mit dem Filter in Chlornatriumlösung von 8 pCt. zertheilt; aus dem Filtrate wird durch Sättigen der Lösung mit Chlornatrium das Fibrinogen wieder gefällt. Nach 3 maliger Ausfällung des Fibrinogens ist dasselbe rein. Verf. beschreibt noch ein zweites Verfahren zur Gewinnung von reinem Fibrinogen, bei welchem die wiederholte Lösung und Fällung des Fibrinogens, wodurch dasselbe nach Al. Schmidt verändert werden soll, vermieden wird.

Das nach beiden Methoden dargestellte Fibrinogen zeigte vollkommene Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften; es wird durch Chlornatrium aus seinen Lösungen vollkommen gefällt, und gerinnt beim Erwärmen auf 53—55°; mit Fibrinferment giebt es ein ganz gleichartiges „typisches“ Fibrin. Beide Methoden liefern ein Fibrinogen, das frei ist von anderen Eiweisskörpern. Die Procedur der Reinigung hat nach den Versuchen des Verfassers keine wesentliche Veränderung des Fibrinogens herbeigeführt.

II. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1879, No. 1—30.

Abeles. „Zuckergehalt des normalen menschlichen Harns“. 1879, No. 3, 12 u. 22. Verf. bestätigt die Angaben von Brücke u. A., dass der normale menschliche Harn kleine Mengen von Traubenzucker enthalte, im Gegensatze zu Versuchen von Külz, welcher aus 200 Liter normalen Harns keinen Zucker erhalten hatte. Das Filtrat des mit überschüssigem Bleiessig gefällten Harns wurde mit Ammoniak versetzt, der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure beziehungsweise mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Blei befreite Lösung wurde eingedampft und mit Thierkohle entfärbt; dieselbe reducirte Kupferoxyd in alkalischer Lösung, entwickelte, mit Hefe in Berührung, Kohlensäure und Alkohol, und lenkte die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab. Der Zucker

konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, zeigte aber annähernd das Reductions- und Drehungsvermögen des Traubenzuckers, so dass eine Verwechslung mit Maltose, welche nach Musculus und v. Mering bei der Einwirkung der thierischen Fermente auf Glycogen und Stärke entsteht, nicht vorliegen konnte.

J. Seegen. „Ueber den vermeintlichen Zuckergehalt des normalen Harns“. 1879, No. 8 u. 16. Verfasser erhielt bei der Untersuchung von normalem Harn nie eine Flüssigkeit, welche das polarisirte Licht nach rechts ablenkte und beobachtete in keinem Falle eine deutliche Gährung. Seegen stellt die Möglichkeit, dass der normale Harn geringe Mengen von Zucker enthalte, nicht in Abrede, glaubt aber, dass Spuren von Traubenzucker im Harn nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen werden können.

Demant. „Wirkung des menschlichen Darmsaftes“. 1879, No. 7. Von einem Kranken, dessen Darm durch eine Fistel in zwei von einander getrennte Abschnitte getheilt war, konnte reiner Darmsaft gewonnen werden. Derselbe stellt eine dünne Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction dar; derselbe enthält kein Eiweiss verdauendes Ferment; Stärkmehl wird durch den Darmsaft in Traubenzucker übergeführt; Rohrzucker wird invertirt; ranzige Fette werden emulgirt, während neutrale Fette nicht angegriffen werden.

A. Wernich. „Desinfection mittelst trockener Hitze und schwefliger Säure“. 1879, No. 13. In Stoffen (Wolle, Leinwand, Watte), die mit Bacterien imprägnirt und dann langsam getrocknet wurden, wurden die Organismen durch Erhitzen auf 110—118° nicht getödtet; dieselben wurden erst vernichtet durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 125—150°. Schweflige Säure tödtete die Organismen nicht, wenn die Luft 3.3 Volumprocente der Säure enthielt, bei höherem Gehalte (4—7 Volumprocent schweflige Säure) gingen die Organismen nach 6 stündiger Einwirkung zu Grunde.

J. Setschenow. „Die kohlen säurebindenden Stoffe des Blutes“. 1879, No. 21. Verfasser hat seine Versuche über die Absorption der Kohlensäure durch das Blut und ihre Vertheilung zwischen den Elementen des letzteren fortgesetzt. (Centralbl. med. Wissensch. 1877, No. 30.) Die rothen Blutkörperchen enthalten nach dem Verfasser eine salzartige Verbindung des Hämoglobins mit Alkali, welche Kohlensäure zu binden vermag; dieser salzartigen Verbindung kann durch Kohlensäure ein Theil der Base entzogen werden und durch weitere Einwirkung der Kohlensäure wird das Hämoglobin selbst zersetzt. Auch im Serum wird die Kohlensäure, nach der Ansicht des Verfassers, durch eine Verbindung der Globuline mit Alkali fixirt, in welcher jedoch die Globuline nicht von vornherein saure Eigenschaften besitzen, sondern dieselbe erst unter dem Einflusse von Kohlensäure erhalten.

438. A. Kopp, aus Paris, den 15. Juli 1879.

Comptes rendus No. 16.

Ueber die Produkte der Destillation der Alkohole von HH. Pierre und Puchot. Die Verfasser besprechen verschiedene Erscheinungen, welche sich beim Beginn der Destillation bemerkbar machen. Die ersten Destillationsprodukte stellen eine grasgrün- bis gelblichgefärbte Flüssigkeit dar, welche auf die Haut wie Jod einwirkt und einen pfefferartigen Geschmack besitzt. Die Destillationsrückstände enthalten ölartige Körper, welche leichter als Wasser sind, und theerige Produkte.

Man kann alle diese Substanzen künstlich durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und Aldehyd mit einigen Tropfen Kalilauge darstellen. Den Rückstand bei der Destillation bildet etwas Aldehydharz.

Hr. Gorgeu bereitet künstlichen Braunstein, indem er salpetersaures Manganoxyd allmählig und sehr lange Zeit auf 158 bis 162° erhitzt. Das erhaltene Produkt hat alle Eigenschaften, die Dichte, Härte, Farbe und Krystallform des Polianits. Hr. Gorgeu glaubt, dass sich auf diese Weise Polianit und Pyrolusit gebildet haben, und erklärt sich die Reinheit derselben dadurch, dass die anderen Produkte sich vor der Zersetzung des Maganitratates in der geschmolzenen Masse abgelagert haben.

Ueber die Triwolframate von Hrn. J. Lefort. Zur Darstellung dieser Salze wurden äquivalente Mengen triwolframsauren Natriums und eines Acetates in möglichst wenig Wasser gelöst, und beide Lösungen alsdann zusammengegossen. Um die Triwolframate von einander zu trennen, wird die Flüssigkeit mit starkem Alkohol versetzt, wobei sich eine halbflüssige Masse ausscheidet, welche mit verdünntem Weingeist gewaschen und im Wasserbade getrocknet wird.

Die Triwolframate sind gewöhnlich sehr wenig stabile Körper, welche sich beim Auflösen in Wasser in unlösliche Diwolframate und lösliche Tetra- oder Metawolframate zersetzen. Sie besitzen die allgemeine Formel $3 \text{WoO}_3 \text{MO} \cdot \text{aq}$. mit Ausnahme des Quecksilbersalzes, dem die Formel $5 \text{WoO}_3 \text{HgO}$ zukommt.

Durch theoretische Speculationen kommt Hr. Loir zu der Ansicht, dass die Anhydride den Aldehyden sehr nahe stehen. Als Beispiel stellt er das Essigsäureanhydrid hin, welches die Haupteigenschaften der Aldehyde besitzt.

Wird Essigsäureanhydrid mit Natriumamalgam ($\frac{5}{100}$) und etwas Wasser behandelt, so erhält man ausser Essigäther auch Alkohol; es verbindet sich mit schwefligsaurem Natrium und giebt mit Ammoniak eine krystallinische, in Aether unlösliche Verbindung; es nimmt den

Sauerstoff sehr begierig auf und reducirt übermangansaures Kalium sowie Silbernitrat.

Hr. Jouselin kommt auf die Darstellung des Nitrosoguanidins zurück. Das Guanidinnitrat wird pulverisirt, getrocknet, in rauchender Salpetersäure suspendirt und in diese Flüssigkeit ein Strom von Salpetrigsäure eingeleitet. Das Salz löst sich auf, und man fällt das Nitrosoguanidin mit Wasser in feinen Nadeln, wäscht es mit kaltem Wasser und erhält es durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser im Zustande der Reinheit. Concentrirte Salpetersäure löst den Körper unter gelindem Erwärmen und bildet zwei verschiedene Salze. Ausser der Liebermann'schen Reaction auf Nitrosokörper giebt das Nitrosoguanidin noch folgende charakteristische Reaction. Löst man es in wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit einer geringen Menge verdünnter Kalilauge sowie mit einem Tropfen schwefelsaurem Eisenoxyd, so erhält man eine schöne, purpurrothe Färbung.

Durch Reductionsmittel bildet sich eine gelbe, amorphe, sehr zersetzliche Substanz, deren Analyse zur Formel $\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}$ führte, und welche sich wahrscheinlich unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung



bildete.

Hr. Witz bespricht den Werth verschiedener Mittel, welche bei dem Druck mit Anilinschwarz angewendet werden, und giebt den Vanadiumverbindungen den Vorzug. Das Vanadium bleibt nämlich in seinen verschiedenen Oxydationsstufen, welche die Reduction des Anilins bedingen, löslich und verliert seine Eigenschaften nicht, auch genügt eine minimale Menge desselben. Die chromsauren Salze hingegen werden in Gegenwart von Anilinsalzen sofort zu unlöslichem Sesquioxid reducirt, woher man hierbei auch stets äquivalente Mengen anwenden muss. Die verdickte Masse, welche die Chromate enthält, coagulirt sehr leicht, was Hr. Grawitz durch Zusetzen von etwas Ammoniak verhindern will. Durch diesen Zusatz bildet sich aber nach den Angaben des Hrn. Witz das Schwarz fast augenblicklich und fast ausschliesslich auf der Oberfläche der Stoffe. Es soll weniger schön als das mit Hülfe von Kupfer oder Vanadium bereitete, von mehr brauner Farbe sein und weniger der Einwirkung des Chlors widerstehen können.

Comptes rendus No. 17.

Ueber Dissociationsgesetze von HH. Moitessier und Engel. Diese Forscher hatten festgestellt, dass sich das Chloralhydrat bei einer Temperatur von 80° und 46° zersetzt. Es findet aber auch schon bei 15° eine Dissociation statt.

Im Falle nun beide Zersetzungsprodukte flüchtig sind, erhalten die Verfasser das folgende Dissociationsgesetz.

Die Dissociation findet auch bei Gegenwart eines der Dissociationsprodukte statt und zwar so lange, als die Tension dieses Produktes die Dissociationsspannung des Körpers bei der Operationstemperatur übersteigt. Die Dissociation hört auf, sobald die Spannung eines der Componenten grösser als die Dissociationstension der Verbindung ist. Man kann nun zwei Fälle unterscheiden, entweder die Verbindung ist flüchtig, dann kann man die Dampfdichte bestimmen, oder sie ist nicht flüchtig wie beispielsweise das Chloralhydrat bei 60°.

Wenn zwei gasförmige Körper eine dissociationfähige Substanz durch ihre Vereinigung liefern, so findet die letztere nur dann statt, wenn die Summe der Spannung der Componenten grösser als die Dissociationsspannung der Verbindung ist. Die Dissociation einer Verbindung kann man häufig beweisen, wenn man sie in Gegenwart eines ihrer Zersetzungsprodukte auf eine bestimmte Temperatur erhitzt.

Comptes rendus No. 18.

Ueber einige Derivate des Durols von HH. Friedel, Crafts und Ador. Das Durol wurde durch Einwirkung von Methylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 80° erhalten. Wird es in einem Ueberschusse von Benzoylchlorid gelöst, langsam Aluminiumchlorid hinzugegeben und auf 120° erhitzt, so entweicht Salzsäure. Man giesst das Reactionsprodukt in Wasser und filtrirt den Niederschlag ab. Nach dem Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Lösen in Toluol erhält man das Durylbenzoyl, $C_6H(CH_3)_4COC_6H_5$, im Zustande der Reinheit. Es schmilzt bei 119°, siedet bei 343° und ist sehr löslich in Alkohol. Neben diesem Körper bildet sich noch das Durendibenzoyl, $C_6(CH_3)_4(COC_6H_5)_2$, welches, unlöslich in kochendem Alkohol, sich in Benzol löst, aus welcher Lösung es in bei 269 bis 270° schmelzenden, bei höherer Temperatur sublimirbaren Prismen krystallisirt. Man kann es übrigens auch durch Erhitzen von Durylbenzoyl mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 150° leicht erhalten.

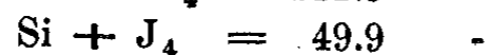
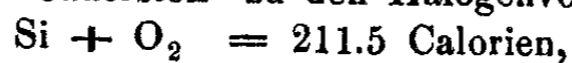
Das Durendibenzoyl spaltet sich beim Schmelzen mit Kali in Durol und Benzoësäure ganz ähnlich wie das Durylbenzoyl.

Letzteres wird von Brom unter Wärmeentwicklung gelöst, wobei sich neben Benzoylbromür kleine Mengen Bromwasserstoffsäure bilden. Zunächst scheidet sich Dibromdurol ab, später folgen Nadeln, welche aus Bromderivaten des Durylbenzoyls bestehen. Erhitzt man Durylbenzoyl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200 bis 240°, so erhält man einen bei 60° schmelzenden und bei 310° siedendem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_6H(CH_3)_4CH_2C_6H_5$.

Hr. Lawrence Smith hat durch Ausziehen von sehr fein gepulvertem Stahl mit Aether und Petroleum kleine Krystalle erhalten, welche denjenigen ähneln, die er aus dem Meteoreisen gewonnen hatte. Diese Krystalle bestehen hauptsächlich aus Schwefel und sublimiren theilweise unter Zurücklassung eines kohlehaltigen Rückstandes. Hr. Berthelot hat auch ähnliche Krystalle durch Behandeln von künstlichem Schwefeleisen sowie von gepulvertem Schwefel in der Kälte mit Aether erhalten. Nach ihm soll der Schwefel auf das Lösungsmittel reagiren und sich wahrscheinlich ein ätherartiger Körper bilden.

Hr. J. Ogier hat die Wärmemenge, welche durch Verbrennen eines Aequivalentes Siliciumwasserstoff entwickelt wird, bestimmt, und dieselbe gleich + 324.3 Calorien gefunden. Die Verbindung von Si und H₄ ist also mit einer Wärmeentwicklung von 24.8 Calorien verbunden.

Die in Freiheit gesetzte Wärmemenge vermindert sich mit dem Uebergang von den Sauerstoff- zu den Halogenverbindungen z. B.:



Hr. Lebel hat Versuche über die Scheidungsgrenze des Alkohols vom Wasser durch Destillation angestellt. Mit Hilfe eines Fractionirungsapparates nach Henninger und Lebel von 23 Plateaux konnte er nach zweimaligem Destilliren Alkohol von 95 pCt. gewinnen. Eine dritte Destillation erhöhte den Alkoholgehalt kaum noch, hingegen wurde bei Anwendung von 33 Plateaux bei jeder Rectification ein halber Grad gewonnen, und zwar war die höchste Grenze 96.5 pCt.

Beim Absieden eines mit Kalk behandelten Alkohols von 98.5 pCt. in demselben Apparat ging zuerst Wasser über; das Destillat zeigte einen Gehalt von 97.4 pCt. und der Rückstand im Kolben einen solchen von 99.3 pCt. Es enthält also das Gemenge von Wasser und Alkohol, welches ohne sich zu trennen übergeht, zwischen 96.5 und 97.4 pCt. also wahrscheinlich 97 pCt. Alkohol.

Ueber ein neues Isomeres der Angelikasäure von Hrn. Duvillier. Die Isoangelikasäure bildet sich neben der Aethylisoxvaleriansäure, wenn man Bromisovaleriansäureäthyläther auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Man erhält Bromnatrium, Aethylisoxvaleriansäure- und Isoangelikasäureäthyläther.

Nachdem man einige Stunden am Rückflusskühler gekocht hat, wird der Alkohol abdestillirt, dem Rückstand Wasser zugesetzt, die oben aufschwimmenden Aether abgehoben, getrocknet und destillirt, und die bei 155 bis 190° übergehenden Antheile gesammelt.

Zur Darstellung der Säure wird der Aether mit alkoholischem Kali verseift, das Kali mit Schwefelsäure neutralisirt, Zinksulfat hinzugegeben, die ganze Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mehrmals mit Alkohol ausgezogen. Im alkoholischen Auszug finden sich die löslichen Zinksalze der Isoangelikasäure und Aethylisovaleriansäure, welche man mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausschüttelt. Letzterer lässt beim Verdunsten das Gemenge der freien Säuren zurück, und scheidet sich aus diesem bei niedriger Temperatur die Isoangelikasäure in Krystallen aus. Sie ist in Wasser wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether.

Ueber die Umwandlung der Camphersäure in Campher von Hrn. J. de Montgolfier. Beim Erhitzen von camphersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhält man Campher. Er bildet sich jedoch nur in kleinen Mengen, und stellt das Hauptprodukt der Reaction eine bei 230 bis 235° siedende Flüssigkeit dar, welche den gebildeten Campher in Lösung enthält. Die Zusammensetzung dieses Körpers deutet auf ein niedrigeres Homologon des Camphers, und hält Hr. de Montgolfier ihn nach seinem Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften für Camphren.

Ueber die Aldolammoniakbase von Hrn. A. Würtz. Je nach den Bedingungen werden durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aldol verschiedene Basen erhalten. Lässt man wässriges Ammoniak bei 100° auf Aldol einwirken, so bilden sich sauerstoffhaltige, in Wasser lösliche Basen. Bei 140 bis 180° bräunt sich in Gegenwart eines Ammoniaküberschusses die Flüssigkeit, und es scheiden sich ölartige Produkte aus; die wässrige Lösung enthält ein festes, schön krystallisirendes Alkaloid. Wird Aldolammoniak der trockenen Destillation im Ammoniakstrom unterworfen, so erhält man ein Gemenge verschiedener flüchtiger und flüssiger Basen. Löst man Aldol in Aether und leitet einen Strom trockenen Ammoniaks durch die Lösung, so scheidet sich Aldolammoniak ab, das nach dem Verdunsten des Aethers rasch im Ammoniakstrome in kleinen Mengen destillirt wird. Das Destillat besteht aus einem Oel und einer wässrigen Schicht. Ersteres wird in Aether aufgenommen und mit Salzsäure geschüttelt, wobei im Aether ein neutrales Oel gelöst bleibt. Die Basen wurden durch Kali frei gemacht und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei sie von 80 bis 250° übergehen. Die am meisten flüchtige Base ist das Collidin, $C_8H_{11}N$, welches bei 177 bis 179° siedet, die Dichte 0.943 besitzt und ein schön orangerothes Chloroplatinat bildet.

Die über 120° siedenden Basen werden dickflüssiger und enthalten Sauerstoff. Bei 160° geht die am wenigsten Sauerstoff enthaltende Base von der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO$ über, deren Chlorhydrat amorph und sehr hygroskopisch ist, wogegen das brom-

wasserstoffsäure Salz krystallisirt. Beim Erhitzen auf 250° verliert die Base unter Schwärzung Wasser und Ammoniak, und durch Fractioniren dieser Zersetzungsprodukte konnte eine flüchtige, sauerstofffreie Base und eine kleine Menge Collidin isolirt werden.

Endlich wurde unter den Produkten der trockenen Destillation des Aldolammoniaks noch eine Base von der Formel $C_8H_{15}NO_2$ aufgefunden.

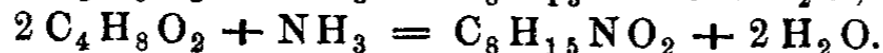
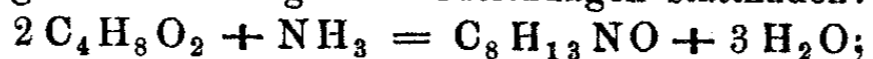
Die sauerstoffhaltigen Basen zeigen folgenden Zusammenhang in ihrer Zusammensetzung:

Collidin $C_8H_{11}N$

1) sauerstoffhaltige Base $C_8H_{13}NO$

2) sauerstoffhaltige Base $C_8H_{15}NO_2$.

Ihre Bildung soll nach folgenden Gleichungen stattfinden:



Hr. J. Ogier hat seine thermischen Untersuchungen über den Siliciumäther fortgesetzt. Die Bildungswärme des Siliciumäthers konnte mit Hülfe von zwei Methoden bestimmt werden und zwar durch die Zersetzung desselben mit Wasser in Kieselsäure und Wasser oder durch seine Synthese aus Siliciumchlorür und absolutem Alkohol. Die Bildungswärme des Siliciumäthers ist gleich 11.44 Calorien, während sich aus der Synthese die Zahl — 11.56 ergibt.

Es wurde ferner die specifische Wärme des Siliciumchlorürs zwischen 50 und 23° bestimmt und gleich 33.9 Calorien gefunden. Ferner erhielt Hr. Ogier noch folgende Zahlen:

Verdampfungswärme des Siliciumchlorürs = 6.3 Calorien

- - Siliciumäthers = 7.0 -

Specifische Wärme - - = 88.7 -

(zwischen 84 u. 15°)

Hr. Ph. de Clermont bringt einige neue Thatsachen über die Einwirkung der Ammoniaksalze auf Schwefelmetalle. Die Sulfide von Wismuth, Cadmium, Kupfer und Quecksilber werden durch Kochen mit einer Salmiaklösung nicht angegriffen; Schwefelantimon wird unter Bildung von Schwefelammonium und Antimonchlorid zersetzt; Schwefelzinn liefert Zinnsäure und es geht kein Zinn in Lösung. Die Metallsulfide, welche in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber durch Schwefelammonium gefällt werden, zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen die Ammoniaksalze, und kann diese Eigenschaft in besonderen Fällen zur Trennung der betreffenden Metalle benutzt werden.

Beim Kochen der durch Schwefelammonium gefällten Metalle mit einer Salmiaklösung gehen Mangan und Eisen vollständig in Lösung über, Kobalt, Nickel und Zink nur zum Theil, während Thonerde,

Chrom sowie ein Rest von Kobalt, Nickel und Zink ganz ungelöst bleiben.

Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocolls von Hrn. de Forcrand. Hr. de Forcrand hat die Reaction der HH. V. Meyer und O. Stüber, die Einwirkung von salpétrigsaurem Silber auf die Brom- und Jodwasserstoffsäureäther der Fettreihe, auch auf den Bromwasserstoffsäureäther der Glycolsäure ausgedehnt.

Die Einwirkung von Monobromessigsäureäther auf salpétrigsaures Silber findet fast augenblicklich statt; das Reactionsprodukt wurde abdestillirt und das gewonnene Destillat fractionirt. Der erhaltene Aether siedet bei 150 bis 151° und besitzt die Dichte 1.133. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ging er in Glycocoll über, welches man am besten aus der Masse durch Ueberführen in glycolsaures Silber erhält.

Comptes rendus No. 20.

Ueber ein Derivat des Nicotins von HH. Cahours und Etard. Erhitzt man ein Gemenge von 20 Theilen Schwefel und 100 Theilen Nicotin auf 140°, so findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt, die Masse färbt sich grün und nach einigen Tagen scheiden sich prismatische, schön schwefelgelbe, mehrere Millimeter lange Krystalle aus, welche durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden, sich in demselben in der Wärme leicht lösen, in Wasser unlöslich sind und bei 155° schmelzen. Salzsäure löst sie unter Bildung eines in feinen Nadeln krystallisirenden, salzsauren Salzes, welches mit Platinchlorid ein amorphes, braungelbes Chloroplatinat liefert.

Die Basis besitzt die Formel $C_{40}H_{18}N_4S_2$, das salzsaure Salz $C_{40}H_{18}N_4S_2 \cdot 2HCl$. Nach diesen Analysen kann man das Nicotin als eine Verbindung von Dipyridin und Wasserstoff betrachten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Hr. Reiset stellte sich die Aufgabe, die in der Luft enthaltene Kohlensäuremenge genau zu ermitteln. Er benutzte zu diesem Zweck einen grossen Aspirator von 600 l Inhalt und liess die Luft unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln durch titrirte Barytlösungen streichen. Im Mittel von 92 Versuchen erhielt der Verfasser 2.942 Volume Kohlensäure in 10000 Volumen Luft. Die Schwankungen sind sehr gering.

Hr. Lorin macht Angaben über die durch Einwirkung von Säuren auf Salze in Abwesenheit von Lösungsmitteln entstehende Wärmemenge. In Bezug auf diese Mittheilung müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

439. C. W. Blomstrand, aus Lund, im Juli 1879.

Dass es auch für unsere Chemiker immer mehr zur Regel wird, die Hauptergebnisse ihrer Untersuchungen den Berichten selbst mitzuthemen, möchte vielleicht einigermaßen die Verzögerung meines üblichen Berichtes entschuldigen.

Als von den Verfassern selbst mitgetheilt oder auch aus anderen deutschen Zeitschriften in die Berichte übergegangen wären zunächst folgende Abhandlungen zu erwähnen:

A. Atterberg: „Die Terpene des schwedischen Holztheers“ und „Ueber die Zersetzung des Holztheers durch Glühhitze“ (Öfvers. af Vet. Ak^s. Förhandl.).

L. F. Nilsson: „Ueber Bunsen's Methode zur Scheidung des Arsens und Antimons“ (l. c.) und gemeinschaftlich mit C. Petersson: „Ueber die specifische Wärme des Berylliums“ (l. c.) und „Ueber die Darstellung und Valenz des Berylliums“ (Acta Soc. Upsal.).

A. Atterberg und A. Widman: „Ueber Gammachlornaphtalin und Derivate“ (l. c.).

F. M. Jörgensen: „Ueber Brompurpureosalze“ (Danske Vid. Selsk. Förhandl., deutsch im Journ. f. pr. Ch.).

Th. Thomsen: „Ueber die Zusammensetzung des Holzes“ (l. c.).

Guldberg und P. Waage: „Ueber die chemische Affinität“ (Norske Vid. Selsk. Förh., auch Journ. f. pr. Ch.)

Die in diesem Jahre von L. F. Nilsson gemachte interessante Entdeckung des neuen Erdmetalles, des Scandiums, zählt auch zu dem schon unmittelbar den Berichten Mitgetheilten (diese Berichte XII, 550).

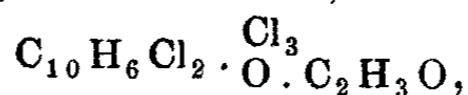
Ich gehe jetzt zu dem früher nicht Mitgetheilten über, und bitte um Entschuldigung, wenn möglicherweise etwas von dem im Folgenden von mir Angeführten schon in irgend einer Weise in diesen Berichten vorgekommen sein sollte.

Den früher erwähnten Arbeiten schwedischer Chemiker über das Naphtalin schliessen sich folgende Untersuchungen, welche sämmtlich in „Öfvers. af Sv. Vet. Ak^s. Förh.“ mitgetheilt sind, an.

O. Widman: „Ueber die Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtalin“ und „Ueber Nitroderivate von α - und β -Bichlornaphtalin“¹⁾.

¹⁾ Ich habe mir erlaubt, in sofern die Benennungsweise zu verändern, als ich zur Bezeichnung der Zweifelt die Vorsilbe Bi- statt Di- benutzt habe (wie Bi- statt Dichlornaphtalin). Das jetzt gewöhnliche Di- ist natürlich neben Mono- und Tri- sprachlich richtiger. In der Chemie aber, welche ganz wie die übrigen Naturwissenschaften neben und unter einander die griechische und lateinische Sprache zu Hilfe nimmt, ist es allerdings viel wichtiger, chemisch als sprachlich consequent zu bleiben. Die Zweckmässigkeit ist in solchen Fällen viel wichtiger als die Sprachcorrectheit. Berzelius, der Meister aller Zeiten in der chemischen Nomenclatur, schrieb Bioxyde und Trioxyde (nicht Bi- und Ter- oder Di- und Tri-, wie man es jetzt

Die Versuche mit Chlor wurden mit einem α - und β -Mono- und α - und β -Bichlornaphtalin angestellt. Es zeigte sich überhaupt, dass vorzüglich unter Aufnahme von 4 At. Chlor Tetrachloride entstehen, die ihrerseits mit Kali entsprechende, höhere Chlornaphtaline geben. Z. B. entsteht aus α - $C_{10}H_7Cl$, neben $C_{10}H_6Cl_2$ von Schmelzp. 67° , ein bei 131.5° schmelzendes $C_{10}H_7Cl \cdot Cl_4$, aus β - $C_{10}H_7Cl$ ein öliges, und aus dem Tetrachlorid, das bei 81° schmilzt, ein bei etwa 140° schmelzendes Trichlornaphtalin. Wird α - $C_{10}H_7Cl$, so wie nach besonderen Versuchen das Naphtalin selbst, in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, so entsteht neben reinen Chlorderivaten auch ein bei 195° schmelzender Körper, der, seinem Verhalten zu Kali so wie der Analyse entsprechend, als Acetochlorid,



aufgefasst wird. — Von α - $C_{10}H_6Cl_2$ wurde in reinem Zustande nur ein bei 178° schmelzendes Trinitroderivat, von der β -Verbindung bei 92° und 158° schmelzende Mono- und Binitroderivate erhalten.

P. T. Cleve: „Einige Derivate von η -Bichlornaphtalin“ und „Ueber δ -Nitronaphtalinsulfonsäure und δ -Bichlornaphtalin“.

Die aus dem η - $C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzp. 48° , hergeleiteten Körper sind das Mononitro- und Amidoderivat, und bei starker Erhitzung mit Phosphorpentachlorid ein fünftes Trichlornaphtalin (ϵ) von 65° Schmelzpunkt. — Die fragliche, neben der β -Säure (vgl. diese Berichte X, 1723) entstehende Nitrosulfonsäure ist mit Hülfe der Schwerlöslichkeit des Chlorides in Schwefelkohlenstoff rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, das Chlorid schmilzt bei 169° , das Amid bei 216° , der Aethyläther bei 108° .

corrigirt hat). Von neueren Verfassern nenne ich nur Limpricht, der in seinem Lehrbuche der organischen Chemie immer noch Bi- neben Tri- schrieb (z. B. Bi- und Trimethylamin), ohne in irgend einer Weise die Brauchbarkeit des seiner Zeit so hoch geschätzten Handbuches zu verringern. — Ich bin meistentheils zum Bi- zurückgekehrt, weil ich eben darin einen grossen Vortheil finde, dass zwei Ausdrücke zu Gebote stehen, deren jeder seine Bedeutung haben kann.

Ich bezeichne also mit Bi- das gewöhnliche „zwei Mal“, früher Alles, was man zu bezeichnen hatte, mit Di- dagegen zwei zu einem neuen Ganzen vereinigte, eine früher kaum erkannte Verbindungsart, für welche eine scharfe Bezeichnung immer nöthiger wird. (Die alten Doppelatome wurden nicht wörtlich, nur beim Schreiben durch den Strich bezeichnet.)

Wenn wir also Diphenylamin und Biphenylamin in diesem Sinne sagen, so wissen wir ohne Weiteres, dass es sich dabei um ganz verschiedene Körper ($C_{12}H_9NH_2$ und $(C_6H_5)_2NH$) handelt. Sagen wir Dimethyl und Bimethylamin, so können wir nicht verleitet werden, dieses für ein Derivat von jenem zu nehmen, wie es bei den Namen Dimethyl und Dimethylamin leicht vorkommen konnte. Kaliumdichromat oder -diglycolat und Kaliumbioxalat bezeichnen saure Salze ganz verschiedener Art (Salze der Dichromsäure und Diglycolsäure und von der gewöhnlichen Oxalsäure, wenn auch letzteres jetzt besser in anderer Weise bezeichnet werden kann). Diplatindiammin deutet auf Bindung im Radicale in doppelter Weise u. s. w.

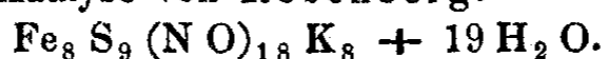
S. Jolin: „Ueber einige Bromderivate des Naphtalins“ (l. c. I. aber vollständiger in Acta Soc. Scient. Upsal.).

Nach drei verschiedenen Methoden dargestellt — direct aus Naphtalin mit Brom und durch Zersetzung von Nitro- oder Sulfo-derivaten desselben mittelst Phosphorpentabromid — finden sich folgende Verbindungen genauer untersucht und beschrieben, nämlich das gewöhnliche, flüssige Mono-, fünf Bibromnaphtaline von 61 (statt 71—76), 81, 129, 140.5, 159.5° Schmelzpunkt (die zwei letzteren neu) und endlich zwei neue Tribromnaphtaline, bei 85 und 86.5° schmelzend. Ein näheres Eingehen auf die experimentellen so wie theoretischen Details kann um so eher vermieden werden, weil die Abhandlung schon im Originale deutsch vorliegt.

J. O. Rosenberg: „Ueber die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden“, (ebenfalls Öfv. af Vet. Ak. Förhandl.).

Ich habe früher (diese Berichte III, 312) von der älteren Arbeit Rosenberg's über diesen misslichen Gegenstand berichtet. Die Resultate, zu denen er bei möglichst sorgfältiger Analyse gelangt war, wichen sehr bedeutend von denjenigen seiner Vorgänger (Roussin und Porczinsky) ab, ohne jede Möglichkeit bei dem damaligen Stand der Dinge, die Widersprüche zu erklären, geschweige denn eine rationelle Deutung dieser eigenthümlichen Körper zu geben. Verfasser hat nun die Untersuchung wieder in Angriff genommen, und ist bis jetzt wenigstens so weit gekommen, dass er feste Anhaltspunkte gewonnen hat, sowohl zur besseren Aufklärung des früher Bekannten, wie zu sehr wesentlicher Erweiterung des Untersuchungsmaterials.

Das Anfangsglied ist bekanntlich der bei Einwirkung von KONO und AmSH auf ein Eisensalz entstehende, schwarze Körper, das „Binitrosulfure de fer“ des Entdeckers (Roussin), das „nitroschwefeleisensaure Schwefeleisen“ Porczinsky's, das „Nitro- (jetzt wohl mit Recht eher Nitroso-) schwefeleisen“ Rosenberg's, nach den älteren Analysen des letzteren $\text{Fe}_6 \text{S}_5 (\text{NO})_{10} + 4 \text{H}_2 \text{O}$. Nennen wir diesen Körper A. Daran reihen sich die durch Zersetzung mit Alkalien unter Fällung von Eisenoxyd entstehenden Alkalisalze von Kalium und Natrium, z. B. nach Porczinsky „nitroschwefeleisensaures Schwelkalium“, also einfach das vorige Salz mit Eisen für Kalium nach der Analyse von Rosenberg:



Dies wären die Salze B. Endlich kämen hierzu die von Roussin erwähnten rothen Salze, erhalten durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die aus den Salzen B mit Säuren ausgeschiedenen, amorphen Körper — Salze C.

Wiederholte Analysen der früher studirten Körper liessen wenig erwarten. Es handelte sich von vornherein um das genaue Studium

der verschiedenen Zersetzungsreactionen, vor allem der so eben erwähnten Einwirkung von Säuren auf die Alkalisalze B. Aus den vom Verfasser ausführlich beschriebenen, vielfach variirten Versuchen ergaben sich folgende wichtige Thatsachen:

1) Das ursprüngliche, mittelst Schwefelammonium dargestellte Salz enthält einen Theil des Stickstoffs in der Form von Ammonium. Mit Schwefelnatrium bildet sich das entsprechende Natriumsalz (mit 4.70 pCt. Natrium), mit Schwefelkalium das Kaliumsalz (mit 8.23 pCt. Kalium).

Dass z. B. Porczinsky gegen Roussin und Rosenberg die Nichtentwicklung von Ammoniak bei der Zersetzung mit Alkalien behauptet, scheint sich also ganz einfach daraus zu erklären, dass er dabei das Natrium- statt Ammoniumsalz unter den Händen gehabt hat. Die Salze sind einander sehr ähnlich und sämmtlich durch die grosse Löslichkeit in Aether (im Dampfe davon zerfliesslich) besonders ausgezeichnet.

2) Die Fällung mit Säuren aus den Salzen B ist die entsprechende Wasserstoffverbindung, woraus bei leicht eintretender Zersetzung die ursprünglichen Salze (A) regenerirt werden.

3) Durch ähnliche Behandlung der Salze A bei gehöriger Vorsicht kann ebenfalls die entsprechende Wasserstoffsäure frei erhalten werden, und daraus mit Oxydhydraten andere Salze derselben Reihe z. B. von Ba, Sr, Ca, gleichwie von der freien Säure B andere B-Salze.

4) Aus dieser freien Säure B entstehen mit Schwefelalkalien die leicht zersetzbaren, rothen Salze C.

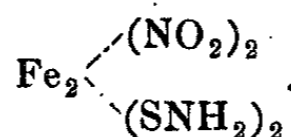
Das ursprüngliche Salz ist also weder alleinstehend, wie es Rosenberg früher annehmen musste, noch wie es Porczinsky annahm, zu derselben Reihe mit B gehörig. Die drei oben genannten Gruppen A, B, C bilden neben einander drei vollständige Reihen von Salzen mit Alkalimetallen u. s. w., deren negative Radicale sämmtlich Fe, S und NO, aber in verschiedenen Verhältnissen enthalten. Zur Andeutung dieser Verschiedenheit schlägt der Verfasser bis auf Weiteres folgende Namen z. B. für die Kaliumsalze vor:

- A. Nitrosoeisenschwefeleisenkalium,
- B. Nitrososchwefeleisenkalium,
- C. Nitrososchwefeleisenschwefelkalium.

Der letzte Name ist rein vorläufig. Nur von den Verbindungen A und B liegen bis jetzt Analysen vor.

Schliesslich ist noch als besonders bemerkenswerth die Beobachtung zu erwähnen, dass diese Körper bei Behandlung mit Kaliumcyanid sämmtlich leicht in Nitroprussidverbindungen übergehen. Nitrososchwefeleisen geht in Nitrosocyaneisen über. Augenscheinlich gegenseitig ein wichtiger Umstand in Bezug auf das Räthsel des inneren Baues.

Ich kann nicht umhin hieran einige Bemerkungen zu knüpfen, hinsichtlich der neuerdings (diese Berichte XII, 461) erschienenen Abhandlung von W. Demel „über das Amidonitrosulfuret des Eisens“, in der diesem Namen entsprechend der Körper von Roussin (A) das erste Mal atomistisch rationell geschrieben wird, oder ohne die nähere Gruppierung:



Statt Ammonium wird also Amid, statt Nitrosyl Nitryl angenommen.

Zur Darstellung wird die alte Methode angewandt. Die Analyse stimmt wenig mit denen der Vorgänger, wie diese noch weniger unter sich. Die fortgesetzten Arbeiten des schwedischen Chemikers werden wohl erst hierüber genügenden Aufschluss geben. Doch soviel steht jedenfalls fest, dass die Abgabe von Ammoniak bei Anwendung der Stickstoffbestimmungsmethode nach Will und Warrentrapp allerdings ebensowohl auf der Gegenwart von Ammonium als von Amid beruhen kann. Auch Rosenberg erhielt in derselben Weise Ammoniak — es wäre natürlich sonst seine aus anderen Gründen veranlasste Auffassung unberechtigt — nur, eigenthümlich genug, viel weniger als Demel, nämlich im Mittel von 5 Versuchen 2.46 pCt., während das mit Schwefelkalium bereitete Kaliumsalz bei halbstündigem Kochen mit Kali und gleichzeitiger starker Fällung von Eisenoxydhydrat keine Spur von Ammoniak abgab. Beiläufig gesagt, möchte das mit Schwefelammonium bereitete Ammoniumsalz (von dem hier die Rede), besonders ungeeignet sein zur Entscheidung der wahren Zusammensetzung, weil vielleicht je nach den Umständen verschiedene Mengen der isomorphen Kalium- und Ammoniumradicale (aus KONO und AmSH) neben einander eintreten können.

Nach dem früher Angeführten ist die Gegenwart des Ammoniums im ursprünglichen Salze unzweifelhaft, und ist daher die von Demel gegebene Atomformel verfrüht.

Demel nimmt nach seiner Analyse kein Wasser an. Auch die jetzige Auffassung Rosenberg's (mit Wasserstoff an Stickstoff gebunden) macht die Richtigkeit dieser Annahme wahrscheinlich oder lässt wenigstens die früher angenommene Wassermenge zu gross erscheinen. Allerdings bestimmte Rosenberg das Wasser direct als solches. Es konnte aber auch, ganz oder zum Theil, neugebildetes, durch Verbrennung von Wasserstoff auf Kosten von NO entstandenes Wasser sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Spätere Bemerkung: In dem letzten Juliheft dieser Berichte (XII, 1409) finde ich von O. Pavel eine neue Untersuchung über das Roussin'sche Salz. Ohne weiter darauf einzugehen, bemerke ich nur,

dass die oben erwähnten Angaben von Rosenberg über den Alkali-
gehalt des ursprünglichen Salzes dadurch ihre volle Bestätigung finden.

O. Petersson giebt eine hübsche Reihe physikalisch-chemischer
Untersuchungen, nämlich:

„Ueber die specifische Wärme des Eisens und Queck-
silbers“, gemeinschaftlich mit E. Hedelius.

„Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Wärme
des Quecksilbers mit der Temperatur“.

„Ueber die latente Wärme des Wassers unter 0° C.“

„Ueber die Krystallisationswärme von Ameisen- und
Essigsäure“ (sämtlich l. c.).

Unter Verweisung auf die Abhandlungen, theile ich nur in
grösster Kürze die Hauptzüge mit.

Zur möglichst genauen Bestimmung der spec. Wärme des Queck-
silbers bei niederer Temperatur wurde eine neue Methode angewandt,
indem ein auf constante Temperatur (etwa 26°) erhitztes Stück
Schmiedeeisen, in gewogene Mengen von Wasser und Quecksilber
eingesenkt, durch die Temperaturerhöhung derselben die spec. Wärme
des Eisens, theils in derjenigen des Wassers, theils in der des Queck-
silbers als Einheit ausgedrückt, ergab, wonach durch Combination der
beiden Gleichungen, aus denen sich diese Zahlen herleiteten, die spec.
Wärme des Quecksilbers in der Nähe von 0° mit grosser Genauigkeit
sich berechnen liess. Mit dem hierzu besonders construirten calori-
metrischen Apparate ergab sich so im Mittel von 10 Versuchen die
Zahl $x = 0.033266$ als spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0 und $+5^{\circ}$,
während Regnault etwa zwischen 15 und 100° $x = 0.03332$, Dulong
und Petit zwischen 0 und 100° $x = 0.0330$ und zwischen 0 und 300°
 $= 0.0350$ fanden.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur sollte also nach Dulong
und Petit bei Erhöhung derselben auch die spec. Wärme grösser
werden, während dagegen Winkelmann (Pogg. Ann. 1876), von der
Regnault'schen Zahl ausgehend, aus seinen Versuchen eine Abnahme
der spec. Wärme mit erhöhter Temperatur herleitete. Eine Wieder-
holung der Winkelmann'schen Versuche mit Zugutemachung der
schon gewonnenen Erfahrung ergab das Resultat, dass die spec. Wärme
des Quecksilbers, wenn auch um ein sehr geringes, mit erhöhter Tem-
peratur gesteigert wird, z. B. im Mittel von 6 Versuchen zwischen
 5 und 36° $x = 0.033299$.

Mit der somit bekannten spec. Wärme des Quecksilbers um 0°
liess sich nun das Quecksilbercalorimeter zur Bestimmung der Er-
starrungswärme des Wassers bei Temperaturen unter 0° anwenden.
Die latente Wärme, bei 0° nach Regnault $= 79.25$ gesetzt, er-
gab sich z. B. bei -2.80° zu 77.85 , bei -6.62° zu 75.94 . Die
Veränderlichkeit mit der Temperatur war also experimentell be-
wiesen.

Nach derselben Methode wurde endlich die Erstarrungswärme der reinen Ameisen- und Essigsäure bestimmt und für jene (bei etwa $+7.5^{\circ}$) = 57.38, für diese (bei etwa $+16.5^{\circ}$) = 43.66 Calorien gefunden, oder 1 Mol. von jener (46) macht beim Erstarren 2639 und 1 Mol. von dieser (60) 2618 Calorien frei. Die augenscheinlich mit Rücksicht auf die unvermeidlichen kleinen Bestimmungsfehler ganz vollständige Uebereinstimmung bei den beiden homologen Körpern ist, wie richtig bemerkt wird, sehr beachtenswerth und verdient wohl weiter verfolgt zu werden.

S. R. Paykull: „Ueber Zirconiumverbindungen“ (auch l. c.).

Das Oxydhydrat (bei 100° getrocknet $ZrO(OH)_2$) soll einem Veruche nach in feuchtem Zustande Kohlensäure aus der Luft (?) aufnehmen. Das Sulfat giebt, mit Hydrat behandelt, verschiedene, krystallisirende, basische Salze (wie $3ZrO_2, 4SO_3 + 15aq.$ und $6ZrO_2, 7SO_3 + 19aq.$) bis zur Bildung des Halbsulfates $ZrO_2, SO_3 + xaq.$, das zu einem Gummi eintrocknet. Mit Kaliumsulfat bilden sich nach den Umständen verschiedene basische Doppelsalze; wie $K_2O_2SO_2 + 2(ZrO \cdot O_2SO_2) + 14aq.$ Die Fällung beim Kochen der gemichten Salze (das sog. $\frac{1}{2}$ Sulfat) ist, wie schon Berzelius bemerkte, ein stark basisches Kaliumdoppelsalz. Das neutrale Oxalat liess sich nicht darstellen, wohl aber Doppelsalze davon (1 Mol.) mit Alkali-oxalaten (2 Mol.) mit 4 oder 3 aq.

Die oben erwähnten Untersuchungen finden sich fast ausschliesslich in den Verhandlungen d. Akademie d. Wissensch. Ich lasse zunächst einige Abhandlungen folgen, die sich in der „Gedenkschrift der Physiograph. Ges. in Lund, 1878“ vorfinden, nämlich von P. Claësson und dem Verfasser.

P. Claësson: „Ueber die Sulfate der ein- und mehrwerthigen Alkohole und der Kohlenhydrate“.

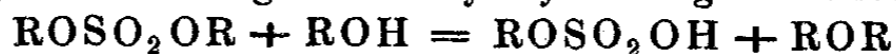
Ich will nicht unterlassen, die Hauptergebnisse dieser werthvollen Untersuchung hier kurz zu erwähnen, obgleich sie schon in vollständigem Auszuge im Journ. f. pr. Chemie, sofern von den einwerthigen Alkoholen die Rede ist, gedruckt vorliegt, während der zweite Theil wohl bald folgen wird. Sie ergänzt in sehr befriedigender Weise unsere bisher in hohem Grade unvollständige Kenntniss von dieser wichtigen Klasse von Alkoholderivaten, und berichtigt die zum Theil sehr irrigen älteren Angaben über die schon als bekannt angesehenen Glieder derselben.

Wir finden also zunächst, dass unter den neutralen Sulfaten bis jetzt eigentlich nur das Methylsulfat wirklich bekannt war, indem die Angaben von Dumas und Peligot darüber sich in Allem bestätigt haben, während jedoch die von ihnen angewandte Darstellungsmethode wenig befriedigt. Am besten wird es erhalten durch Zersetzung (bei $130-140^{\circ}$) der bei Einwirkung von Chlorschwefelsäure

auf Methylalkohol entstehenden, wasserfreien Methylätherschwefelsäure oder des erst bei Aufnahme von Wasser sauer reagirenden Körpers, welcher von Orłowski-Mazurowska, deren Abb. (Ber. VIII) eingehend kritisirt werden, unrichtig als das neutrale Sulfat beschrieben wird. Die Zersetzung geschieht nach der Formel:



Entgegen der Erfahrung Wetherill's, welcher den Aether unrein erhielt, besitzt auch das Aethylsulfat völlig die gewöhnlichen Eigenschaften der neutralen Aether überhaupt, ist also ein Oel von angenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, destillirbar (bei 208°). Zur Darstellung lässt sich hier nicht die Zersetzung der Aethersäure (der neutrale Aether von Mazurowska und Behrend) mit Vortheil anwenden, viel besser die Einwirkung von Alkohol auf den Chlorschwefelsäureäther (nach Müller aus der Säure mit Aethylen, unter gleichzeitiger Entstehung von Aethionsäure, die früher nicht bemerkt wurde, erhalten), indem nach drei verschiedenen Gleichungen nicht nur wie Müller ganz richtig angiebt, Aethyläthersäure und Chloräthyl entstehen, sondern auch neben Salzsäure gewöhnlicher Aethyläther und nur wenn der Alkohol dem Chlorschwefelsäureäther zugetropft wird, das fragliche Sulfat. Besonders interessant ist endlich die Entstehung des Sulfates in leicht greifbarer, wenn auch ziemlich geringer Menge bei der gewöhnlichen Darstellung der Aetherschwefelsäure (mittelst Alkohol und Schwefelsäure), indem 400 g Alkohol, mit Chloroform ausgezogen, dabei bis zu 20 g reines Aethylsulfat ergaben. Der Verfasser knüpft hieran theoretische Bemerkungen in Bezug auf die jetzt allgemein geltende Aethertheorie Williamsen's, die vielleicht insofern zu modificiren wäre, dass es eigentlich durch Dissociation der Aethersäure entstehendes neutrales Sulfat zu sein scheint, wodurch die doppelte Zersetzung unter Bildung von Aethyloxyd ermöglicht wird.



wäre also das dritte Stadium der Reaction.

Durch die Gegenwart von neutralem Sulfat erklären sich ebenfalls die Reactionen, welche Gerhardt und andere zur Annahme einer isomeren Aethylätherschwefelsäure veranlassten. Das sog. schwere Weinöl war hauptsächlich dasselbe Aethylsulfat.

Bei den mehrwerthigen Alkoholen war noch entschiedener die Hauptaufgabe, ihr Verhalten beim Behandeln mit Chlorschwefelsäure zu studiren. Es entstanden regelmässig Aethersäuren, entsprechend der Sättigungscapacität des Alkohols, also resp. Bi-, Tri-, Tetra- und Hexaschwefelsäuren des Glycoles, des Glycerins, des Erythrites und des Mannits. Dulcit giebt die Pentaschwefelsäure des Dulcitans. Die Säuren sind flüssig wie die Glycolschwefelsäure, oder fest und krystallinisch, in Wasser äusserst leicht löslich und dadurch leicht zersetzbar unter schrittweiser Abscheidung von Schwefelsäure. Die Baryt-

salze treten bisweilen, wie bei der Mannitsäure, in zwei Modificationen auf, einer löslichen und einer in Wasser und Säuren ganz unlöslichen.

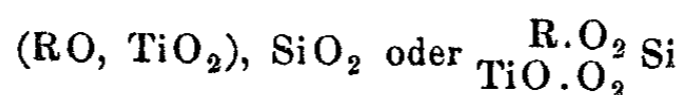
Die Dextrose selbst, sowie sämtliche bei der Invertirung dextrosegebende Kohlenhydrate, wie Dextrin, Stärke, Cellulose, geben eine aus einem Ueberschuss der Chlorschwefelsäure in grossen Prismen krystallisirende Dextroschloridtetraschwefelsäure, $C_4H_5(SO_2OH)_4CHClCHO$ (dem Acetochlorhydros Colley's genau entsprechend), woraus mit Basen unter Austausch von Chlor gegen Hydroxyl Salze der Tetrasäure entstehen. Von Levulose und Galactose können nur die Tetrasäuren, nicht die wahrscheinlich existirenden Isomeren der Chloridsäure erhalten werden. Milchzucker z. B. giebt Krystalle von der gewöhnlichen Chloridtetrasäure, während die Levuloseverbindung in der Lösung bleibt. Dies und ähnliches lässt sich aus dem Drehungsvermögen entscheiden, welche bei den Aetherschwefelsäuren regelmässig (bei der Levulose wie bei der Dextrose) mit etwa derselben Grösse nach Rechts gesteigert wird. Es wurde auch in dieser Weise ausser Zweifel gestellt, dass der Milchzucker wirklich neben Galactose Dextrose giebt, Lichenin nur Dextrose.

C. W. Blomstrand: „Titanate von Småland und Bemerkungen über die Untersuchungsmethoden bei derartigen Mineralien“ (l. c.)

Die fraglichen Mineralien fanden sich in Slättåkra, Kirchspiel Alsheda, neben Orthit in grobkörnigem Granit. Es waren a) ein wegen seines Wassergehaltes eigenthümliches Titaneisen, b) eine besondere Artveränderung des Titanites, die ich nach dem Fundorte als Alshedit bezeichne, und c) ein euxenitähnliches Mineral, so viel ich weiss das erste in Schweden gefundene dieser Art, das sich der Analyse nach am ehesten zum Polykras stellen lässt.

Für die nähere Beschreibung ist hier nicht der Platz. Nur einige Resultate mehr allgemeiner Natur mögen erwähnt werden.

Die Krystallform des Alshedites stimmt sehr nahe mit derjenigen des Titanites, ohne jedoch ganz dieselbe zu sein. Der Zusammensetzung nach hält er ungefähr die Mitte zwischen dem Yttrotitanite und dem Groothite. Es lassen sich, so weit ich sehe, die Beziehungen dieser drei Mineralien sowohl unter sich wie zum Titanite selbst nur in der Weise erklären, dass der Titanit nicht, wie man es gewöhnlich annimmt, die Titansäure als Säure, sondern als Basis enthält. Es wäre also die gemeinschaftliche Formel des Titanites und seiner Abarten:



(Calciumtitanylsilicat statt Calciumsilicotitanat) mit den basischen Radicalen sowohl unter sich wechselnd (wie CaO von 20 bis 31, TiO_2

von 26 bis 41 pCt.), wie gegen R_2O_2 der verschiedenen Sesquioxyde (z. B. Fe_2O_3 von Spuren bis 7, Al_2O_3 von 0 bis 6, Yttrium-Cer-oxyde von 0 bis 8 pCt.) vertretbar.

Dass die Titansäure wie die Zinnsäure unter Umständen auch als Base wirken kann, hat allerdings an sich nichts Befremden-des, wenn wir fortwährend Säure und Base als qualitative und dem-nach auch nur relative Begriffe nehmen. Freilich wird es ganz anders, wenn man nach der jetzt gewöhnlichen Auffassung der Qua-lität der Atome keine Bedeutung zuerkennt, und nur nach der Zahl derselben entscheidet, was Säure ist oder nicht. Nach chemischer Erfahrung verhält sich die Thorerde ausschliesslich als Base; weil aber nicht mehr ThO sondern ThO_2 geschrieben wird, giebt man ihr ohne weiteres den Namen Thorsäure und nimmt sie in den Mi-neralformeln als Vertreter anderer Säuren (z. B. Rammelsberg's Mineralchemie). Ich meinestheils zähle die Thorerde der Euxenit-mineralien zu den Basen, und zwar, wie es scheint, mit gutem Grunde. Es zeigt sich dann, dass auch bei dieser Mineralgruppe (der Niobotitanate) die Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern viel einfacher hervortreten, als es sonst der Fall wird, und nicht nur der Polykras, von dem hier am nächsten die Rede war, sondern auch der Aeschynit wird eine einfache Artveränderung des Euxenites, vorausgesetzt, dass man mit Rammelsberg die neutralen Titanate und Niobate isomorph wirken lässt.

Ein jeder, der sich mit Analysen der Titan führenden Mineralien und zwar vor Allem der Titanoniobate beschäftigt hat, kennt hinrei-reichend die vielerlei Schwierigkeiten, welche damit verbunden sind. Die Erfahrungen, die ich meinerseits bei der fraglichen Untersuchung gewonnen habe, finden sich im zweiten Theile der Abhandlung zu-sammengestellt. Die Einzelheiten übergehend, bemerke ich nur, dass ich, um Kieselsäure und Bleioxyd sicherer, als in Mischungen, wie dies (in den Niobotitanaten sind SiO_2 und PbO gewöhnlich ganz übersehen worden) gewöhnlich geschieht, zu bestimmen, zur Zer-setzung gewöhnlich saures Ammoniumsulfat angewandt habe, dass ich zur Trennung der Titan- und Niobsäure von einander neben den Methoden von Marignac auch die mir seit meiner Arbeit mit den Tantalmetallen wohl bekannte Ueberführung in Chloride versucht habe, dass sich das Uran vortheilhaft durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung bestimmen lässt, und endlich dass ich zur Abscheidung der Thorerde, welche in den Euxeniten überhaupt nie gänzlich zu fehlen scheint, auch eine neue Methode mittelst essigsaurem Natron angewandt und auf ihre Zu-verlässigkeit näher geprüft habe. Ob es wirklich Zirkonerde ist, welche in geringer Menge die Thorerde begleitet, bin ich noch nicht im Stande gewesen sicher zu bestimmen. Um diese und andere Fra-

gen endgültig zu entscheiden, habe ich die Absicht, nicht nur verschiedene Euxenite, sondern auch andere verwandte Mineralien zu untersuchen.

Hieran anschliessend lasse ich fernere Beiträge zur Mineralgeographie Schwedens folgen. Sie finden sich meistens in „Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl.“ mitgetheilt.

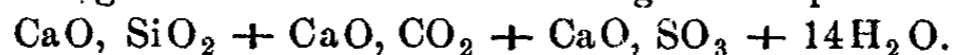
Hjalmar Sjögren: „Ueber Wismuthmineralien von Norbergs Grube in Wermland“, nämlich 1) Gediengen Wismuth, mit Bleiganz und Schwefelkies gemischt; 2) der vor einigen Jahren aufgefundene Bjelkit, für welchen sich die Formel $2\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ ergibt, während die ältere Analyse von Lundström wegen Einmischung von Magnetkies zur Formel $(\text{FeS}, 2\text{PbS})_3, \text{Bi}_2\text{S}_3$ führte, und 3) ein neues Wismuthschwefelsalz, Galenobismuthit, mit der Formel $\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$, derbe, zinnweisse Partien.

Anton Sjögren: „Ueber das Vorkommen des Mangans bei Nordmarks Grube in Wermland“.

Es handelt sich um die höchst interessante, wie es scheint gangförmig auftretende Bildung, welche, durch ihre ganz eigenthümlichen Manganmineralien in so hohem Grade ausgezeichnet, zuerst in Långbans Grube angetroffen, später gegen Erwartung auch in Nordmarks Grube aufgefunden wurde. Es finden sich, mit manganhaltigem Kalkspath als Grundmasse, überhaupt ganz dieselben Mineralien: Manganosit (MnO , vgl. d. Ber. VIII, 130)¹⁾, hier auch in wohl ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen in denselben Formen des regulären Systems, wie der Periklas vom Vesuv, Pyrochroit ($\text{MnO}, \text{H}_2\text{O}$), auch krystallisirt, Hausmannit, Manganspath, Brucit, Schwerspath, neben etwas Hornblende und Granat.

Th. Nordström giebt Analysen von Vanadinit, welcher zum ersten Male in Schweden an Udenäs Braunsteingrube in West-Gothland gefunden wurde und von einem selenhaltigen Mineral von Fahlun (mit 5 pCt. Se). Bekanntlich wurde das Selen im Schwefelsäureschlamm von Fahlun entdeckt. Entschieden Selen führende Mineralien sind äusserst selten gefunden worden.

G. Lindström berichtet „über Thaumazit, ein neues Mineral vom Gebirge Åreskutan in Jemtland“ (Öfvers. af Vet. Akad. Förh.) Es besitzt die ungewöhnliche Zusammensetzung des Tripelsalzes:



¹⁾ Beiläufig mag bemerkt werden, dass wegen eines sinnentstellenden Druckfehlers hier „des Manganoxyds“ statt „der Manganosit“ zu lesen ist. Was dieses Mineral so besonders merkwürdig macht, ist eben das völlige Verbleiben des Metalles auf dem Stadium des Manganosums, was gleichwie z. B. das Auftreten des sonst so seltenen metallischen Bleies, auf ein Entstehen unter Mitwirkung reducirender oder wenigstens unter Abwesenheit oxydirender Mittel zu deuten scheint.

Derselbe Verfasser giebt (l. c.) eine „Analyse der zu Ställdalen den 28. Juni 1876 gefallenen Meteorsteine“. Zusammensetzung nicht ungewöhnlich. Hauptmasse, nach der Analyse zu urtheilen, Olivin und Broncit mit 19.42 pCt. Nickeleisen. Die Analyse trägt alle Kriterien der Schärfe der Bestimmung.

Hieran reiht sich eine Abhandlung von Nordenskiöld (Geol. För-s Förh.) „Ueber die drei Feuermeteore, die in Schweden 1876 und 1877 gesehen wurden“, nämlich das oben erwähnte Ställdaler Meteor, das einzige, nach welchem Steine aufgefunden wurden (insgesamt von 34 kg Gewicht), das sogenannte Wenernmeteor vom 18. März 1877 und das vor anderen prachtvolle Luleåmeteor vom 29. April 1877. Obgleich weniger die eigentliche Chemie berührend, mag die eingehende Untersuchung über diese interessanten Erscheinungen (vom Verfasser auch als Kometoide bezeichnet) hier wenigstens erwähnt werden. Beiläufig bemerke ich nur, dass das mit starkem Donner und grossartigem Lichtphänomen zerspringende Luleåmeteor nach den vielerlei vorliegenden Angaben zu mindestens tausend Meter Durchmesser berechnet wird, aber aller Wahrscheinlichkeit nach nur gasförmige Produkte lieferte.

Von Untersuchungen, die mehr in's Bereich der Gesundheitslehre und der ökonomischen Chemie fallen, sind folgende zu bemerken.

N. P. Hamberg: „Untersuchung des Badschlammes bei Mearstrand“. (Vet. Ak^s. Handl.)

Die ausführlich erörterten Einzelheiten der sorgfältig ausgeführten Analyse, sowie auch die Ergebnisse derselben, muss ich hier übergehen.

A. Almén: „Ueber die Eisenwasser von Carlstad“. (Upsala Läkareförenings Förh.)

Diese wegen ihres Reichthums an Eisen bemerkenswerthen Wasser wurden im Jahre 1875 zufällig bei Bohrung nach Wasser für Haushaltszwecke entdeckt (dicht bei der Stadt Carlstad am Ausflusse des Klaraflusses in den Wenernsee). Tiefe des Bohrloches 20—22 Fuss, Höhe des Wasserstandes etwa dem Flusse entsprechend, Zufluss reichlich. Von den so hergestellten Quellen wurde das Wasser analysirt und bei beiden der Eisengehalt wenig verschieden gefunden: auf 10,000 Theile bei jenem 0.593, bei diesem 0.669 Fe CO_3 , neben sonst gewöhnlichen Stoffen, auf resp. 1.348 und 1.653 feste Bestandtheile. Wie bedeutend dieser Eisengehalt ist, und zwar vor Allem bei der grossen Reinheit im Uebrigen, zeigt am deutlichsten die vom Verfasser mitgetheilte vergleichende Uebersicht der bekannteren Sauerbrunnen, sowohl in Bezug auf den Eisencarbonatgehalt im Ganzen wie in Procenten der festen Bestandtheile berechnet. Während also die Carlstadquelle No. 1. 0.593 auf 10,000 Thl. Wasser und 44 pCt. der festen Theile überhaupt, No. 2. 0.669 und 40.5 pCt. Eisencarbonat ent-

hält, sind die entsprechenden Zahlen z. B. für Medevi 0.18 und 11.5, für Porla 0.47 und 19.0, für Kissingen 0.318 und 0.4, für Pymont 0.559 und 2.4 u. s. w. Nur Spaa mit 1.424 und 33.8 hat den absoluten Eisengehalt höher, aber bei geringerer Reinheit im Uebrigen. Von den schwedischen Eisenwassern, die sonst bei Weitem übertroffen werden, ist das berühmte von Ronneby nicht in Rechnung gezogen, weil es, Sulfat statt Carbonat führend, ganz anderer Art ist. Wollte man hier das Eisen als Carbonat berechnen, so würde sich der Gehalt davon sogar bis zu 30mal höher als im Wasser von Carlstad ergeben.

Derselbe: „Analyse des Fleisches einiger Fische“.

In Acta Soc. Upsal. bei Gelegenheit der Jubelfeier in deutscher Sprache gedruckt und also schon ziemlich lange dem deutschen Publikum zugänglich, mag doch diese verdienstvolle Abhandlung hier wenigstens nicht ganz unerwähnt bleiben. Die mitgetheilten Analysen des Fleisches verschiedener Fische, sowohl in frischem Zustande (Aal, Makrel, Lachs, Strömling, Scholle, Barsch, Dorsch, Hecht), wie gesalzen (Hering, Makrel, Lachs, Kabeljau, Strömling) und getrocknet (Stockfisch, Leng, Fischmehl) können allerdings viel mehr als die vordem ausgeführten (von Payen, Letheby u. A.) gerechten Anspruch auf Zuverlässigkeit machen. Die angewandten Methoden sind eigentlich nicht neu, aber sorgfältig auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Bei einer vorläufigen Analyse des Rindfleisches wird z. B. der gewöhnlich angewandte Factor von etwa 6.5, womit zur Auffindung des Proteingehaltes die Stickstoffmenge multiplicirt werden soll, in Bezug auf sonstige stickstoffhaltige Körper zu 5.34 corrigirt, während doch neben Wasser, Fett, Salzen und Extractivstoffen immer auch lösliches Albumin, unlösliche Proteinstoffe und Leimbildner direct bestimmt werden. Eine eingehende Discussion der analytischen Resultate erleichtert endlich die praktische Verwerthung derselben und lehrt uns z. B., dass bei hier gewöhnlichen Preisen nach demselben Nahrungswerthe gerechnet Kabeljau für $\frac{1}{3}$, Stockfisch für weniger als $\frac{1}{10}$ dessen, was Rindfleisch kostet, zu haben sei, während frischer Hecht dagegen die Hälfte theurer ist.

C. N. Pahl: „Ueber den Nahrungswerth der essbaren Pilze“. (Diss. Stockholm 1878.)

Die Untersuchung wurde nach der in ähnlichen Fällen gewöhnlichen Methode ausgeführt, z. B. die Menge der Proteinstoffe aus dem Stickstoffgehalt mittelst des Factors 6.25 hergeleitet. In einer tabellarischen Uebersicht werden sämmtliche, bis jetzt zu demselben Zwecke ausgeführte Analysen, oder neben etwa 20 des Verfassers selbst, diejenigen von Siegel, Kohlrusch, v. Löseke, Döpping u. s. w., zusammengestellt. Bei dem in Schweden überhaupt viel geringeren Vertrauen zur Essbarkeit der fraglichen Gewächse als in den meisten anderen Ländern wäre allerdings eine Steigerung desselben zu wünschen.

Von Werner Cronquist, Handelschemiker in Stockholm, liegen verschiedene technisch-analytische Arbeiten vor. Besonders nennenswerth sind die umfassenden Untersuchungen „über die feuerfesten Rohstoffe in der Kohlenformation Schonens“ und „über die Brenntorfmooreschwedens“ (besonders publicirt als „Bericht über die Wirksamkeit des chemisch-technischen Bureau“). Sie berühren beide für die Oekonomie unseres Landes wichtige Fragen. Die zum Theil in hohem Grade feuerfesten Thone, welche die Kohlenflötze Schonens begleiten, tragen wesentlich dazu bei, die Ausnutzung derselben vortheilhaft zu machen, und andererseits wird es bei dem äusserst schlechten Haushalten mit dem Waldbestande mit jedem Tage nöthiger, die bisher wenig benutzten Torfmooreschwedens für verschiedene Zwecke zu Brennmaterial zu verwerthen. Von beiderlei Rohstoffen werden zahlreiche Analysen mitgetheilt und mit den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen im Auslande vergleichende Zusammenstellungen gemacht.

In den letzten Jahren ist bei uns viel Wesens von der Schädlichkeit der Verunreinigungen des gewöhnlichen, mit Kohle gereinigten Branntweins gemacht worden, theils aus sanitären Rücksichten, aber wohl vor Allem, um der ausschliesslichen Verwendung des nach neueren Destillationsmethoden fabrikmässig gereinigten Spiritus Eingang zu bereiten. Analysen, von Cronquist und Anderen ausgeführt, haben die angebliche Unmenge von Verunreinigungen auf ihr wahres Maass reducirt, 0.4—0.6 pCt. statt der wiederholt angegebenen 6 bis 8 pCt. Andererseits ist Hr. St. Stenberg durch Experimente mit Kaninchen („Beiträge zur Frage über den Einfluss der Verunreinigungen des Branntweins auf die physiologischen Wirkungen desselben“; Nordiskt, Medic. Archiv) zu dem Schluss gekommen, dass der schädliche Einfluss der gewöhnlichen Verunreinigungen (Fuselöle) bei Weitem nicht so gross ist, wie es in letzter Zeit aus den Untersuchungen von Dujardin-Beaumont und Audigés hervorgehen sollte. Sei dem aber wie ihm wolle, es ist immer das Gute gewonnen, dass man grössere Aufmerksamkeit auf die Zubereitung der spirituellen Getränke mit Zugutemachung der verschiedenen gewonnenen, rationelleren Arbeitsmethoden verwendet. — Uebrigens giebt Cronquist, theils in „Teknisk Tidsskrift“, theils in dem besonders ausgegebenen Aufsätze „über die Branntweinbereitung in Schweden“, eine vollständige Auseinandersetzung seiner Methode, den Gehalt an Verunreinigungen des Branntweins zu bestimmen, welche hauptsächlich eine colorimetrische, auf der Färbung durch Schwefelsäure nach Normalmischungen begründete ist. Auch die von Stenberg und Cronander angewandten Analysirungsmethoden fassen auf denselben Principien.

Indem ich jetzt zu den noch nicht in diesen Berichten besprochenen chemischen Leistungen in Dänemark und Norwegen übergehe, kann ich allerdings bei Weitem weniger auf Vollständigkeit der Angaben Anspruch machen.

In den Festschriften zur neulich abgehaltenen 400jährigen Jubelfeier der Kopenhagener Universität finden sich auch zwei in ihrer Art sehr bemerkenswerthe chemische Abhandlungen, nämlich von

Julius Thomsen: „Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs“, und S. M. Jörgensen: „Ueber eine neue Classe von Chromammoniakverbindungen“.

Wie schon aus der Ueberschrift erhellt, gehört die Abhandlung Thomsens zu der schon sehr bedeutenden Reihe von thermochemischen Untersuchungen, womit dieser hervorragende Chemiker seit längerer Zeit die chemische Literatur bereichert hat. Ich kann es um so mehr bei der blossen Erwähnung dieser Arbeit hier bewenden lassen, weil ohne Frage der Verfasser selbst über die Ergebnisse derselben Mittheilung macht, insofern das schon früher über denselben Gegenstand Mitgetheilte (Diese Berichte V, 181, VII, 379) dadurch ergänzt und zum Abschluss gebracht wird.

Durch die Arbeit Jörgensens über die Chromammoniake werden nicht nur unsere bisher sehr unvollständigen Kenntnisse über die Ammoniakverbindungen des Chroms wesentlich erweitert; sie gewinnt auch deshalb ein erhöhtes Interesse, weil der Verfasser dadurch seine oben beiläufig erwähnten, schönen Untersuchungen über die eigenthümlichen Isomeren bei den Purpureo- und Roseokobaltiake, so zu sagen auf fremdem Gebiete ergänzt und auf's Neue beleuchtet. Die fraglichen Chromverbindungen sind nämlich in Allem gewissermaassen nur eine neue Auflage der genannten Kobaltverbindungen (Früher waren bekanntlich die Verbindungen des Chroms mit 10NH_3 fast ganz unbekannt.) Was sich für diese in irgend einer Weise chemisch oder physikalisch besonders gezeigt hat, findet sich fast ohne Ausnahme auch bei jenen wieder.

Ogleich die Abhandlung wohl bald im Journal für praktische Chemie erscheinen wird, kann ich doch nicht umbin, in grösster Kürze die Hauptmomente anzuführen.

Bekanntlich hat vor Allem die Schwierigkeit der Darstellung in grösserer Menge bisher das erschöpfende Studium der Chromammoniake verhindert. Bei den Kobaltverbindungen geht man immer von den Oxydulen aus, was vielleicht auch bei den zu suchenden Chromverbindungen am besten wäre. Dieser glückliche Gedanke bewährte sich vollständig, und die Methode war gegeben: Einfaches Lösen des weissen Chromchlorürs in salmiakhaltigem Ammoniak, Oxydiren an der Luft und Kochen mit Salzsäure, wobei Chloropurpureochlorid in reichlicher Menge ausfällt (aus 50 g Chromchlorid bis zu 35 g Pa:purpleosalz), während als Nebenprodukt gelbes Luteosalz entsteht. Aber auch in anderer Weise lässt sich das Purpureochlorid, von dem zunächst die Rede ist, mit leichter Mühe erhalten, nämlich mit dem

violetten Ammoniumchromchlorid (Berz. Lehrb.) als Ausgangspunkt. Nur bildet sich dabei in grösster Menge das früher bekannte sog. Tetramminchlorid, dessen vollständige Abscheidung Schwierigkeiten bietet, die jedoch überwunden wurden. Nach sehr eingehender Beschreibung des Chlorochlorides mit genauen Angaben der verschiedenen Reactionen werden andere daraus abgeleitete Chloropurpureverbindungen, wie das Bromid, Chloroplatinat, Fluosilicat, ein eigenthümliches Pentasulfid u. s. w. in Erwähnung gebracht. Wie schon bemerkt, ist die Uebereinstimmung mit den entsprechenden Kobaltverbindungen immer zur Hand.

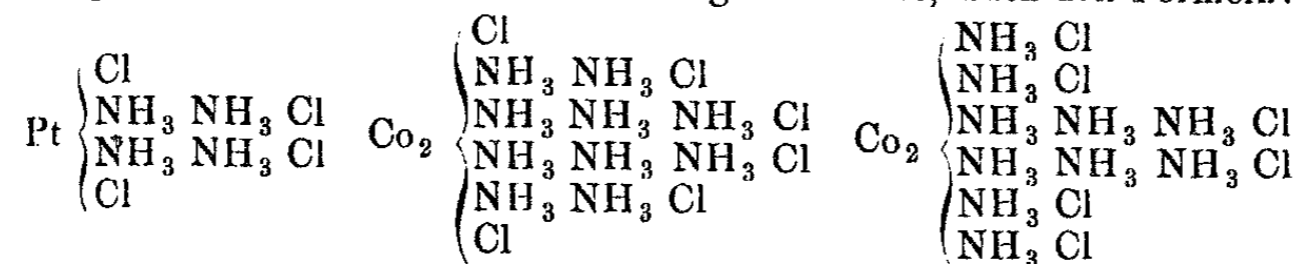
Die Existenz der Roseo- neben den Purpureosalzen wird übrigens ausser Zweifel gestellt. Ihre leichte Entstehung aus einander wird eingehend erörtert (diese mit starker Salzsäure, jene in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung) und genaue Trennungsmethoden festgestellt (aus gemischter Lösung, sei es von Kobalt- oder Chromsalzen, fällt z. B. Platinchlorid Purpureochloroplatinat $\text{Cl}_2 \cdot \text{M}_2 \cdot 10 \text{NH}_3 (\text{PtCl}_6)_2$, danach Magnesiumsulfat den Roseogehalt als Sulfatochloroplatinat $\text{Cl}_2 \cdot \text{M}_2 \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot (\text{SO}_4)_2 \text{PtCl}_6$). Die nähere Beschreibung wird fernerhin folgen.

Der Verfasser möge es nicht übel nehmen, wenn ich hierzu ganz beiläufig eine Bemerkung hinzufüge.

Die erst durch Jörgensen's Untersuchungen experimentel vollständig klar gelegten Isomerien der Roseo- und Purpureverbindungen mit 10NH_3 , sonst allerdings theoretisch schwierig zu erklären, scheinen mir in auffallender Weise mit meiner zuerst in der „Chemie der Jetztzeit“ 1869 (auch z. B. Diese Berichte II, 202, IV, 639) ausgesprochenen Auffassung der Metallammoniake überein zu stimmen. Wie es im Chloride von Gros' Basis die verschiedene Bindung der Chloratome am Ammoniumstickstoff oder an dem Metall selbst sein muss, worauf ihre so entschieden ausgesprochene verschiedene Wirkungsart beruht, so muss es auch hier in den Purpureosalzen in ähnlicher Weise der Fall sein. Wie das Platinsalz ein normales Diammin¹⁾ des vierwerthi-

¹⁾ Ich schrieb so (Diammin u. s. w.) ganz der älteren Benennungsweise entsprechend, weil ich nicht unnöthigerweise davon abweichen wollte, und indem ich durch das doppelte m (aus Ammoniak) den Unterschied von den organischen Aminen (aus Amid), die damit nichts zu thun haben, hinreichend angedeutet fand. Jörgensen schreibt vollständig Diammonium etc., was sich natürlich auch sagen lässt. Nur könnte es vielleicht so missgedeutet werden, als beträfen die Zahlwörter im eigentlichen Sinne des Wortes NH_4 und nicht NH_3 oder das daraus neuentstandene Ammoniumglied. Doch an Worten liegt nicht viel, in Gedanken stimmen wir ganz überein. — Beiläufig gesagt kennen wir jetzt organische Basen mit gegenseitiger Stickstoffbindung in den interessanten Hydrazinen von Fischer. Sie sind jedoch insofern ganz anderer Art, als darin der dreiwertige Stickstoff die Bindung vermittelt. Will man immer noch die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs leugnen, so wird allerdings die Frage über die Metallamine äusserst einfach. Von rationellen Formeln oder von Erklärungen der schönen Isomerien ist dann gar keine Rede.

gen, wären die Purpureverbindungen Ditriammine, die Rosekörper Monotriammine (noch vollständiger Bimonotriammine, vergl. Anmerkung 1 auf Seite 1713 des sechswerthigen Metalles, nach den Formeln:



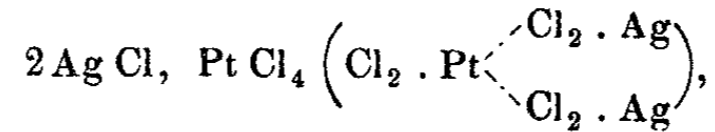
Bei Ueberführung des einen in das andere würde sich also das eine Stickstoffatom verschieben. Die Tetrammine (natürlich jetzt, wenn wir nicht mehr nach Aequivalenten zählen, richtiger Octamine) müssten, da sie derselben Auffassung nach ebenfalls Monotriammine sind, in ähnlicher Weise zwei Chloratome fester gebunden („im Radicale“) enthalten. Es wären die Purpurekörper der Octoreihe, aber ohne die entsprechenden Isomeren der Roseoreihe, augenscheinlich vorausgesetzt, wie ich es im Vergleich mit den Cyan- und Nitrosylverbindungen gethan habe, dass nur zwei Angriffspunkte des sechswerthigen Cobalticums u. s. w., diese aber, wie es scheint, in jedem Falle, die schon für das zweiwerthige Metall so eigenthümlich auszeichnende dreifache Stickstoffbindung veranlassen ¹⁾).

Ich will hierbei auch an eine etwas ältere Untersuchung Jörgensen's erinnern, die, obgleich als sog. „kleinere Mittheilung“ dem Journ. f. pr. Chem. (1877) einverleibt, doch kaum weniger von der experimentellen Geschicklichkeit des Verfassers zeugt, nämlich „über das Verhalten des Platinchlorids zum Silbersalz“. Indem die allerdings scheinbar so einfache aber doch erfahrungsgemäss so schwierige Aufgabe in elegantester Weise und wie es scheinen muss

¹⁾ In der mir seiner Zeit zufälligerweise fast unbekannt gebliebenen grösseren Abhandlung Cleve's über die Chromammoniake (Vet. Ak. Handl. 1865, die erste in Öfvers. 1861) finde ich das Tetrammin viel vollständiger untersucht, als ich mir vorgestellt hatte. Meine Annahme wird allerdings vollkommen dadurch bestätigt. Sämmtliche Salze (verschiedene Derivate des Chlorides und Bromides) sind scharf ausgeprägte Purpureosalze, von der Roseform keine Andeutung. — Als Zersetzungsprodukt wird auch ein Salz des Triammines beschrieben. Dieses mitgerechnet, wären also schon jetzt die Chromammoniake ganz besonders vollständig repräsentirt, so durch Hexa-, Octo-, Dekka- und Dodekammine. Weniger als sechs wäre nach obiger Annahme nicht wahrscheinlich, das allerdings danach Mögliche mit 14 NH₃ vielleicht kaum zu erwarten. Der dritte Angriffspunkt scheint (wie im Roseo- und Luteoammine und in den letzterem entsprechenden Doppelcyaniden und -nitriten) nur einfache Stickstoffbindung zu gestatten.

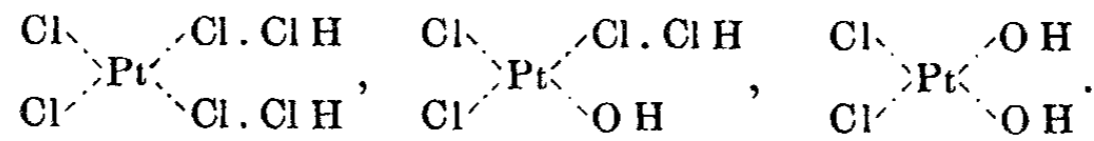
Setzt man das Metall einfach dreiwertig (CrCl₃), so wären die Aequivalentnamen wieder da, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexammin. 3 und 6 wären dann die bis jetzt bekannten Grenzen. Die rationellen Namen, die vielleicht jedoch nie in Anwendung kommen, wie Triammin, Monotriammin, Bimonotriammin, Ditriammin, Monoditriammin, passen natürlich in beiden Fällen in gleicher Weise.

entscheidend gelöst wird, lernen wir im Silberplatinchlorüre, Co-maille's Ag Cl , Pt Cl_2 , das normale Silberplatinchlorid,



in dem daraus durch Erhitzen der Flüssigkeit entstehenden Norton-schen Platinchlorid, $\text{PtCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, eine Oxychlorsäure, $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl}_2 \text{H} \\ \searrow \text{O H} \end{array}$,

und endlich als Zersetzungsprodukt daraus das Hydroxylchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{O H})_2$, kennen, oder nebeneinander die drei Chlorplatinhydrate:



Meine Auffassung der Chlorosäuren und ihrer Salze (der Chloriddoppelsalze), als in ganz derselben Weise gebaut wie die Metalldiammine (Dicyane und Dinitrosyle), gewinnt hierdurch eine besondere Stütze. Es sind immer, wie ich schon früher bemerkt habe, die Angriffspunkte des zweiwerthigen Platins, welche nach aussen chemisch zur Bildung von Chlorosäuren wie von Stickstoffbasen und -säuren Veranlassung geben.

Von Haldor Topsøe liegen (D. Vidensk. Selsk. Forh.) Krystallographische Untersuchungen vor über eine Reihe von Doppelplatonitriten, nämlich der schon hier erwähnten, von L. F. Nilsson dargestellten Doppelsalze. Es ist ein weiterer Beitrag zu der verdienstvollen Reihe von Untersuchungen, womit dieser Verfasser die in unseren Tagen immer wichtigere chemische Krystallographie bereichert. Für Auszüge eignet sich die Abhandlung nicht.

Von Th. Hjortdahl finden sich in „Forhandl. i Vidensk. Selsk. i Christiania“ folgende Aufsätze, enthaltend krystallographische und optische Untersuchungen über: 1) einige Salze von Piperidinbasen, 2) Blei- und Quecksilberbromid, 3) über selensaures und schwefelsaures Chinin.

Von Piperidin werden in fraglicher Hinsicht untersucht: das salzsaure Salz und dessen Doppelsalze mit Gold-, Platin- und Zinnchlorid, und von Methylpiperidin das einfache salzsaure Salz und das Chlor-goldsalz, beide geometrisch und optisch isomorph mit den entsprechenden vom Piperidin. — Die beiden Metallbromide wurden zur krystallographischen Bestimmung schön krystallisirt erhalten bei Einwirkung von Brom auf das mit starkem Alkohol versetzte Metall und langsamer Verdampfung der so erhaltenen Lösung. — Das saure Selenat von Chinin wurde neu dargestellt und analysirt. Wegen der zum Theil recht bedeutenden Abweichung in krystallographischer Hinsicht von den von Hahn gemachten Angaben über das saure Chininsulfat

wurde auch dieses von neuem untersucht, und das für das Selenat gefundene Axenverhältniss $a : b : c = 0.9804 : 1 : 0.3110$ fast ganz genau auch hier wiedergefunden. In optischer Hinsicht ist der Unterschied grösser.

Derselbe Verfasser liefert auch (Nyt Magazin for Naturvidenskab) Analysen von Bergarten norwegischer Fundorte, Anorthitolivinstein von Gron, Saussuritgabbro von verschiedenen Localitäten, Hypersthenfels von Ramsås und Silurkalkstein von Mjøndalen.

W. C. Brögger's schöne Untersuchungen über norwegische Mineralien, wie über das Krystallsystem des Mosandrites und Astrophyllites und über Thomsonit von Loven, finden sich schon in der „Zeitschrift für Krystallographie“, weshalb ich mich hier um so eher mit der blossen Erwähnung begnüge.

Es erübrigt endlich noch, eine Entdeckung zu erwähnen, die, wenn sie auch noch nicht ganz klar liegt, aus natürlichen Gründen ein ausnehmend grosses Interesse bieten muss. „Norske Videnskab. Selskabs Förhandl.“ enthalten nämlich in dem während dieses Sommers erschienenen Heft eine Abhandlung von

Tellef Dahll: „Ueber Norwegium, ein neues schweres Metall“.

Es handelt sich also um ein neuentdecktes Element, und zwar aus einer Gruppe, in der Entdeckungen, wie die fragliche allerdings in unseren Tagen kaum zu erwarten waren.

Theils aus der oben genannten, gedruckten Abhandlung, theils aus später persönlich vom Verfasser erhaltenen, brieflichen Nachrichten in Bezug auf denselben Gegenstand, theile ich in Kurzem Folgendes mit.

Auf einer kleinen Insel, Oterö, in der Nähe von Kragerö, woselbst Hr. Dahll als Bergmeister wohnt, wurde am Ende des vorigen Jahres ein Kalkspathgang mit kleinen Mengen von Kupfernickel und Nickelglanz aufgefunden. Bei der Analyse des Nickelglanzes ergab sich neben Nickel, Kobalt, Eisen, Arsenik und Schwefel in der Schwefelwasserstofffällung nach Ausziehen des Arsens mit Schwefelammonium die schwarze Schwefelverbindung des neuen Metalles. Es wurde nun die ganze, bei der Sprengung gewonnene Erzmengung (10 Kilo) in Flammenöfen gut geröstet, dann in Säure gelöst und das aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff Gefällte getrocknet und wiederum geröstet. Das so dargestellte Oxyd liess sich leicht zu Metall reduciren.

Das in dieser Weise zunächst erhaltene Metall zeigte sich bei genauerer Prüfung mit Kupfer verunreinigt, so wie auch gewisse, zuerst wahrgenommene Farbenreactionen (wie grüne Fällung mit Kali u. s. w.) dadurch veranlasst waren. Zur vollständigen Entfernung des Kupfers wurde die schwach saure Salzsäurelösung mit Wasser in grosser Menge versetzt. Das Metall fällt als Oxychlorid, während Kupfer in Lösung bleibt.

Wie in der soeben erwähnten Reaction, so zeigte das Metall überhaupt, wie ich nicht umhin kann, besonders zu bemerken, eine auffallend grosse Aehnlichkeit mit Wismuth. Das wenn auch nicht in ganz reinem Zustande untersuchte, specifische Gewicht des Metalles wurde zu 9.441, das Atomgewicht (aus dem Sauerstoffgehalte des freilich auch nicht völlig reinen Oxydes berechnet) zu 145.952 nach RO oder 218.928 nach R_2O_3 , endlich der Schmelzpunkt des gereinigten Metalles zu etwa 254° bestimmt, während bekanntlich für Wismuth die entsprechenden Zahlen 9.8, 210 und 264° sind. Die Oxyde beider Metalle sind schmelzbar und geben vor dem Löthrohre auf Porcellan einen metallischen Anflug. Mit den Lösungen von beiden giebt Jodkalium einerlei Reactionen u. s. w. Was jedoch dessenungeachtet sehr für eine wirkliche Verschiedenheit zu sprechen scheint, ist die Löslichkeit des Oxydhydrates theils in kaustischem Kali, theils in Ammonium- und Natriumcarbonat in grossem Ueberschuss beim Kochen, während Wismuthoxyd sich darin wenig oder nicht löst. Besonders deutlich tritt der Unterschied bei den Carbonaten hervor.

Wenn sich diese Unterschiede völlig bewähren, so wird die weitere chemische Untersuchung gar keine Schwierigkeiten bieten. Uebrigens wird wohl die in nahe Aussicht gestellte, spectralanalytische Prüfung von besonders kompetenter Hand die Frage über die Selbstständigkeit des Metalles bald zur endgültigen Entscheidung bringen.

Schliesslich mag bemerkt werden, dass sich das Metall auch in einigen anderen Nickelglanzen hat nachweisen lassen.

440. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Henry Brunner in Appleton Widnes. Neuerungen in der Fabrikation von Alkali. (Engl. P. No. 3166, v. 10. August 1878.) Der Erfinder will die Bildung von Cyaniden praktisch ganz und gar vermeiden und die Menge Kohle sehr verringern, indem er zunächst das Gemisch von Sulfat und Kalk bis zum Schmelzpunkt des ersteren erhitzt und dann Kohle hinzufügt. Da aber das Erhitzen bis zum Schmelzen des Sulfats bei Abwesenheit von Kohle sehr viel Zeit verlangt, so setzt er einen Theil der Kohle (25—75 pCt.) dem Gemisch von vornherein zu und fügt den Rest am Schluss der Schmelzoperation hinzu.

Aug. Behne in Harburg. Siedepfanne in Combination mit Trocken- und mechanischen Austragevorrichtungen bei der Salzbereitung. (D. P. No. 6046, vom 3. December 1878.) Die Soole, die in zwei Störpfannen zur Sogung vorbereitet wird, gelangt aus diesen abwechselnd in die Siedepfanne. Hängearme, die sich mit angemessener Geschwindigkeit bewegen, krücken das Salz aus und

schaffen es auf die Ableckbühnen, welche Verlängerungen der Siedepfannenwände sind. Neu ausgekrücktes Salz drängt das hier lagernde allmählig in die Trockenmulden, welche mit den abziehenden Gasen der Siedepfanne geheizt werden, und in welchen das Salz mechanisch weiter geschafft wird.

Charles de la Roche in Paris. Verfahren zur Beseitigung des kohlensauren Kalkes aus Phosphorit durch Brennen desselben in einem Schachtofen unter Zuleitung von Wasserdampf und Extraction des Aetzkalkes durch verdünnte Säuren nebst Apparat zum Brennen des Phosphorits. (D. P. No. 6615, v. 19. Januar 1879.)

Die Trennung der kohlensauren Erden, mit welchen die natürlichen Phosphate oft aufs innigste vermischt sind, hat bis jetzt durch mechanische Mittel nicht gelingen wollen und die Auflösung der Carbonate und Phosphate und Wiederausfällung der letztern verursacht grosse Kosten ohne ein reines Präparat zu liefern.

Das vom Erfinder angewendete Verfahren besteht in der Trennung des kohlensauren Kalkes von der Masse, ohne dass dadurch der phosphorsaure Kalk angegriffen wird. Wird ein natürliches Phosphat, welches 35 bis 40 pCt. phosphorsauren Kalk und 34 bis 38 pCt. kohlensauren Kalk enthält, in Gegenwart von Wasserdampf auf eine hohe Temperatur gebracht, so erhält man ein Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Aetzkalk.

Mittelst Salzsäure oder mit Wasser verdünnten Holzessigs lässt sich der Kalk aus dem Gemisch ausziehen. Das Chlorcalcium oder der holzessigsäure Kalk, welcher mit dem unlöslichen Phosphat einen Brei bildet, wird durch mehrmaliges Waschen fortgeschafft.

Das durch diese Behandlung erhaltene Phosphat ist ausschliesslich aus einem Gemisch von phosphorsaurem Kalk, Thon und kiesel-säurehaltigen Beimengungen zusammengesetzt. Dieses Phosphat kann unmittelbar ohne vorausgegangene Trocknung zur Fabrikation von Superphosphat mit Kammereschwefelsäure von 53° dienen. Unter diesen Umständen erleidet man keinen Verlust an Schwefelsäure, da mit dem phosphorsauren Kalk nicht gleichzeitig auch kohlensaurer Kalk angegriffen zu werden braucht.

Aus einem Kalkphosphat, welches 34 pCt. kohlensauren Kalk und 36 pCt. phosphorsauren Kalk enthält, wird ein Phosphat erhalten, welches nach dem Trocknen 75 pCt. phosphorsauren Kalk enthält.

Der Erfinder benutzt zur Calcination einen Schachtofen, in den das Phosphat von oben eingeschüttet wird. In einen den Schacht umgebenden Mantel tritt die von einer Rostfeuerung kommende Flamme. In den unteren Theil des Schachtes ragt ein verticales Rohr, welches mit einem Wasserbehälter communicirt und in dem das Wasser zum Sieden gebracht wird. Eine Thonkappe schützt die Mündung des Rohres vor dem Verstopfwerden durch das Mineral.

Will. Thorn in Montpellier. Verfahren zur Verbleiung von Eisen- und Kupferblechen. (D. P. No. 5966 v. 13. October 1878.) Die Metalle werden zunächst verzinnt, dann bis zum Schmelzen der Zinnschicht erhitzt, und darauf wird die erforderliche Menge Blei darauf gegossen. Letzteres wird durch die Bleizinnlegirung sehr fest gehalten.

George Bower und Ant. Spencer Bower in St. Neots. Neuerungen in der Behandlung von Gegenständen aus Eisen und Stahl, um dieselben vor dem Verrosten zu schützen. (Engl. P. No. 1280 vom 1. April 1878; D. P. No. 5339 vom 8. October 1878.) Die Gegenstände werden mit einer Schicht magnetischen Oxyds überzogen. Dies geschieht in der Weise, dass dieselben in einem Behälter bei hoher Temperatur der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt werden. Dabei wird diese zu Kohlenoxyd reducirt. Am einfachsten leitet man Kohlenoxyd aus der Feuerung in den Behälter, das hier unter Zutritt von Luft verbrannt wird. Oder es wird zunächst durch überschüssige Luft eine Schicht Sesquioxid erzeugt, welche dann durch Einleiten luftfreien Kohlenoxyds zu magnetischem Oxyd reducirt wird.

S. Gilchrist Thomas in Battersea. Benutzung von Wasserglas bei Herstellung von Ofenfuttern. (D. P. No. 6080 v. 26. März 1878; vgl. D. P. No. 5869 auf S. 1026.) Es werden aus möglichst reinem, gepulverten Kalk mit 5 bis 15 pCt. Wasserglas von 1.5 Vol. Gew. Ziegel hergestellt. Der Kalk kann durch Dolomit, Magnesia, Magnesit oder Witherit ersetzt werden. Namentlich wird eine Mischung von 80 bis 85 Th. Kalk mit 5 Th. Natriumwasserglas und 10 Th. Thon oder Hohofenschlacke empfohlen.

John Cowdery Martin in Richmond. Trocknen von Bleiweiss. (Engl. P. No. 2998, vom 29. Juli 1878.) Das Bleiweiss wird auf sich bewegenden, absorbirenden Tüchern ohne Ende ausgebreitet und mit einem zweiten Tuch ohne Ende bedeckt, so dass das eine zwischen und über, das andere zwischen und unter einer Doppelreihe von mit Dampf geheizten Cylindern sich bewegt, welche ebenfalls mit Tuch bedeckt sind. Nachdem das Bleiweiss dieses endlose Tuch passirt hat, wird seine Trocknung vollendet, indem es in einen durch Dampf erhitzten Behälter mit doppelten Wänden gelangt, dessen Querschnitt U-förmig ist. In diesem Behälter revolvirt ein ebenfalls dampferhitzter Cylinder, auf dessen Oberfläche spiralförmig Vorsprünge angebracht sind, welche das Material herumführen und der Länge nach weiter treiben.

Carl Kurtz in Köln. Verfahren und Apparate zur Nitrirung von Glycerin bei continüirlicher Ableitung des entstandenen Nitroglycerins aus dem Mischgefässe und unter Anwendung comprimirtter Luft zum Mischen und Kühlen. (D. P. No. 6208, vom 24. December 1878. Das Glycerin wird durch eine Brause fein zertheilt unten in

den Behälter eingeführt, welcher das Säuregemisch enthält. Ein ebenfalls in feinen Strahlen unten eingeführter Strom comprimierter Luft bringt eine energische Mischung hervor. Das oben schwimmende Nitroglycerin fließt durch eine seitliche Oeffnung in dem hier verengten Behälter in dem Maasse ab, als unten frisches Glycerin eintritt. Dasselbe gelangt in mehrere Wasserbehälter, wo es wiederum unter Mitwirkung von unter Druck eintretender Luft gewaschen wird. Das zu Boden sinkende Nitroglycerin wird continuirlich abgeführt. Die Apparate sind von Erdwällen umgeben. Die Ausdehnung der Apparate, sowie der Umstand, dass immer nur kleine Mengen Nitroglycerin in denselben enthalten sind, verringern die Explosionsgefahr erheblich.

Elisée Cotte. Darstellung von Explosivstoffen. (Engl. P. No. 3119, v. 7. Aug. 1878.) Der Rohstoff für diese Explosivkörper ist Getreidestroh. Dasselbe wird zunächst durch Kochen mit Sodalösung desintegriert und entfettet. Die Faser wird dann zerkleinert und gewaschen. Mittelt einer Papiermaschine werden Blätter geformt, die in kleine Stücke von 3 qmm zerschnitten werden. Diese werden der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgesetzt. Die so hergestellte Nitrocellulose soll sehr dauerhaft sein, was der Erfinder der Gegenwart von Kieselsäure in dem Stroh zuschreibt. Die Nitrocellulosestückchen werden dann in eine Lösung von Salpeter gebracht, welche Dextrin und Holzkohle enthält. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse lassen sich verschiedene Sorten Spreng- und Jagdpulver erzeugen. Wird die feuchte Nitrocellulose unter Zusatz von 2 pCt. Soda zermahlen und dann mit Nitroglycerin gemischt, so wird ein äusserst energisches Sprengmittel gebildet. Die Mischung mit 50 pCt. Nitroglycerin nennt der Erfinder „Palein“. Dieselbe soll vor Schiessbaumwolle und Dynamit den Vorzug grösserer Stabilität und weit höherer Billigkeit voraus haben.

Hoyer u. Stadelmann in Dresden. Carbonisationsapparat für Leuchtgas. (D. P. No. 4723, v. 2. Aug. 1878.) Drei über einanderstehende cylinderförmige Kammern sind zur Hälfte mit Benzin gefüllt. Dieses kommt aus einem darüber befindlichen Reservoir in die oberste Kammer, gelangt durch eine Ueberlaufröhre in die mittlere und ebenso in die unterste. Hier ruht ein Schwimmer auf dem Benzin, dessen Stange, innerhalb eines Cylinders durch die drei Kammern geführt, durch Hebelübertragung auf ein Ventil wirkt, welches den Zufluss aus dem Benzinbehälter absperren kann. Die ringförmigen Kammern enthalten je eine Scheidewand, auf deren einer Seite die Gaseinströmungsöffnung, auf deren anderer die Ausströmungsöffnung sich befindet. Das Gas ist dadurch gezwungen, die ganze Oberfläche des Benzins zu bestreichen. Am Gaseinströmungsrohr ist ein Flansch angebracht, der durch eine kleine Flamme erwärmt wird, so dass die

Wärme des in die unterste Kammer eintretenden Gases die durch Verdunstung der Kohlenwasserstoffe gebundene Wärme ersetzen kann.

Przybram & Co. in Wien. Verfahren zur Herstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe aus dem Mono- und Biamido-, bzw. Mono- und Binitroanthrachinon. (D. P. No. 6926 vom 2. Juli 1878.) Die genannten Körper werden mit Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt erwärmt. Dadurch bilden sich die Farbstoffe und bei längerer Einwirkung deren Sulfosäuren. Die Darstellung des Amidoanthrachinons geschieht durch Reduction der Nitroverbindung mittelst Ammoniak und Zinkstaub, oder durch Erhitzen derselben mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären.

G. H. E. Bering in Bromberg bereitet ein Glanz erzeugendes Mittel, „Glutine“, für Tapeten, welches auch als Verdickungsmittel in der Färberei und Druckerei dienen soll, indem er Käsestoff (100 kg) mit Wasser (10 kg) anrührt und den dicken Brei zu einer Lösung von reinem wolframsauren Natron in 2 Theilen Wasser (24 kg) setzt und bei 70° innig verrührt. Der Masse werden 200 g Salicylsäure und 100 g Nelkenöl zugesetzt. (D. P. No. 6202 vom 26. October 1878.) (Die Beobachtung, dass Eisweissstoffe mit wolframsaurem Natron eine kautschukähnliche, glänzende Masse liefern, ist von Sonnenschein gemacht worden, vgl. Wagn., Jahresber. 1871, S. 822.)

J. J. Holtz in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer festen oder pulverigen Masse, genannt „Phenolith“ (Zus. zu D. P. No. 5193, s. S. 1140). (D. P. No. 6498, v. 17. Aug. 1878.) Es werden nicht mehr, wie nach dem Hauptpatent, indifferente Stoffe mit Phenol getränkt, sondern reactionsfähige Körper in Phenolen aufgelöst. Namentlich wird angegeben, dass entwässerte Borsäure sich in Phenolen und Kreosoten in erheblicher Menge (40 pCt.) löst. Die erhaltene Masse ist von zäher Extractconsistenz und durch verhältnissmässig geringen Zusatz von Salzen, wie Kochsalz, Borax, Salpeter in Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt zu verwandeln. Der Borsäurephenolith, in dem ausser dem Phenol auch noch die Borsäure antiseptisch wirkt, soll vornehmlich zur Conservirung von frischem Fleisch, Häuten und dgl. dienen.

Henry Arthur Clark in West Cowes. Composition zum Bedecken von Schiffsböden. (Engl. P. No. 2976, v. 26. Juli 1878.) 1 Kupfersulfat, 1 Bleiweiss, 1 Kupfergrün (green verditer), 10 Fichtenharz, $\frac{1}{2}$ gekochtes Oel, 1 Eisenoxyd, 1 Graphit, $\frac{1}{2}$ Terpentin, 1 schwed. Theer, 1 Kupferblau.

John Schwartz in Stepney will aus dem Zuckersaft die Kalisalze dadurch entfernen, dass er dieselben in Sulfate umwandelt.

Er setzt zunächst Kalk (!) und dann Schwefelsäure zu; das Kali soll dann zum grössten Theil auf dem Filter bleiben. (Engl. P. No. 3163, v. 10. Aug. 1878.)

Berichtigungen.

- Heft 6, Seite 684, Zeile 19 v. o. lies: „anatomisch“ statt „astrologisch“.
- 11, - 1302, - 8 v. o. lies: „ Fe_2O_3 “ statt „ Fe_2O “.
- 11, - 1303, - 21 v. o. lies: „Eisenchromat“ statt „Eisenchlorid“.
- 12, - 1421 ist in der kleinen Tabelle unter Naphtalin hinzuzufügen: „prächtig carmoisinrothe bei geringster Verunreinigung; chemisch rein giebt Naphtalin keine Färbung“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. October 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Mittheilungen.

441. Rudolph Fittig: Ueber polymerisirte ungesättigte Säuren.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 16. August.)

Von den ungesättigten Säuren ist besonders die Methacrylsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie äusserst leicht in eine feste, polymere Verbindung übergeht. Ich habe schon früher mitgetheilt, dass ein Theil der Säure bei jeder Destillation diese Umwandlung erleidet, später habe ich gefunden, dass die Temperatur des Siedepunktes dazu nicht nothwendig ist, dass schon beim Erwärmen in verschlossenen Glasröhren auf 130° in kurzer Zeit die Säure vollständig in eine schneeweisse, sehr harte, porzellanartige Masse verwandelt wird, welche die gleiche procentige Zusammensetzung wie die Methacrylsäure und noch den Character einer schwachen Säure besitzt. Dieser Körper hat sehr merkwürdige, an gewisse Pflanzenstoffe erinnernde Eigenschaften. In kaltem Wasser quillt er nach und nach auf, wird erst weich und nach mehreren Tagen ist er scheinbar gelöst, wenigstens ist die Flüssigkeit klar und wasserhell, aber eine eigentliche Lösung hat doch nicht stattgefunden, denn beim Filtriren durch einen Platinconus bleibt eine klare, durchsichtige Gallerte zurück. Beim Erwärmen der scheinbaren Lösung scheidet der Körper sich als weisse, undurchsichtige Masse ab, beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum bleibt eine farblose, durchsichtige, spröde, dem Schellack ähnliche Masse zurück. Hr. Fr. Engelhorn hat diesen Körper genauer zu studiren versucht, aber fast alle seine Bemühungen scheiterten an der eminenten Beständigkeit desselben. Die stärksten chemischen Agentien (Chromsäure, rauchende Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, schmelzendes Kalihydrat bei nicht zu hoher Temperatur) wirkten entweder gar nicht oder so unvollständig ein, dass immer ein grosser Theil des Körpers unverändert blieb.

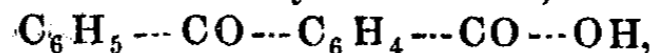
Zu günstigeren Resultaten aber führte die Untersuchung der Isatropasäure, welche ich unter Beihülfe meines Assistenten Hrn. Pagenstecher unternahm. Die Atropasäure geht, wie ich bereits mitgetheilt habe, beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt, also unter den gleichen Umständen, unter denen die Methacrylsäure sich polymerisirt, rasch und vollständig in Isatropasäure über. Die Umwandlung erfolgt

langsamer auch schon beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler. Aus dem allgemeinen Verhalten der Isatropasäure zog ich schon früher den Schluss, dass sie polymer der Atropasäure sei; ich bin jetzt in der Lage, dafür schlagende Beweise beizubringen.

Am interessantesten ist das Verhalten der Isatropasäure bei der Oxydation. Kraut giebt an, dass die Isatropasäure von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werde. Diese Angabe ist indess nicht ganz richtig. Es findet beim Kochen damit langsam Kohlensäureentwicklung statt und nach einigen Stunden ist die Isatropasäure in eine grüne Masse verwandelt, welche im Wesentlichen aus isatropasaurem Chrom besteht. In dem Maasse wie die Chromsäure reducirt wird, verbindet sich die noch unangegriffene Isatropasäure mit dem Chromoxyd und sobald sie ganz in Chromsalz verwandelt ist, hört die weitere Einwirkung auf. Durch Vermehrung der Schwefelsäure wird dieses Hinderniss nicht beseitigt.

Das einzige Oxydationsprodukt, welches ich unter diesen Umständen mit Sicherheit nachweisen konnte, ist eine kleine Menge von Anthrachinon, welches als weisses Pulver zurückbleibt, wenn man die abfiltrirte, grüne Masse successive mit kohlensaurem Natrium und mit Salzsäure auskocht.

Um die Abscheidung von isatropasaurem Chrom zu verhindern, löste ich die Säure in Eisessig und setzte Chromsäure in kleinen Portionen hinzu. Die Einwirkung findet schon in der Kälte unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Kohlensäure statt, sie ist in der Wärme rasch beendet. Auch unter diesen Umständen entsteht keine Spur von Benzoësäure, wohl aber Anthrachinon. Die Menge desselben ist, wie man auch den Versuch abändert, immer gering, aber doch gross genug, dass, selbst bei Anwendung von nur 1 g Isatropasäure, die Bildung von Anthrachinon jedesmal scharf constatirt werden kann. Als Hauptprodukt bei dieser Operation entsteht eine Säure, welche anfänglich sich aus ihren Salzen immer als dickes Oel abschied, nach geeigneter Reinigung aber aus siedendem Wasser in grossen, wasserhellen, glänzenden Prismen krystallisirte. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Säure lag bei 127—128°. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ und die Untersuchung ihres prachtvoll krystallisirenden Silbersalzes zeigte, dass sie einbasisch ist. Es kann nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, dass diese Säure die Orthobenzoylbenzoësäure,

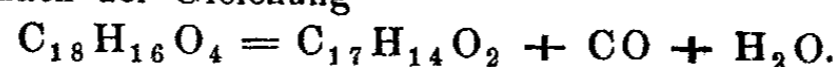


von Zincke ist. Alle unsere Beobachtungen stimmen scharf mit den neueren Angaben von Plaskuda (diese Berichte VII, 987) überein.

Interessant ist ferner die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Isatropasäure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von ganz reinem Kohlenoxydgas stattfindet. Lässt man die

Reaction bei einer jedenfalls 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung verlaufen und schüttet dann in Wasser, so bildet sich eine klare und auch bei längerem Stehen klar bleibende Lösung, verdampft man diese aber auf dem Wasserbade, so scheiden sich Krystallkrusten ab, welche sich beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder auflösen und durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht vollständig rein in farblosen, prachtvoll glänzenden Blättchen erhalten werden können. Diese Verbindung ist eine einbasische, nach der Formel $C_{17}H_{14}O_2$ zusammengesetzte Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $156-157^{\circ}$. Sie liefert gut characterisirte Salze und spaltet sich bei der Destillation glatt in Kohlensäure und einen flüssigen, bei ungefähr 320° siedenden, bei -18° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

Unter diesen Verhältnissen zersetzt sich die Isatropasäure also ganz glatt nach der Gleichung

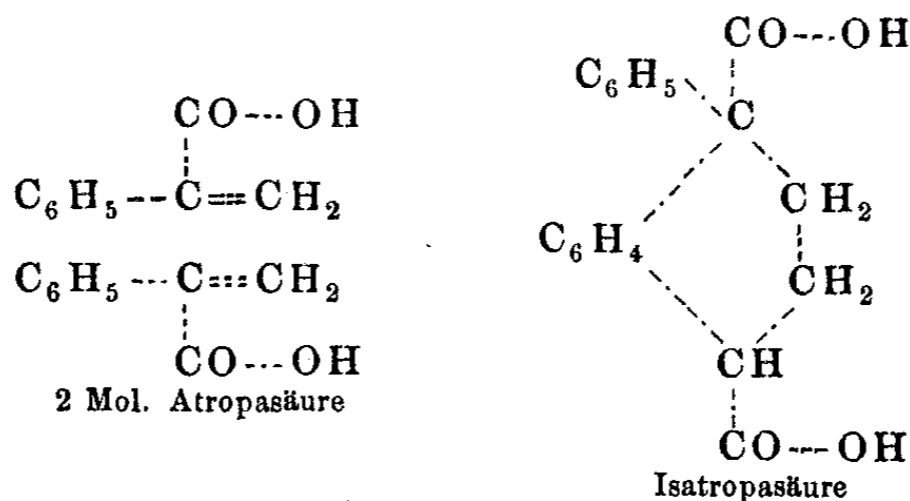


Ein wesentlich anderes Resultat ergibt sich aber, wenn man die Reaction der Schwefelsäure auf die Isatropasäure sich bei der Temperatur des siedenden Wasserbades beendigen lässt oder die Säure $C_{17}H_{14}O_2$ von neuem mit Schwefelsäure bei 100° behandelt. Es entwickelt sich dann wieder Kohlenoxyd, dem sich zuletzt auch etwas Schwefligsäureanhydrid beigesellt. Schüttet man jetzt die braune, klare Lösung in Wasser, so scheidet sich ein reichlicher, weisser Niederschlag ab, der in Wasser ganz unlöslich ist und am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird. So erhält man sehr grosse, glänzende, wasserhelle Prismen, die bei 258° unter plötzlicher Gasentwicklung schmelzen, aber schon von 230° an zusammenbacken, blasig werden und sich dabei gelb färben. Diese Verbindung ist eine Sulfosäure, welche wahrscheinlich nach der Formel $C_{16}H_{12}SO_3$ zusammengesetzt ist, wenngleich die meisten unserer bisherigen Analysen eben so gut oder besser für die Formel $C_{15}H_{12}SO_3$ passen. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt diese Säure in alkalischer Lösung. Sie löst sich leicht und vollständig klar in verdünntem, kohlensauren Natrium, diese Lösung bleibt im Dunkeln vollkommen wasserhell und aus ihr scheidet Salzsäure die ursprüngliche Säure wieder ab. Im zerstreuten Tageslicht trübt sich aber die Lösung bald und setzt weisse Flocken ab, im directen Sonnenlicht beginnt diese Zersetzung augenblicklich, nach kurzer Zeit hat sich ein dicker, hellgelber Niederschlag abgeschieden und in der Lösung ist keine Spur der ursprünglichen Sulfosäure mehr, aber auch keine Schwefelsäure enthalten. Der abgeschiedene indifferente Körper löst sich in heissem Alkohol leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in weichen, aus kleinen farblosen Nadeln bestehenden Drusen. Er schmilzt bei 193° ohne Zersetzung und enthält Schwefel. Da die bei der Analyse erhaltenen

Zahlen fast gleich gut für mehrere Formeln passen, so enthalten wir uns einstweilen, eine Ansicht über die Natur dieses Körpers zu äussern.

Wird die Isatropasäure aus einer Kugelhöhre destillirt, so findet kaum Färbung statt. Unter fortdauernder Gasentwicklung und ohne dass im Destillationsgefäss ein wesentlicher Rückstand bleibt, geht ein dickflüssiges, nur schwach gelb gefärbtes Liquidum über. Dieses enthält Wasser und wenigstens drei verschiedene Substanzen: 1) einen constant bei $320-321^{\circ}$ siedenden, flüssigen, bei -18° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der augenscheinlich mit dem aus der vorhin beschriebenen Säure $C_{17}H_{14}O_2$ entstehenden identisch ist; 2) eine einbasische Säure $C_{17}H_{14}O_2$, die aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in harten, bei 163° schmelzenden Prismen krystallisirt und mit der oben beschriebenen nicht identisch ist; 3) eine in Essigsäure leichter lösliche Säure, wahrscheinlich $C_{17}H_{16}O_2$, welche ich bis jetzt nicht krystallisirt erhalten habe.

Da ich in kurzer Zeit ausführlich über diese hier nur kurz skizzirten Versuche berichten werde, so ist es überflüssig, schon jetzt näher auf die Constitution der beschriebenen Körper einzugehen. Ich will nur bemerken, dass alle meine Beobachtungen und namentlich die Bildung von Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoësäure bei der Oxydation es sehr wahrscheinlich machen, dass die Atropasäure und Isatropasäure in der durch die Formeln



ausgedrückten Beziehung zu einander stehen.

Unter gewissen Verhältnissen scheint indess neben dieser sehr merkwürdigen Art der Condensation noch eine andere stattzufinden und sich eine isomere Säure zu bilden. Bewirkt man nämlich die Umwandlung der Atropasäure durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler und krystallisirt das Produkt aus verdünnter Essigsäure um, so scheiden sich anfänglich nur Krystalle der bei 237° (nicht 240° , wie in unserer ersten Mittheilung angegeben) schmelzenden Isatropasäure ab, aus den letzten Mutterlaugen aber erhält man entweder sehr gut ausgebildete, glänzende Krystalle, welche leicht ver-

wittern, beim Erhitzen auf 130° genau 1 Mol. Essigsäure verlieren, oder schöne tafelförmige, nicht verwitternde und auch bei 130° nicht an Gewicht abnehmende Krystalle. Beide Arten von Krystallen haben genau die Zusammensetzung der Isatropasäure, sie schmelzen nach dem Trocknen bei 130° übereinstimmend bei $205-206^{\circ}$ und sie ändern diesen Schmelzpunkt weder beim Umkrystallisiren, noch wenn sie in ihr Calciumsalz verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und wieder aus Essigsäure krystallisirt werden. Erhitzt man sie aber einige Zeit im Luftbade auf $220-225^{\circ}$, so erstarrt die anfangs ganz flüssige Masse unter Braunfärbung und geringer Gewichtsabnahme wieder und beim Umkrystallisiren erhält man dann nur die Krystalle der bei 237° schmelzenden Säure.

Auch die Zimmtsäure lässt sich, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Erdmann gefunden habe, leicht polymerisiren. Allerdings haben wir bis jetzt nicht die der Isatropasäure entsprechende zweibasische Säure $C_{18}H_{16}O_4$, sondern nur die daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstehende einbasische Säure $C_{17}H_{16}O_2$ erhalten. In diese geht die Zimmtsäure leicht und nahezu vollständig über, wenn man ihre Lösung in 4—5 Theilen Eisessig mit $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ des Volumens englischer Schwefelsäure versetzt und einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Noch leichter, aber immer zugleich mit einem durch nochmalige Kohlensäureabspaltung gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ erhält man diese Säure durch einfaches mehrstündiges Kochen der Zimmtsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Volum Wasser) am Rückflusskühler. Die Säure $C_{17}H_{16}O_2$ lässt sich leicht reinigen, da ihr Calciumsalz auch in siedendem Wasser fast ganz unlöslich ist. Sie bildet eine farblose, amorphe, bei Sommer-temperatur etwas klebrige, bei niederer Temperatur harte, leicht zerreibliche Masse. In Wasser ist sie ganz unlöslich, in Aether, Alkohol und Eisessig löst sie sich leicht, aber aus keinem dieser Lösungsmittel kann sie bis jetzt in Krystallen erhalten werden. Hr. Erdmann hat die Säure, mehrere ihrer Salze und Aether analysirt, so dass über ihre Zusammensetzung kein Zweifel mehr obwalten kann. Bei der trocknen Destillation aus einer Kugelröhre geht die Säure merkwürdiger Weise grösstentheils unzersetzt über, nur ein kleiner Theil spaltet sich in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

Der neben der Säure entstehende Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ siedet bei $310-312^{\circ}$ und bildet eine farblose, schön blau fluorescirende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Er ist offenbar die Verbindung, welche Erlenmeyer in einer ganz kurzen Notiz einmal als Distyrol beschrieben und über den später noch Krakau (diese Berichte XI, 1260) eine kurze Mittheilung gemacht hat. Erhitzt man diesen Kohlenwasserstoff längere Zeit auf seinen Siedepunkt, so spaltet er sich vollständig in einen niedriger, unter 200° siedenden Körper

(Styrol?) und in höher siedende Verbindungen. Bei der Oxydation liefert der Kohlenwasserstoff Benzoësäure. Die Condensation findet demnach bei der Zimmtsäure in anderer Weise als bei der Atropasäure statt.

Hr. Erdmann setzt das Studium dieser Verbindungen fort und Hr. W. Hemp hat auf meine Veranlassung damit begonnen, die nach der Methode von Perkin so leicht darstellbaren Homologen der Zimmtsäure in der gleichen Richtung zu untersuchen.

Strassburg, den 14. August 1879.

442. F. Urech: Ueber Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd.

[Fortsetzung von Seite 193 dieses Jahrganges dieser Berichte.]
(Eingegangen am 18. August.)

Seit meiner vorigen Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zunächst den beim Zusammenstehen von Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden, zähflüssigen Körper untersucht. Ich erhielt von demselben noch erhebliche Mengen aus den Waschwassern und Fractionsrückständen der Isobutylaldehyddarstellung, indem letztere mit Kaliumcarbonat versetzt, unter öfterem Umschütteln längere Zeit bis gegen 40° warm gehalten, dann abgegossen wurden und auf dem Wasserbade alles unverändert Gebliebene abdestillirt wurde. Mit letzterem wurde diese Behandlung mehrmals wiederholt, dann durch die angesammelten, unreinen Polymerisations- und Condensationsprodukte unter Erwärmen auf dem Wasserbade ein Luftstrom geleitet, mittelst eines Wasserstrahlsaugers, der, an das Stativ des Kühlers gebunden, durch das Kühlwasser selbst gespeist war¹⁾. Der Luftstrom entfernte grösstentheils den unreinigenden Isobutylalkohol und Wasser und vollständig das Aceton, aber auch etwas Isobutylaldehyd in Folge geringer Zersetzung des zähflüssigen Körpers. Wie früher schon angegeben, lässt sich aus letzterem durch Destillation ziemlich reiner Isobutylaldehyd erhalten, welchen ich mit Kaliumcarbonat nochmals verdichtete und somit noch reineren Isobutylaldehyd erhielt, derselbe enthielt:

	Gefunden		Berechnet
H	11.11	11.10	11.10
C	66.16	65.56	65.68.

Sein specifisches Gewicht war 0.7950 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Siedepunkt 62°.

¹⁾ Diese Vorrichtung verdanke ich Hrn. Prof. Hell, vereinfacht wurde sie noch darin, dass ich, die Wasserstrahlröhre des Saugers gleichzeitig als Abflussrohr des Kühlers benutzend, sie direct in das obere Ende des letztern steckte.

Diesen auf diese Art rectificirten Isobutylaldehyd führte ich zum Zweck einer Analyse wieder in den zähflüssigen Körper über. Bei öfterem Umschütteln mit fein gepulvertem, aus Bicarbonat dargestellten, wasserfreien Kaliumcarbonat (es wurde etwa 1 g auf 10 g Isobutylaldehyd genommen) war die beginnende Verdickung schon nach einigen Stunden ohne Schlierenapparat ¹⁾ wahrnehmbar und nach einem Tage der Geruch nach Isobutylaldehyd nahezu verschwunden. Zur Trennung von Kaliumcarbonat wurde in Folge früherer Erfahrungen nicht Wasser, sondern reiner Aether angewendet, der Kaliumcarbonat ungelöst zurück liess und den zähflüssigen Körper aufnahm. Nachdem er vom Aether mittelst Aspirators vollständig befreit war, wurde er analysirt und seine Zusammensetzung gleich der des Isobutylaldehyds gefunden.

	Gefunden		Berechnet
C	65.30	66.09	66.66
H	11.08	11.14	11.10.

Sein specifisches Gewicht war bei 24° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen 0.969.

Mit steigender Temperatur nimmt die Zähflüssigkeit dieses Körpers ziemlich rasch ab, bei 0° lässt er sich kaum aus einer glasirten Porzellanschale giessen und riecht nur schwach, bei 20° fliesst er etwa wie Glycerin und hat einen intensiv angenehm ätherischen Geruch. Bei dieser Temperatur unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gestellt, färbt er sich gelblich, die Schwefelsäure bräunt sich schnell, es tritt der Geruch nach Schwefligsäure auf, was auf eine schon bei dieser Temperatur vor sich gehende Verdunstung und Oxydation von Dissociationsprodukten deutet.

Auf siedendem Wasserbade wird er leicht flüssig, riecht stärker aber nicht nach Isobutylaldehyd, sondern nach den weiter unten zu beschreibenden Condensationsprodukten. Isobutylaldehyd spaltet sich erst in grösserer Menge ab und lässt sich abdestilliren, wenn man im Kölbchen zum Sieden erhitzt, oder wenn man ihn in zugeschmolzener Röhre etwas über 100° erwärmt hat. Der Röhreninhalt bleibt klar und ungefärbt, wenn man allmählig nur auf 120—130° erwärmt, erhitzt man aber rasch und längere Zeit auf etwa 140—150°, so ist er auch noch klar aber gelb, eine Wasserausscheidung ist nicht wahrnehmbar, nach dem Erkalten ist er wieder viel weniger leichtflüssig. Er wurde nun in einem Kölbchen der Destillation unterworfen. Das Thermometer, immer im Dampf, stieg schnell auf 60°, wobei ein lebhaftes Sieden stattfand; bis 70° destillirte etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens, meistens Isobutylaldehyd über, während der Rückstand sich immer mehr dunkelgelb färbte. Beim Destilliren im Kölbchen ohne vorherige Erhitzung in zugeschmolzener Glasröhre musste durch län-

¹⁾ P. Reis, Lehrbuch der Physik.

geres Erhitzen, während welchem oft ein Knallen hörbar war, diese theilweise Dissociation erst noch bewirkt werden, es liess sich wieder etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens zwischen 60 und 100°, grösstentheils Isobutylaldehyd mit einigen Wassertröpfchen, abdestilliren. Der Rückstand verhielt sich wie der vorige, er war tief gelb und nach dem Erkalten schwer flüssig. Wurde die Destillation fortgesetzt, so stieg das Thermometer fortwährend langsam, das Destillat ward gelblich und hatte einen angenehm ätherischen Geruch. Der Rückstand bräunte sich immer mehr bis endlich über 360° Verkohlungen eintrat.

Wurden die über 100° siedenden Fractionen des Destillates wieder destillirt, so zeigten sie hierbei ähnliches Verhalten wie die anfängliche Substanz; zunächst ging wieder bis gegen 100° (Thermometer im Dampf) etwas Isobutylaldehyd und wenig Wasser über, welche neuerdings aus dem bei der vorigen Destillation unzersetzt mit übergegangenen, zähflüssigen Körper sich abspalteten, denn da derselbe, wie durch besondere Versuche constatirt wurde, auch mit Wasserdämpfen zum Theil unzersetzt übergeht, so wird er sich ebenso bei der Destillation mit seinen Dissociationsprodukten, in denen er löslich ist, (in Wasser nicht) verhalten, worauf schon die beträchtliche Zähflüssigkeit gewisser Fractionen des Destillates nach dem Erkalten hinwies. Dies Verhalten erschwert sehr die Trennung der Destillatbestandtheile und Gewinnung reiner Spaltungsprodukte mittelst fractionirter Destillation, da es sich nicht bloss um Trennung bestimmter, mit einander gemischter Verbindungen handelt, sondern um die Trennung von durch die Trennungsmethode selbst bei jedesmaliger Anwendung derselben neuerdings entstehenden, verunreinigenden Spaltungsprodukten, aus noch unzersetzt vorhandenem, bei der vorherigen Destillation mit übergegangenen, zähflüssigen Körper $n(C_4H_8O)$ und sehr wahrscheinlich aus Dissociationsprodukten desselben, die sich wie die Muttersubstanz verhalten, d. h. bei einer höheren Temperatur theils unzersetzt übergehen, theils unter Wasseraustritt noch condensirtere Produkte liefern.

Andererseits ist nun aber die Destillation zur Gewinnung von kohlenstoffreicheren Ketonen oder aldehydartigen Verbindungen aus dem zähflüssigen Körper nicht zu umgehen, weil nur so die Zersetzung bewirkt wird. Letztere würde durch Destillation unter vermindertem Druck weniger erreicht werden, d. h. es würden die Destillate durch unverändertes Ausgangsprodukt in grösserem Maasse verunreinigt sein. Da bei jeder Destillation gegen das Ende aber auch etwas Verkohlungen eintritt, so ist ersichtlich, dass bei den nothwendigen, vielfachen Destillationen sowohl um überhaupt Spaltungsprodukte zu erhalten, als auch um dieselben zu isoliren, die Ausbeute an den gesuchten, reinen Verbindungen nicht gross sein kann. Mögen dieselben in reinem Zustande auch unverändert unter vermindertem Druck destillirbar sein, so ist diese Methode doch vor ihrer Abspaltung nicht vortheilhaft.

Ausser der schon beschriebenen, leicht beweglichen, angenehm ätherisch riechenden Verbindung, die zwischen 150 und 160° durch weitläufige fractionirte Destillationen erhalten wurde, deren Zusammensetzung aber wegen nicht völliger Reinheit (in Berührung mit feuchter Luft färbte sie sich gelb) noch nicht genau festsetzt, wurden über 200° siedende, gelbgefärbte, ganz anders riechende und weniger leicht bewegliche Destillate angesammelt, aus denen aber unverändert destillirbare Verbindungen von bestimmtem Siedepunkt und bestimmter Zusammensetzung aus weiter oben angegebenen Gründen noch nicht erhältlich waren.

Es wurde versucht, ob nicht durch Oxydation der vorigen und dieser Fractionen die entsprechenden Säuren sich leichter in reinem Zustande gewinnen liessen. Die Oxydationsversuche mit verdünntem, sogenannten Chromsäuregemisch, mit verdünnter, reiner Chromsäure ohne und mit Zusatz von wenig Schwefelsäure, sowie mit Kaliumpermanganatlösung haben bis jetzt zu keinem ergiebigen Resultat geführt. Auch bei stark saurem Oxydationsmittel findet der Angriff erst auf dem siedenden Wasserbade, dann aber ziemlich rasch unter beträchtlicher Kohlensäureentwicklung statt, es tritt der Geruch nach Isobuttersäure sehr stark auf, die Silbersalze, die abgeschieden werden, stimmen nach vorausgegangener Entfernung des Chromalauns bezüglich ihrer Zusammensetzung mit dieser Säure und nicht mit höher molekularen, wie sie einem Condensationsprodukt entsprechen würden, überein. Bei der Oxydation war demnach grösstentheils eine tiefergehende Spaltung und Verbrennung eingetreten, bei welcher die gesuchte Octocarbonsäure nahezu vollständig zerstört worden zu sein scheint, weshalb nach Verbrauch berechneter Menge Oxydationsmittel noch fast die Hälfte angewandeter, organischer Substanz unverändert war. Dass aber eine Säure $C_8 H_{14} O_2$ entstehen kann, darauf deuten frühere Oxydationsversuche (siehe vorige Abhandlung). Zu bestimmteren Ergebnissen führen mich vielleicht neu zu unternehmende, abgeänderte Oxydationsverfahren.

Stuttgart, den 16. August 1879.

443. F. Urech: Versuche über das Verhalten des Paraisobutylaldehyds gegen einige Reagentien.

(Eingegangen am 18. August.)

Paraisobutylaldehyd wurde aus acetonhaltigem, mit wenig Wasser und Isobutylalkohol verunreinigtem Isobutylaldehyd durch Versetzen mit circa $\frac{1}{10}$ Volumen concentrirter Schwefelsäure erhalten. Nach längerem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln krystallisirte er in langen Nadeln aus; das flüssig Gebliebene wurde von der Krystall-

masse abgegossen und beim Abkühlen schied sich noch mehr aus. Bei der Destillation des Flüssigen auf dem Wasserbade ging noch unveränderter Isobutylaldehyd und Aceton über, während eine schwer bewegliche Flüssigkeit zurückblieb. Bei der Destillation derselben im Wasserdampfstrom schwamm auf dem Wasser der Vorlage eine flüssige Schicht, die bald krystallinisch erstarrte. Es war Paraisobutylaldehyd, vermischt mit einer flüssig bleibenden, zähen Substanz. Aehnlich waren grösstentheils die späteren Destillate, die gar nichts mehr krystallinisch ausschieden, beim Erwärmen dünnflüssig wurden und ohne Isobutylaldehydentwicklung scheinbar unzersetzt siedeten, und ist anzunehmen, dass dieselben durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Paraisobutylaldehyd entstanden sind.

Paraisobutylaldehyd wurde auch erhalten, als nahezu reiner Isobutylaldehyd mit Spuren von Calciumchlorid destillirt wurde, jedoch erst gegen das Ende der Destillation. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird etwas Isobuttersäure entstanden sein, die, wenn nicht selbst polymerisirend wirkend, beim Erhitzen mit etwas feuchtem Calciumchlorid etwas Salzsäure gebildet haben wird, die wie concentrirte Schwefelsäure polymerisirt.

Dass sich Paraisobutylaldehyd selbst beim Erhitzen auf 200° nicht in einfachen Isobutylaldehyd zerlegen lässt, beobachtete schon *Baglia* (diese Berichte VI, 1064), der das specifische Gewicht seines Dampfes zu $3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ bestimmte. Ich versuchte die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzener Glasröhre zuerst bei 60° (Schmelzpunkt), ohne eine Veränderung wahrzunehmen, dann im siedenden Wasserbade. Die aufschwimmende Schicht hatte sich etwas vermindert in Folge besserer Löslichkeit im angesäuerten Wasser bei dieser Temperatur (in kaltem Wasser ist der Paraisobutylaldehyd sehr schwer löslich), war aber farblos, und nach dem Erkalten erstarrte sie wieder zu unverändertem Paraisobutylaldehyd. Der Geruch nach Isobutylaldehyd war aber doch in geringem Maasse vorhanden.

Krystalle von Paraisobutylaldehyd, zu concentrirter Schwefelsäure gebracht, verschwinden unter Auflösung und starker Erwärmung, die Flüssigkeit färbt sich etwas gelb und riecht nach Harzfirniss. Beim Eingiessen in Wasser entsteht eine milchige Trübung, auf der Oberfläche zeigen sich farbige Streifen, nach Neutralisiren oder längerem Stehen sammeln sich an den Wänden Tröpfchen und auf der Oberfläche eine Schicht von klebrigem Anfühlen.

Mit concentrirter Natronlauge zusammengebracht, schwimmen die Paraisobutylaldehydkrystalle unverändert auf der Oberfläche, auch Erwärmen bringt keine merkliche Veränderung hervor.

Da ich das Verhalten gegen Oxydationsmittel noch nirgends beschrieben fand, erwärmte ich mit sogenanntem Chromsäuregemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, es zeigte sich keine Veränderung, hin-

gegen war nach zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad das Oxydationsmittel etwas verfärbt und der Geruch nach Isobuttersäure vorhanden, der Paraisobutylaldehyd aber der Hauptmenge nach unverändert, auch nach 6stündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre im siedenden Wasserbade war die Einwirkung unbedeutend und ohne Kohlensäureentwicklung, hingegen war nach 2stündigem Erhitzen auf 130° das Chromsäuregemisch vollständig reducirt und es entwich Kohlensäure, der grösste Theil des Paraisobutylaldehyds war aber unverändert geblieben. Aus der wässrigen Lösung wurde nach Entfernung des Chromalauns aus der eingeengten Lösung mittelst Silbernitrat ein organisches Silbersalz erhalten, dessen Silbergehalt mit dem der Isobuttersäure nahezu übereinstimmte. Es wurden auch Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung angestellt; beim Erwärmen trat sogleich Reduction desselben ein, in neutraler Lösung war die Einwirkung im kochenden Wasserbade nur gering, nach Ansäuern und Weitererwärmen trat rasch Entfärbung ein. Das Filtrat roch nach Isobutylaldehyd, eine erhebliche Menge einer höheren Säure war aber nicht entstanden, auch dem mit Oxyden des Mangans abfiltrirten Paraisobutylaldehyd war eine etwa unlösliche Säure nicht beigemischt.

Beim Erhitzen von Paraisobutylaldehyd mit neutraler Kaliumpermanganatlösung in zugeschmolzener Röhre auf etwa 130° war das Permanganat vollständig zu Oxyd reducirt, der Paraisobutylaldehyd meistens unverändert geblieben (obschon wie in allen vorigen Oxydationsversuchen das Oxydationsmittel im Verhältniss von 1 Atom Sauerstoff zu 1 Mol. Paraisobutylaldehyd genommen wurde).

Das alkalische Filtrat wurde nach dem Eindampfen mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben blieben nadelförmige Krystalle zurück von saurem Geschmack und leicht löslich in Wasser, das damit erhaltene Zinksalz charakterisirte sie als Acetonsäure. Die späteren Auszüge enthielten weniger leicht lösliche Krystalle, die bei 125° schmolzen, zu einer Elementaranalyse war die erhaltene Menge zu gering, ihre saure Reaction lässt aber vermuthen, dass bei dieser Oxydationsmethode aus Paraisobutylaldehyd noch eine Säure entstehe, die weder Isobuttersäure noch Acetonsäure ist.

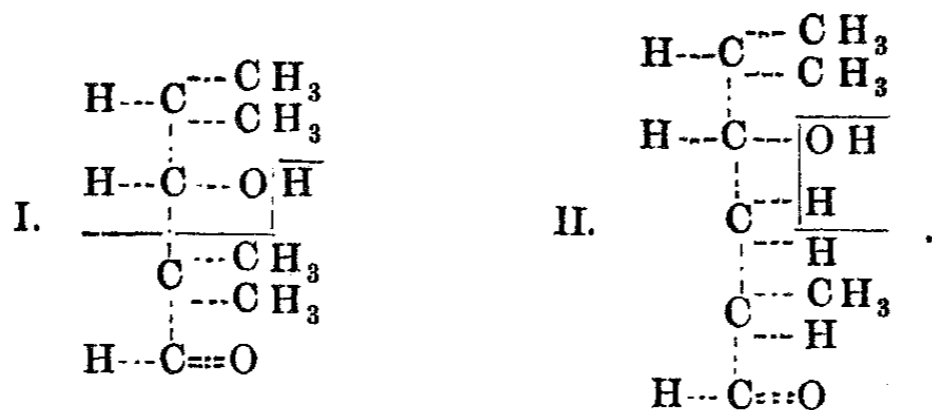
Stuttgart, den 16. August 1879.

444. F. Urech: Theoretische Betrachtungen über die Polymeren des Isobutylaldehyds.

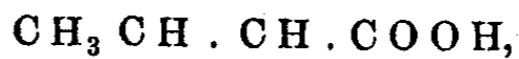
(Eingegangen am 18. August.)

Obige Versuche mit Paraisobutylaldehyd wurden deshalb vorgenommen, um die Unterschiede im chemischen Verhalten gegenüber

dem des zähflüssigen Polymerisationsproduktes genauer angeben zu können, wodurch beide auch bestimmter mit polymerisirten homologen Aldehyden, von denen die des Acetaldehyds am eingehendsten untersucht sind, verglichen und in Parallele gestellt werden können. Bezüglich der Molekulargröße stimmt der Paraisobutylaldehyd mit dem Paracetaldehyd überein, ebenso im Verhalten beim Erwärmen sich nicht zu zersetzen und bezüglich der Entstehungsweise mittelst Säuren. Von verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen Paracetaldehyd leichter angegriffen (es soll Aldehyd abdestilliert werden können) als Paraisobutylaldehyd. Metacetaldehyd soll beim Erhitzen in zugeschmolzenem Glasrohr sich vollständig wieder in Aldehyd spalten, weshalb seine Molekulargröße nicht bekannt ist, im Uebrigen lässt er sich aber leichter dem Paraisobutylaldehyd als dem zähflüssigen Polymeren an der Seite stellen. Mit letzterem hat das dritte Polymere des Acetaldehyds, das Aldol, die meiste Aehnlichkeit; dieses wurde zwar bis jetzt nur mittelst Säuren, nicht mit Alkali dargestellt. Uebereinstimmend ist die Consistenz, die Zersetzung bei der Destillation unter Luftdruck, wobei Wasser austritt und höher molekulare, wasserstoffärmere Aldehyde entstehen, abweichend bei der Verbindung aus Isobutylaldehyd, dass sich gleichzeitig Isobutylaldehyd abspaltet wie Acetaldehyd aus Metacetaldehyd. Dieses abweichende Verhalten des zähflüssigen, polymeren Isobutylaldehyds gestattet die Vermuthung, dass er vielleicht ein Gemisch aus zwei Polymeren sei, die sich möglicherweise auch durch verschiedene Molekulargröße, hauptsächlich aber durch verschiedene Anlagerungsweise zweier oder mehrerer Moleküle unterscheiden, so dass bei der einen eine Spaltung in Isobutylaldehyd stattfinden kann, bei der andern aber eine Anhydrisirung vor sich geht. Man hat gewöhnlich Sauerstoffverkettung vorausgesetzt, wenn sich ein polymerisirter Aldehyd durch Erwärmen allein in einfachen zerlegen liess. Die Diäthyl- β -oxybuttersäureformel von Willigenus (diese Berichte X, 2227) besagt aber, dass Aldehydausscheidung auch unter Kohlenstofflösung und Wasserstoffverschiebung stattfindet, wenn das dem Hydroxylkohlenstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom, welches einem der andern, die Verbindung bildenden Moleküle angehört, statt zweier Wasserstoffatome, zwei Alkyldradicale enthalte, während bei nur einmaliger Substitution, also noch Vorhandensein eines Wasserstoffatoms wie in der Monalkylbetaoxybuttersäure eine Anhydrisirung vor sich geht. Will man von dieser Formulierung auf das Verhalten des aldolartigen, zähflüssigen Polymerisationsproduktes des Isobutylaldehyds Anwendung machen, so kann die Anlagerung nach folgenden zwei Schemen geschehen, wobei der Einfachheit wegen zunächst nur zwei Moleküle als sich vereinigend gedacht werden:



Dem Einwand, dass auch in Formel II. das eine der dem Hydroxylkohlenstoffatom benachbarten Kohlenstoffatome zwei Alkyle enthalte und deshalb eine Aldehydabspaltung zu erwarten wäre, ist entgegen zu halten, dass auch hier die intramolekulare Reaction nur zwischen ursprünglich getrennten Molekülen, oder aber nach der Seite hin, wo noch ein zweites sauerstoffhaltiges Kohlenstoffatom ist, vor sich zu gehen scheint, sonst wäre ja auch in der ersten Formel eine Anhydrisirung möglich. Bekanntlich entsteht auch nur aus β -Oxybuttersäure durch trockne Destillation die feste Crotonsäure,



nicht aus α -Oxybuttersäure und die Darstellung aus α -Brombuttersäure mittelst alkoholischem Kali ist kein einfacher Substitutions- und Anhydrirungsvorgang (Hell, diese Berichte VII, 560).

Ein anderes Verhalten bei der Destillation des zähflüssigen $n(\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})$ als wie es weiter oben beschrieben worden ist, wenn darin auch ein Gemisch zweier obigen Formeln entsprechenden Verbindungen vorliegen sollte, d. h. eine beim Destilliren sich in Isobutylaldehyd spaltende und eine Wasser und hohe molekulare, zu Säuren oxydirbare Verbindungen gebende, ist deshalb nicht zu erwarten, weil mit den Dämpfen der Spaltungsprodukte, wie nachgewiesen, unzersetzte Verbindung mit übergeht. Geeignete Oxydationsmethoden und Dampfdichtebestimmungen werden möglicherweise über die ausgesprochenen Vermuthungen entscheiden. Dass aus Acetaldehyd nur ein Aldol entstehen kann, geht aus der Constitution des erstern ohne weiteres hervor. Beim Paraisobutylaldehyd ist hinsichtlich vorausgesetzter Sauerstoffverkettung die schwere Spaltbarkeit desselben hervorzuheben.

Stuttgart, den 16. August 1879.

445. Henry E. Armstrong u. W. A. Tilden: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$.

(Eingegangen am 18. August.)

Nach den Untersuchungen Riban's ¹⁾ ist das sogenannte Tereben von Deville ²⁾, welches durch Behandlung des Terpentins mit Schwefelsäure, bis es vollständig optisch inactiv geworden ist, gewonnen wird, ein Gemisch von viel Cymol mit dem wirklichen Tereben. Letzteres soll eine noch bei -27° flüssige Verbindung sein, welche mit dem Terpentinsöl isomer ist und in allen physikalischen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung damit zeigt, aber ein Chlorhydrat liefert, welches schon durch Behandlung mit kaltem Wasser allmählig in Salzsäure und festes Camphen gespalten wird, wogegen das Terpentinsölchlorhydrat selbst bei 100° höchst langsam und unvollständig der Zersetzung unterliegt; ausserdem bildet das Tereben unter keinen Umständen ein Bichlorhydrat. Es tritt aber eine grosse Aehnlichkeit hervor zwischen dem Terebenchlorhydrat und den Camphenchlorhydraten. Vergleicht man es mit dem Chlorhydrat des inactiven Camphens, so fällt diese Aehnlichkeit besonders ins Auge: z. B. hat Riban ³⁾ gezeigt, dass wenn man sie mit der 25fachen Menge Wassers auf 100° erhitzt und die Abhängigkeit der Zersetzung von der Zeitdauer des Erhitzens durch graphische Darstellung darlegt, sie beinahe identische Curven liefern.

Von theoretischen Ansichten, von denen hier nicht die Rede sein soll, geleitet und in der Hoffnung, weitere Beiträge zur Frage der Isomerieverhältnisse in der Terpenreihe zu liefern, haben wir von Neuem das Tereben untersucht und zugleich uns mit dem eingehenden Studium der Einwirkungen der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ beschäftigt.

Das Hauptergebniss unserer Versuche ist sehr befriedigend, indem es uns gelungen ist das Tereben aus der Reihe der bekannten Verbindungen zu streichen.

Zuerst wurden zahlreiche Versuche angestellt um die günstigsten Bedingungen zur Bereitung des Terebens in Erfahrung zu bringen, wobei sowohl die Temperaturverhältnisse wie der Concentrationsgrad der Säure vielfach variirt wurden. Es stellte sich bald heraus, dass man am besten thut, eine concentrirte Säure anzuwenden und die Einwirkung bei ziemlich hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen; wemöglich auch die Umwandlung in einer Operation zu Ende zu führen.

Man verfährt auf folgende Weise: Zu einem Liter Terpentinsöl

¹⁾ Ann. Ch. Phys. (1875) [5], 6, 282.

²⁾ Ibid. (1840), [2], 75, 37, 79.

³⁾ l. c. S. 483.

werden auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt. Hierbei kann die Temperatur der Flüssigkeit bis gegen 100° steigen. Sodann wird öfter geschüttelt bis die Temperatur auf ungefähr 70° gesunken ist, worauf zum zweiten Male 10 ccm Säure hinzugesetzt werden und wie vorher verfahren wird; es tritt jetzt eine Temperaturerhöhung bis auf 120 — 130° , wenn nicht höher ein. Eine dritte Menge von 10 ccm Säure wird wiederum bei gegen 70° hinzudaddirt, und nachher noch eine vierte und eine fünfte ebensolche Menge. Am bequemsten ist es, wenn man mehrere Liter auf diese Weise auf einmal verarbeitet. Als Hauptbedingung ist nur zu beachten, dass möglichst viel geschüttelt wird, um das noch unangegriffene Oel mit der Säure in Berührung zu bringen.

Das Rohprodukt besteht hauptsächlich aus polymerisirten Verbindungen des Terpentinöls, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen lassen; um dabei das Tereben und das möglichenfalls noch unangegriffene Terpentinöl davon abzutrennen, giesst man am anderen Tage das Oel von der Säure ab und bringt es mit etwas Rohnatronlauge zusammen in eine grosse, eiserne Retorte (man erhält leicht eine solche aus einem Papin'schen Topfe); die Retorte wird nun schwach erwärmt und ein kräftiger Dampfstrom hineingeleitet bis alles Flüchtige übergegangen ist. Das Destillat wird sodann auf optische Activität geprüft. Es wird selten auf einmal ein vollständig inactives Produkt gewonnen, es sollte aber die Rotationskraft einer 200 mm langen Schicht höchstens 3 — 4° betragen. Um ein solches Produkt inactiv zu machen, wird es in eine Stöpselflasche eingefüllt und man setzt auf einen Liter 20 ccm Schwefelsäure hinzu. Nachdem das Gemisch anhaltend geschüttelt worden ist, wird es wie oben angegeben destillirt, und falls es immer noch sich activ zeigt, wiederum mit Säure behandelt.

Auf diese Weise erhält man schliesslich gegen 20 — 25 pCt. des Volumens des ursprünglichen Terpentinöls an Rohtereben.

Die Spaltung des Rohterebens in seine Componenten kann nur durch lange fortgesetzte Fractionen annähernd zu Ende geführt werden.

Unter 155° geht sehr wenig über, ein ziemlich grosser Theil aber siedet gegen 160° ; zwischen 160 — 170° wird verhältnissmässig wenig gewonnen, der Haupttheil des Produktes siedet aber gegen 173 — 180° , was über 180° übergeht, scheint grösstentheils aus den während der Destillationen entstandenen, unvermeidlichen Oxydationsprodukten zu bestehen.

Das gegen 160° Siedende stellt das Tereben Riban's dar; statt aber, wie er es beschrieben hat, eine noch bei -27° flüssige Verbindung zu sein, lässt es sich nicht nur durch einfaches Abkühlen mit Eis in eine feste Masse verwandeln, sondern man kann es sogar

einfach durch vorsichtig fortgesetztes Fractioniren als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, schön krystallinische Verbindung gewinnen. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es federartige, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche erst gegen 50° zum Schmelzen kommen. Es ist somit nicht mehr daran zu zweifeln, dass das sogenannte Tereben als eine selbstständige, flüssige Verbindungen gar nicht existirt; man wird zugeben müssen, dass es weiter nichts sei als das inactive Camphen.

Was zwischen $170 - 180^{\circ}$ übergeht, besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von Cymol mit beiläufig dem doppelten Volumen eines Kohlenwasserstoffes derselben Zusammensetzung wie das ursprüngliche Terpentinöl, welcher aber, wie es scheint, gegen 178° siedet, also selbst höher wie das Cymol. In allen seinen Eigenschaften stimmt dieser Kohlenwasserstoff mit dem Terpilen überein, welches der Eine von uns (W. A. T.) aus dem Terpin durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hat und welches auch durch einfaches Erhitzen des Terpentinbichlorhydrates entsteht.

Das zwischen $160 - 170^{\circ}$ Siedende besteht aus einem Gemisch der vorher erwähnten Kohlenwasserstoffe; es enthält aber, wie auch das über 170° Siedende, eine kleine Menge eines paraffinartigen Kohlenwasserstoffes.

Was die Menge der verschiedenen Produkte anlangt, so besteht gegen 20 pCt. des Rohterebens aus Kohlenwasserstoffen, welche von einer etwas verdünnten Schwefelsäure nicht weiter verändert werden, also aus Cymol und dem paraffinartigen Kohlenwasserstoff. Das übrig Bleibende mag ungefähr zu einem Drittheil aus Camphen und zu zwei Drittheilen aus Terpilen bestehen. Wie Riban, so haben auch wir beobachtet, dass beim Abdestilliren des Rohterebens zuweilen eine kleine Menge fester Substanz, welche sich durch ihre Eigenschaften als Camphen kennzeichnen lässt, im Kühlrohr abgesetzt wird.

Eine Schwefelsäure, welche durch Vermischen gleicher Volumina englischer Säure und Wasser dargestellt wird, übt bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung auf das Terpentinöl aus, erwärmt man aber letzteres damit auf gegen 80° unter häufigem starken Durchschütteln, so wird das Terpentinöl langsam seiner optischen Activität beraubt, und schliesslich erhält man ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens des Oels an im Dampfstrom destillirbaren Produkt. Es besteht dieses, wie es scheint, grösstentheils aus Terpilen, und wird Camphen überhaupt unter diesen Bedingungen gar nicht gebildet. Zu einem ähnlichen Resultat scheint Flawitzky ¹⁾ in neuerer Zeit gelangt zu sein.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1022.

Das nach dem Abdestilliren des Rohterebens im Dampfströme zurückbleibende Rohcolophen stellt ein sehr dickflüssiges Liquidum dar. Wird es für sich destillirt, so unterliegt es schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur der Zersetzung, und destillirt man nachher das Destillat mittelst eines Dampfstromes, so erhält man gegen 25 pCt. des ursprünglichen Volumens an flüchtiger Substanz. Dieses Colophendestillat besteht hauptsächlich aus denselben Verbindungen wie das Rohtereben, d. h. Camphen, Cymol und Terpilen, ersteres aber in etwas grösserer Menge wie beim Rohtereben. Ausserdem gewinnt man aus den gegen 200° siedenden Rückständen eine ansehnliche Menge einer krystallisirten Verbindung, welche der Analyse nach die Zusammensetzung des Camphols (Borneols), $C_{10}H_{17} \cdot OH$, besitzt, und durch den Schmelzpunkt (198—199°), sowie durch Ueberführung in Camphen bei Einwirkung der Salpetersäure als solches charakterisirt wird; nur ist es vollständig optisch inactiv.

Bei diesen Versuchen wurde sowohl das rechtsdrehende, amerikanische Terpentinöl, wie das ungefähr zweimal so stark linksdrehende, französische Terpentinöl angewandt, und immer die nämlichen Resultate erhalten. Es mag erwähnt werden, dass bei der Untersuchung des Terebens aus dem amerikanischen Oele nicht weniger als 25 l des Oels verarbeitet wurden und dass uns eine Menge von gegen 6 l Rohtereben zum Fractioniren zur Verfügung stand.

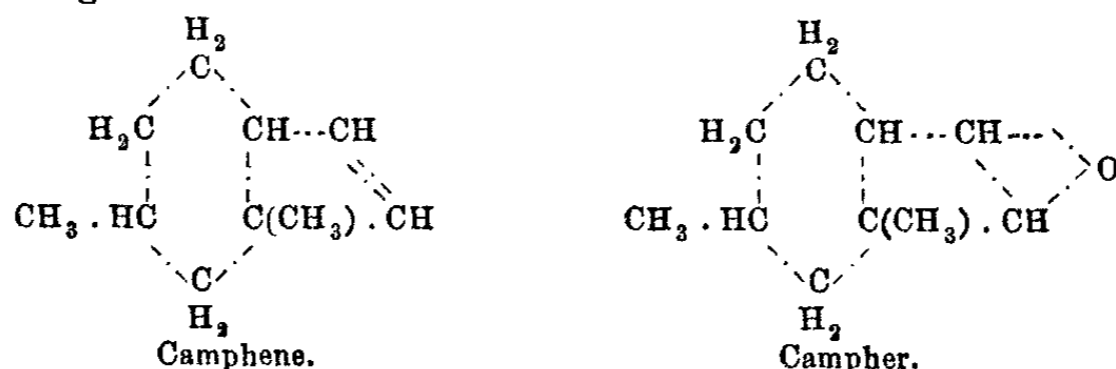
Wir haben aber auch über die Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, namentlich diejenigen, welche wie das Citronenöl gegen 176° sieden, eine Anzahl Versuche angestellt; die dabei erhaltenen Resultate verschieben wir auf eine andere Mittheilung.

Noch wollen wir schliesslich erwähnen, dass unsere Versuche in einer nächstens in dem Journal der Chemischen Gesellschaft zu London erscheinenden Abhandlung vollständig beschrieben werden sollen.

So lange wir noch im Zweifel sind über den wahren Zusammenhang der Terpene und der Camphene, lässt sich keine Interpretation der bei der Ueberführung des Terpens in Camphen durch Schwefelsäure stattfindenden Vorgänge geben; wohl aber tritt eine durchgreifende molekulare Umlagerung ein, wie z. B. bei der Bildung des Trimethyläthylens, $(CH_3)_2C = CH \cdot CH_3$, aus dem Isobutylcarbinol (Gährungsamylalkohol), $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Es ist wohl auch unzweifelhaft, dass diese Umlagerung dadurch zu Stande gebracht wird, dass das Terpentinöl sich zuerst geradezu mit der Säure verbindet, nachher aber die Elemente des Säuremoleküls auf andere Weise abgeschieden werden, d. h. die Gruppe SO_4 verbindet sich entweder

ganz oder theilweise mit anderen Wasserstoffatomen als denjenigen, womit sie in der Säure selbst ursprünglich verbunden war.

Der eine von uns hat angenommen ¹⁾, dass die Camphene mit dem Campher sehr nahe verwandt sind und dies durch folgende Formeln ausgedrückt:



Nach dieser Annahme sollte aber der aus dem Camphen dargestellte Campher in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Campher übereinstimmen. Nun aber hat Riban angegeben ²⁾, dass der aus dem linksdrehenden Camphen durch Oxydation erhaltene schwach linksdrehende Campher eine Camphersäure liefert, welche erst bei 197—198° schmilzt, wogegen die gewöhnliche Camphersäure den Schmelzpunkt 187° zeigt. Oxydirt man das inactive Camphen, welches aus Terpentinöl vermittelt Schwefelsäure dargestellt worden ist mit Chromsäure, so erhält man einen Campher, welcher, obwohl optisch inactiv, mit dem gewöhnlichen Campher die grösste Aehnlichkeit zeigt und mit demselben den Schmelzpunkt gemein hat. Die daraus vermittelt Salpetersäure erhaltene Camphersäure schmilzt aber, wie wir gefunden haben, erst bei 202°. Deren Anhydrid schmilzt bei 223°, und führt man es wiederum in die Säure zurück, so erhält man ein Produkt, welches wie vorher über 200° schmilzt.

Wir sind jetzt mit der vergleichenden Untersuchung des auf verschiedene Weisen dargestellten Camphers beschäftigt und behalten uns vor, weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand zu machen.

London und Bristol, Juli 1879.

446. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl.

(Eingegangen am 20. August.)

Es ist von Hrn. Gaskell und mir gezeigt worden, dass das Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Einwirkung des Jods auf Campher gebildet wird — das sogenannte Camphin von Claus — ausser Cymol und höheren Homologen der Benzolreihe, als Haupt-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1698.

²⁾ op. c. S. 391.

bestandtheil einen paraffinartigen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{20}$ enthält ¹⁾).

Mir gab diese Beobachtung Veranlassung, auch das Verhalten des Jods gegen Terpentinöl zu untersuchen, indem ich erwartete, dass auch auf diese Weise der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zu erhalten sei. Es hatten zwar Kekulé und Bruylants die Angabe gemacht, dass das Terpentinöl dadurch in Cymol verwandelt würde ²⁾; allein ihre Untersuchungsmethode war nicht dazu geeignet, über die Gegenwart eines solchen paraffinartigen Kohlenwasserstoffs Rechenschaft zu geben. Obschon meine Versuche vor mehr als Jahresfrist angestellt und die Hauptresultate über jeden Zweifel erhoben wurden, habe ich sie erst neulich veröffentlicht ³⁾, nachdem gewisse Erscheinungen, welche früher schwer verständlich waren, während der Arbeit, worüber von Hrn. Tilden und mir berichtet worden ist, sich aufklärten.

Das Terpentinöl wurde mit nur dem vierten Theile seines Gewichtes Jod versetzt und sodann destillirt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf ungefähr 250° gestiegen war. Erst als beiläufig die Hälfte überdestillirt war, trat eine sichtbare Einwirkung ein und wurde Jod und Jodwasserstoffsäure frei. Andere Gase wurden höchstens spurenweise entwickelt. Das Destillat wurde wieder in die Retorte gegeben und nochmals destillirt; und es wurde mehrmals auf diese Weise verfahren, bis gleich im Anfange das Auftreten der Joddämpfe zu bemerken war. Schliesslich destillirte man das ganze Produkt im Dampfströme ab. Auf diese Weise erhielt ich aus 2 l Terpentinöl 1200 ccm einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche vollständig optisch inactiv war; der Rückstand hat die Eigenschaften des Colophens, enthält aber ziemlich viel Jod.

Das Produkt wurde systematisch fractionirt. Es ging sehr wenig unterhalb 150° und oberhalb 185° über; was zwischen diesen Graden siedete, häufte sich hauptsächlich bei $155-160^{\circ}$, bei gegen 170° und bei $175-180^{\circ}$ an. Beim Fractioniren des unterhalb 150° Siedenden wurde eine ganz kleine Menge einer schweren, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit erhalten, welche, als sie für sich destillirt wurde, bei 40° zu sieden anfang, grösstentheils aber gegen 50° überdestillirte, und sich vollständig unterhalb 75° verflüchtigte; sie hatte ganz den Geruch des Jodäthyls.

¹⁾ Diese Berichte XI, 151. Es braucht kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass der letzte Satz dieses Berichts ungenau ist. Wir haben seitdem unsere Versuche fortgesetzt und die Resultate in einer Abhandlung niedergelegt, welche bald in dem Journal der hiesigen chemischen Gesellschaft abgedruckt wird.

²⁾ Diese Berichte VI, 437.

³⁾ In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 19. Juni d. J.

Die von 150° an gesammelten Destillate wurden alle mit Schwefelsäure behandelt. Es zeigte sich, dass sie nur theilweise darin auflöslich waren, aber in sehr verschiedenem Grade; aus sämtlichen Destillaten erhielt ich schliesslich gegen 300 ccm einer Flüssigkeit, welche genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie der aus Campher dargestellte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ also fast geruchlos war und sich gegen Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure vollständig neutral verhielt. Aber es ist dies scheinbar kein homogenes Produkt, sondern besteht aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine gegen 160°, der andere gegen 170° siedet. Man erinnert sich, dass Baeyer durch Erhitzen des Terpentins mit Phosphoniumjodid einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{20}$, welcher bei 160° siedet, erhalten hat¹⁾, wogegen Berthelot durch Einwirkung sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure bei hohen Temperaturen, ein bei 170° siedendes Produkt derselben Zusammensetzung dargestellt haben will; unter den Bedingungen, welche ich inne gehalten habe, scheinen sich diese beiden Kohlenwasserstoffe gleichzeitig zu bilden. Ueber die Entstehungsbedingungen, sowie über die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe behalte ich mir weitere Mittheilungen vor; sehr wahrscheinlich sind sie beide nicht primär aus dem Terpentinsöl gebildet, und habe ich schon Versuche mit den damit isomeren Kohlenwasserstoffen, welche die Entscheidung dieser Frage im Sinne haben, beinahe zu Ende geführt; wahrscheinlich ist es gerade die Gegenwart des Jods, welche das Baeyer'sche Verfahren unmöglich macht, eine nothwendige Bedingung zur Bildung des höher siedenden Hydrürs.

Als die schwefelsaure Lösung, welche beim Behandeln der bis 160° siedenden Destillate erhalten war, mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches im Dampfstrom nicht destillirbar war und alle Eigenschaften des Rohcolophens besass; daraus geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass Campher gebildet ist. Die ganze Säuremenge, welche zur Behandlung der unterhalb 168° siedenden Fractionen benutzt worden war, wurde mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und die Lösung zur Trockne verdampft; ich erhielt aber nur gegen 10 g Kalksalz, und als dieses durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt wurde, resultirte eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs, welcher leicht als Cymol zu erkennen war.

Die Sulfosäure, welche sich aus den Destillaten 168—177° darstellen liess, wurde erst gegen 170° von Salzsäure zersetzt; der Kohlenwasserstoff, welcher abgeschieden wurde, besass alle Eigenschaften des reinen Cymols; er lieferte eine Sulfosäure, deren Barytsalz sofort in den für den cymolsulfosauren Baryt charakteristischen Blättchen krystallisirte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

Die zur Behandlung der oberhalb 177° siedenden Destillate benutzte Säure lieferte ein äusserst leicht lösliches Kalksalz und als dieses auf gegen 170° mit Salzsäure erhitzt wurde, zersetzte es sich. Es wurde nur wenig Cymol erhalten; das Hauptprodukt war eine feste, schwarze, zerbrechliche Masse. Ein solches Verhalten zeigt kein einziger von den bekannten, der Benzolreihe angehörigen Kohlenwasserstoffen; aber ein eben solches Verhalten habe ich bei der Untersuchung des gegen 180° siedenden Theils des Rohcolophens bemerkt, und bin ich daher geneigt zu glauben, dass das sogenannte Terpilen auch bei der Einwirkung des Jods auf Terpentinöl gebildet wird ¹⁾.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass ausser Cymol kein anderer Kohlenwasserstoff der Benzolreihe gebildet wird. Ein ganz anderes Resultat wurde von Preis und Raymann erhalten ²⁾, aber bei ihren Versuchen wurde das Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren während 12 bis 14 Stunden auf 230–250° erhitzt, und es sind wohl die von ihnen untersuchten Produkte grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich aus dem Cymol entstanden. Es wäre aber denkbar, dass sie auch theilweise aus den oben erwähnten Hydruren hervorgegangen sind, und ich behalte mir vor, diese Möglichkeit einer Prüfung zu unterziehen.

447. Henry E. Armstrong: Ueber die Bildung des Cymols und des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$ durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpene.

(Eingegangen am 20. August.)

Als ich vor mehreren Monaten Hrn. Hugo Müller mittheilte, dass ich mit der Untersuchung des Terebens beschäftigt sei, hatte derselbe die Güte, mir ein Produkt zu übergeben, welches er aus einer grossen Menge amerikanischen Terpentinöls durch Behandlung mit Schwefelsäure selbst dargestellt hatte. Nachdem es durch Destillation im Dampfströme vom Colophen befreit war, betrug seine Menge ungefähr 1500 g. Ich habe es zuerst sorgfältig fractionirt, sodann jede Fraction mit Schwefelsäure behandelt.

Es stellte sich heraus, dass überhaupt kein Tereben, d. h. Camphen, vorhanden sei; durch zu lange fortgesetzte Behandlung mit der Säure war es wohl vollständig polymerisirt worden. Das Meiste be-

¹⁾ Es wäre möglich, dass auch Cymolbhydrür (Cynen) gebildet wird; dessen Siedepunkt soll aber nach Gräbe unterhalb 175° liegen (diese Berichte V, 680). Ich bin damit beschäftigt diesen Kohlenwasserstoff darzustellen, um das Verhalten seiner Sulfosäure kennen zu lernen.

²⁾ Diese Berichte XII, 219.

stand aus Cymol, aber ein immerhin bedeutender Theil — gegen 400 g — war in der Säure ganz unlöslich. Es wurde diese unlösliche Substanz hauptsächlich aus den gegen 170° siedenden Fractionen gewonnen, und nachdem dieser Theil durch weiteres Fractioniren gereinigt worden war, stellte er eine fast geruchlose, paraffinartige Flüssigkeit vom Siedepunkt $170-172^{\circ}$ dar, welche der Analyse und den Eigenschaften nach identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, welcher aus dem Campher von Hrn. Gaskell und mir erhalten wurde.

Es war nun die Frage, wie man sich das Auftreten eines solchen Kohlenwasserstoffs unter diesen Umständen erklären sollte. Am nächsten lag es, anzunehmen, dass er schon ursprünglich im Terpentinöl vorhanden sei. Um vollständig unverfälschtes Terpentinöl zu haben, liess ich mir rohes Terpentin, gerade wie es von den Bäumen herabfliesst, von Bordeaux kommen, und destillirte ich das Oel im Dampfstrome heraus. Dieses Oel wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) behandelt, das Unangegriffene mittelst Dampfes abdestillirt, nochmals mit einer stärkeren Säure (4 : 1) behandelt und wiederum im Dampfstrome destillirt. Auf diese Weise erhielt ich gegen 5 pCt. einer genau wie Cymol riechenden Flüssigkeit; wurde aber diese mit erwärmter, concentrirter Säure behandelt, so lösten sich nur gegen 90 pCt. auf. Der Rückstand war derselbe Kohlenwasserstoff, welchen ich aus dem Müller'schen Produkt abgeschieden hatte. Aus dem russischen Terpentinöl gewann ich auf ähnliche Weise ungefähr 8 pCt. Cymol und 2 pCt. des paraffinartigen Kohlenwasserstoffs; aus einer Anzahl anderer Oele, welche ich untersuchte, erhielt ich aber ungefähr dieselben Mengen der zwei Verbindungen wie aus dem amerikanischen Terpentinöl.

Bei der Behandlung des Terpentinöls mit Säure von verschiedener Stärke bemerkte ich aber bald, dass die Menge dieser zwei Kohlenwasserstoffe keine constante sei. Z. B. erhielt ich aus 500 ccm Oel, welches mit verdünnter Säure (2 : 1) behandelt wurde, 23.5 ccm eines Kohlenwasserstoffgemenges, von dem gegen 4 ccm unlöslich waren; dagegen erhielt ich aus 500 ccm desselben Oels, welche aber zuerst mit 60 ccm concentrirter Säure behandelt wurden, 59.5 ccm eines Gemenges, von dem 9.5 ccm unlöslich waren. Hiernach war es also kaum zu bezweifeln, dass sowohl das Cymol wie der paraffinartige Kohlenwasserstoff grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich, durch Einwirkung der Säure gebildet wurden. Diese Vermuthung stieg zur Gewissheit, als es mir gelang, dasselbe Resultat mit dem Terpin, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, zu erhalten. Als 400 g dieses Körpers im Zustande vollständiger Reinheit mit verdünnter Säure behandelt wurden, resultirten schliesslich 16.5 ccm einer Flüssigkeit von reinem, cymolartigen Geruch, von der 1.5 ccm in concentrirter Schwefelsäure unlöslich waren. Es erklärt diese Beobachtung das von Hempel sowie von Tilden beobachtete

Auftreten der Toluylsäure und Terephtalsäure bei der Oxydation des Terpins.

Es scheint der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ mit besonderer Leichtigkeit aus den Terpenen und damit verwandten Verbindungen zu entstehen. Z. B. ist er von Hrn. Tilden und mir unter den Produkten der Zersetzung des Rohcolophens gefunden worden. Er ist auch ein Bestandtheil der sogenannten Harzessenz, welche durch Destillation des Colophoniums gewonnen wird, und er bildet sich bei der Einwirkung des Natriums auf die Terpentinsäurechlorhydrate, wie ich gefunden habe und wie auch neulich Montgolfier beobachtet hat. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

448. H. F. Wiebe: Ueber die absolute Ausdehnung der flüssigen und starren Körper.

(Eingegangen am 26. August.)

Die Gay-Lussac'sche Regel bringt bei der Materie im gasförmigen Zustande die ausdehnende Wirkung der Wärme zur klaren Anschauung; die zwischen den Molekülen wirksame Wärme ändert die Abstände derselben in einfachen Verhältnissen, weil die Moleküle so weit von einander entfernt sind, dass sie aufeinander keine Wirkung mehr ausüben. Die flüssigen und starren Körper bestehen aus Molekülgruppen, die offenbar durch diejenigen besonderen Kräfte, welche von den Molekülen ausgehen, gebildet werden.

Diese molekularen Cohäsionskräfte werden durch die Wärmeausdehnung gemessen und zwar steht die absolute Ausdehnung des Atoms, das ist der auf das Atomvolumen bezogene Ausdehnungscoefficient, in Beziehung zu der Anzahl Atome, welche sich zu einer flüssigen oder festen Molekülgruppe vereinigen.

Mittelst dieser Anschauung vermögen wir in den Kern der Ausdehnungsgesetze der flüssigen und starren Körper einzudringen und zu zeigen, wie für die ganze Scala der Aggregatzustände ein gemeinsames Ausdehnungsgesetz gilt. Ueberdies ergeben sich noch andere interessante theoretische Folgerungen, von denen wir aber jetzt nur einige kurz andeuten können.

Beim Siedepunkt sowohl als beim Schmelzpunkt haben alle Körper gleiche Cohäsion. Wenn wir daher die absolute Ausdehnung mit den um den umgekehrten Ausdehnungscoefficienten (0.00365) vermehrten Temperaturen dieser Fixpunkte multipliciren, so erhalten wir vergleichbare Zahlen; diese sind sämmtlich Multipla des Ausdehnungscoefficienten.

Der Kürze wegen geben wir in den folgenden zwei Tabellen in der ersten Columne nach den Elementen gleich die absolute Ausdehnung, wie sie von uns auf Seite 610 des XI. Jahrganges dieser Berichte angegeben ist, die zweite und dritte Columne enthält den Siedepunkt oder Schmelzpunkt in gewöhnlicher Zählung oder in sogenannter absoluter Temperatur, die vierte das Produkt aus der absoluten Ausdehnung und der Temperatur und endlich die fünfte den Ausdehnungskoeffizienten und die für jeden Stoff charakteristische Constante m , welche in Beziehung zu stehen scheint mit der Anzahl Atome, welche eine starre oder eine flüssige Molekülgruppe bilden.

1. Tabelle.

Element	I absolute Ausdehnung für 1 Grad	Siedepunkt		IV Produkt III . I	V Ausdehnungs- coefficient m
		II ingewöhn- licher Zählung	III insog. ab- sol. Tem- peratur		
S	0.003015	447	722	2.17683	0.003628 . 600
Se	0.001872	700	975	1.82520	0.003650 . 500
Te	0.001029	1146	1421	1.46221	0.003655 . 400
Zn	0.000795	1040	1315	1.045425	0.003485 . 300
Cd	0.001188	860	1135	1.348380	0.003371 . 400

2. Tabelle.

Element	I absolute Ausdehnung für 1 Grad	Schmelzpunkt		IV Produkt III . I	V Ausdehnungs- coefficient m
		II ingewöhn- licher Zählung	III insog. ab- sol. Tem- peratur		
S	0.003015	113.6	388.6	1.171629	0.003905 . 300
Se	0.001872	217	492	0.921024	0.003607 . 250
Te	0.001029	489	764	0.786156	0.003931 . 200
Zn	0.000795	412	687	0.546165	0.003641 . 150
Cd	0.001188	315	590	0.700920	0.003505 . 200
As	0.000222	500	775	0.172050	0.003721 . 50
Sb	0.000630	430	705	0.444150	0.003701 . 120
Bi	0.000864	264	539	0.465696	0.003725 . 125
In	0.001911	176	451	0.861861	0.003834 . 230
Tl	0.001557	290	565	0.879705	0.003665 . 240
Pb	0.001530	334	609	0.931770	0.003728 . 250
Fe	0.000255	1600	1875	0.478125	0.003825 . 125
Co	0.000255	1500	1775	0.452625	0.003621 . 125
Ni	0.000255	1450	1725	0.439875	0.003520 . 125

Bezüglich des Tellurs ist zu bemerken, dass dessen Siedepunkt hypothetisch ist (vgl. darüber Carnelley, Chemical News Vol. 39, p. 286). Die Uebereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten der Elemente der einzelnen Gruppen sowohl als auch überhaupt lässt nichts

zu wünschen übrig, wenn man bedenkt, dass ja auch die Gase etwas verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben und überdies für alle hier aufgeführten Körper von dem Ausdehnungskoeffizienten bei 40° ausgegangen ist.

Es ergibt sich zunächst aus den Tabellen, dass die Temperaturintervalle vom sogenannten absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt und von diesem bis zum Siedepunkt unter sich in Bezug auf die Wärmeausdehnung gleichwerthig sind. Ferner: dass wahrscheinlich die Anzahl der zu einer flüssigen oder festen Molekülgruppe sich vereinigenden Atome bei Elementen derselben chemischen Gruppe in einfachen Verhältnissen stehen.

Wenn a das Atomgewicht, d die Dichte, α den mittleren Ausdehnungskoeffizienten innerhalb der durch den Schmelzpunkt und durch den Siedepunkt begrenzten Temperaturintervalle und T die Temperatur des Siedepunktes oder Schmelzpunktes vom sog. absoluten Nullpunkt an gerechnet bedeuten und β den Ausdehnungskoeffizienten im gasförmigen Zustande, so besteht die allgemeine Beziehung

$$\frac{a\alpha}{d}T = \beta \cdot m,$$

in welcher Gleichung m in Beziehung steht zu der Anzahl Atome, welche eine starre oder flüssige Molekülgruppe bilden.

Um die Fruchtbarkeit unserer theoretischen Deutung der absoluten Ausdehnung noch an einem anderen Beispiele zu zeigen, wenden wir dieselbe auf homologe Reihen organischer Körper an, es ergeben sich alsdann überraschend einfache Verhältnisse.

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Columne nach der Substanz die mittlere absolute Ausdehnung zwischen dem Schmelzpunkt und Siedepunkt oder, wenn der Schmelzpunkt nicht bekannt ist, zwischen 0° und dem Siedepunkt; die Zahlen der übrigen Columnen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Substanz	I mittlere absolute Ausdehnung pro 1 Grad	II Siedepunkt in gewöhnlicher Zählung	III vom abs. Nullpunkt gezählt	IV Produkt III . I	V
Ameisensäure . . .	0.04326	100	375	15.6	5.2 . 3
Essigsäure	0.06828	117.3	392.3	26.2	5.2 . 5
Buttersäure	0.10235	144	421	46.8	5.2 . 9
Methylalkohol	0.05000	66.3	341.3	17.06	8.5 . 2
Aethylalkohol	0.07143	78.3	353.3	25.26	8.5 . 3
Amylalkohol	0.12500	131.8	406.8	50.8	8.5 . 6

Hiernach lassen sich leicht allgemeine Formeln für die Siedepunkte dieser beiden homologen Reihen aufstellen. Für die Säuren wird die Constante 5.2 mit der um Eins vermehrten Anzahl der im gasförmigen

Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, für die Alkoholreihe die Constante 8.5 mit der halben Anzahl der Wasserstoffatome.

Wir gedenken bald auf diese und noch andere interessante Ergebnisse unserer Betrachtungen über die absolute Ausdehnung ausführlicher zurückzukommen.

Berlin, im August 1879.

449. Thomas Maxwell: Ueber Paranitrophenylessigsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Die Derivate der Phenylelessigsäure haben, seitdem Baeyer die nahe Beziehung derselben zum Oxindol nachgewiesen hat und H. Salkowski Phenylelessigsäure bei der Pankreasfäulniß der Hornsubstanz und der Wolle auffand, erneutes Interesse gewonnen.

Radziszewski¹⁾ erhielt durch Nitrirung der Phenylelessigsäure in vorherrschender Menge eine bei 114° C. schmelzende Nitrophenylelessigsäure, welche er als reine Paraverbindung anspricht. Aus der Mutterlauge erhielt er mit Hülfe der Bariumsalze eine bei 98° C. schmelzende Nitrosäure, welche er als Orthonitrophenylelessigsäure bezeichnet.

Zur Darstellung des Oxindols konnte Baeyer das Gemenge der rohen Nitrosäuren benutzen, ohne zuvor die Orthosäure zu isoliren, da durch die innere Anhydridbildung des letzteren bei der Reduction zu Oxindol von der zugleich entstandenen Paraamidophenylelessigsäure eine leichte Trennung möglich war. Hierbei bemerkte Prof. Baeyer, dafs die bei 114° C. schmelzende Paranitrophenylelessigsäure eine gewisse Menge Oxindol bei der Reduction gab, so dass die Existenz dieser Säure als chemisches Individuum sehr in Frage gestellt war. Es schien deshalb eine neue Untersuchung der Nitroderivate der Phenylelessigsäure für geboten. Schon früher wurde versucht, die isomeren Säuren mit Hülfe der Bariumsalze zu trennen, aber ohne zu einem günstigen Resultat zu gelangen.

Ich habe durch Darstellung der Methyläther der Nitrophenylelessigsäuren einen passenden Weg zur Trennung gefunden, und ist es mir bis jetzt gelungen die Paranitrophenylelessigsäure rein zu erhalten; dieselbe besitzt durchaus abweichende Eigenschaften von den von Radziszewski angegebenen. Zur Darstellung der Phenylelessigsäure verseifte ich das Benzylcyanid mit englischer Schwefelsäure. 20 g Benzylcyanid wurden mit 40 g Schwefelsäure langsam erhitzt. Sobald eine Reaction eintritt, giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser;

¹⁾ Diese Berichte II, 209 und III, 648.

es scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, der in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, und wie Hr. A. Scheibe nachgewiesen hat, aus dem bei 158° C. schmelzenden Amid der Phenyllessigsäure besteht. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kocht so lange mit Natronlauge, bis die Entwicklung des Ammoniaks beendigt ist, fällt die Phenyllessigsäure mit Schwefelsäure, filtrirt die abgeschiedene Säure ab und extrahirt die Mutterlaugen wiederholt mit Aether.

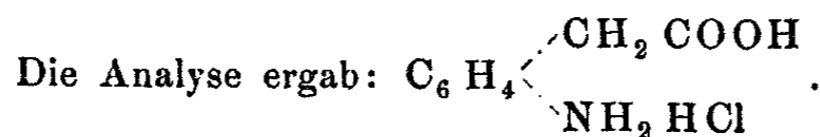
Zur Nitrirung werden 20 g Phenyllessigsäure in 200 g rauchender Salpetersäure eingetragen; sobald die heftige Reaction beendigt ist, giesst man in etwa das Vierfache kalten Wassers und lässt langsam auf dem Wasserbad verdunsten. Nachdem die Flüssigkeit eingeengt ist, krystallirt beim Erkalten die bei 114° C. schmelzende Säure heraus; durch weiteres Eindampfen auf ein kleines Volumen erhält man ein bei circa 98° C. schmelzendes Säuregemisch. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser der bei 114° C. schmelzenden sogenannten Paranitrophenylsäure erhält man schliesslich eine geringe Menge eines Produkts, welches bei 150° C. schmilzt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol hingegen verändert sich der Schmelzpunkt nicht.

Zur Darstellung des Methyläthers wird die Lösung der bei 114° C. schmelzenden Nitrosäure in dem dreifachen Gewicht Methylalkohol mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einigen Stunden Stehen wird der Methylalkohol und die Salzsäure verjagt, mit einer verdünnten Lösung von kohlen saurem Natron geschüttelt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelb gefärbtes Oel, aus dem bald dicke, lange Spiesse anschiessen. Dieselben werden von der Mutterlange durch Absaugen getrennt, gut abgepresst und aus viel kochendem Ligroin umkrystallisirt. Es werden so 2—3 Zoll lange, glänzende Nadeln erhalten, die bei 54° C. schmelzen und sich bei der näheren Untersuchung als reiner Paranitrophenyllessigsäuremethyläther erwiesen.

Die Verseifung des prachtvoll krystallisirenden Methyläthers muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, da sonst immer ein rothgelber Körper entsteht, der bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde. Man verfährt am besten so, dass man wenig des Aether in kochendes Wasser bringt und tropfenweise Natronlauge zusetzt, bis das Oel ganz verschwunden ist. Man lässt erkalten; wenn unverseifter Aether auskrystallisirt, so filtrirt man von demselben ab. Beim Ansäuern fällt die Säure, die bei 151.5—152° C. schmilzt, als schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und wenig Thierkohle erhält man die Säure in langen, seiden glänzenden Nadeln, die ebenfalls bei 151.5—152° C. schmelzen.

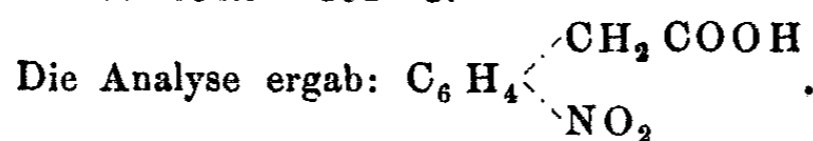
1 g der Säure wurde mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Schon beim Kochen findet Ausscheidung von Kry-

stallen statt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die fast quantitativ erhaltene Nitrobenzoësäure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 238° C. Es war somit nur Paranitrobenzoësäure entstanden. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand kein Oxindol, sondern wurde nur das in langen, schönen Nadeln krystallisirende, salzsaure Salz der Amidophenylelessigsäure erhalten. Das Salz ist wasserfrei.



	Berechnet für $C_8H_9NO_2HCl$	Gefunden
Cl	18.938	18.654.

Die Paranitrophenylelessigsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und schmilzt bei 151.5—152° C.



	Berechnet für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	53.0388	53.1105
H	3.8673	4.0433.

Die Alkalisalze der Säure sind sehr leicht löslich in Wasser.

Das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27.5653	27.6033.

Das Zinksalz erhält man durch Lösen von Zinkoxyd in der kochenden wässrigen Lösung der Säure; es krystallisirt in dicken Nadeln. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser. Die Analyse spricht für das Vorliegen eines sauren Zinksalzes.

	Berechnet	Gefunden
Zn	7.692	8.293.

Das Silbersalz erhält man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von paranitrophenylelessigsäurem Ammoniak als dicken, weissen Niederschlag; es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, fast farblosen Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.5	37.333.

Der Methyläther der Paranitrophenylelessigsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; wird besonders schön aus viel heissem Ligroin erhalten. Schmelzpunkt 54°. Beim Zusatz von einigen Tropfen von alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung des Aethers entsteht eine schöne violette Färbung.

Die Analyse ergab: $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden
C	55.3856	55.6292
H	4.6054	4.9102.

Der Aethyläther wurde aus der reinen Paranitrophenyllessigsäure wie der Methyläther dargestellt. Aus heissem Ligroin krystallisirt er, wenn die Lösung concentrirt ist, in dünnen Blättchen; beim langsamen Verdunsten in breiten, dünnen Platten und schmilzt bei 65.5—66° C. Er giebt auch die violette Färbung mit alkoholischer Kalilauge. Wie der Methyläther ist er leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Ligroin.

Die Analyse ergab: $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57.4162	57.5441
H	5.2631	5.3936.

Die von dem Methyläther der Parasäure abgesaugte Mutterlauge erstarrt bei niedriger Temperatur beinahe vollständig. Der Krystallkuchen wird mehrmals zwischen abgekühltem Papier abgepresst, wieder geschmolzen und nach dem Erstarren wieder abgepresst. Man erhält so ein bei 18° C. schmelzendes Produkt, welches sich nur schwierig aus Ligroin durch Abkühlen umkrystallisiren lässt, wobei der Schmelzpunkt kaum stieg. Beim Verseifen des Aethers wurde eine bei 113° C. schmelzende Säure erhalten. Beim Oxydiren dieser Säure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Säuregemisch, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Wasser zu ungefähr gleichen Theilen Paranitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 235° C. und Orthonitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 138° C. erhalten wurde. Bei der Reduction entstand ungefähr die Hälfte der angewendeten Säure aus Oxindol.

Die Analyse ergab: $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	53.0386	53.0403
H	3.8673	3.9273
N	7.7347	7.0802.

Es krystallisirten demnach ebenso wie es für die Nitrobenzoësäuren nachgewiesen ist, sowohl die freie Nitrophenyllessigsäure als auch deren Aether zusammen, und es besitzen diese Gemenge bestimmte Schmelzpunkte.

Versuche, aus der niedriger schmelzenden, leichter löslichen Nitrophenylessigsäure einen krystallisirenden Methyläther zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Der als Oel erhaltene Aether setzte auch nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab, auch nicht in einem Kältegemisch. Hingegen krystallisirte der Aethyläther zum grössten Theile, und schmolz derselbe nach dem Umkrystallisiren aus Ligrion, aus welchem er in kleinen, dünnen Blättchen erhalten wurde, bei 50° C.

Die Analyse dieses Aethers ergab: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2COOC_2H_5 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57.416	57.249
H	5.263	5.45.

Durch Verseifen wurde wieder ein Säuregemisch von Schmelzpunkt 113° C. erhalten. Beim Umkrystallisiren aus viel Wasser scheidet sich zuerst eine Säure aus, die bei 151.5—152.6° C. schmolz, also reine Paranitrophenylessigsäure war. Aus der Mutterlauge wurde wieder die bei 113° C. schmelzende Säure erhalten, auch stieg der Schmelzpunkt durch öfteres Umkrystallisiren nicht wesentlich.

Es liegt demnach wieder eine Molekularverbindung der Para- und Orthonitrophenylessigsäure vor.

450. Ferd. Tiemann und C. Preusse: Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX; eingegangen am 15. August.)

Man hat in letzterer Zeit zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs entweder gasvolumetrische Methoden, oder ein von Schützenberger und Risler¹⁾ ausgearbeitetes volumetrisches Verfahren oder endlich eine von Mohr²⁾ angegebene Titrimethode angewandt. Wir haben die drei genannten Verfahrensweisen einer vergleichenden experimentellen Prüfung unterworfen und haben sie im Folgenden nochmals genau beschrieben, um ein Urtheil über ihre zweckmässige Anwendbarkeit in irgend einem gegebenen Falle zu ermöglichen.

I. Gasvolumetrische Methode.

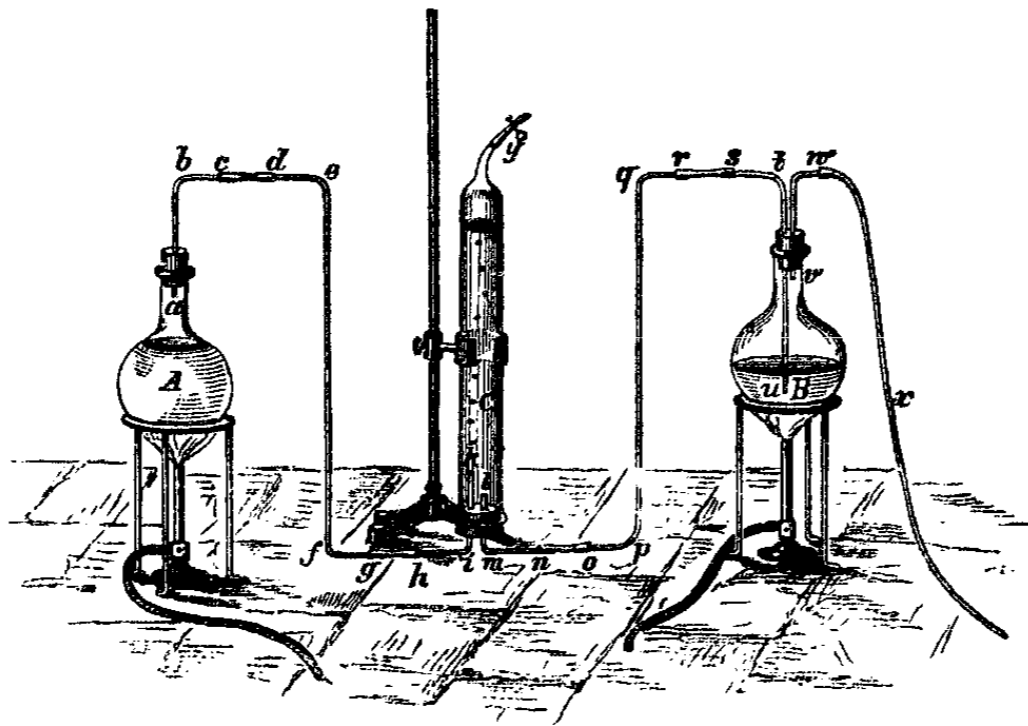
Will man dieselbe anwenden, so müssen die gelösten Gase zuvor von dem Wasser getrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man die Gase in ein über dem zu untersuchenden

¹⁾ Bulletin de la société chimique 1873, t. XIX, 152 und t. XX, 145.

²⁾ Mohr's Titrimethode. V. Auflage. S. 220.

Wasser hergestelltes Vacuum strömen lässt, oder dass man die Gase durch Erhitzen austreibt und über Quecksilber, resp. siedendem Wasser aufsammelt, oder aber, dass man sich zu dem genannten Zwecke der vereinigten Wirkung höherer Temperatur und eines Vacuums bedient¹⁾. Der Sauerstoffgehalt der auf die eine oder andere Weise isolirten Gase wird nach Ueberführung derselben in ein Eudiometer mittelst bekannter gasometrischer Methoden festgestellt.

E. Reichardt²⁾ hat vor einiger Zeit einen sehr einfachen Apparat zum Austreiben von gelösten Gasen aus Flüssigkeiten und zum quantitativen Aufsammeln dieser Gase construirt, welcher aber den Nachtheil hat, dass die letzten Reste der Gase aus dem Sammelbehälter nur schwierig in ein Eudiometer überzuführen sind. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man dem Reichardt'schen Apparat eine etwas andere Gestalt giebt. Wir haben bei unseren Versuchen den folgenden Apparat in Anwendung gebracht.



Zwei auf Dreifüssen stehende Kochflaschen *A* und *B*, von denen eine jede ungefähr 1 Liter Wasser fasst, sind durch ein System von Röhren mit dem Gassammler *C* verbunden. Die Kochflasche *A* ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die bei *b* rechtwinklig gebogene Glasröhre *abc* steckt. Ein Kautschuk-schlauch stellt die Verbindung derselben mit der zweimal rechtwinklig

¹⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 18, Herbert Mc. Leod. Zeitschrift für analyt. Chem. 1870, 364 und Journ. of the chem. soc. Bd. VII, 307 und Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl., Bd. II, 198.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. 1872, 271.

gebogenen Röhre *defg* her, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler *C* vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist circa 300 mm hoch und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch *y* verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschliesst die untere Oeffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die bei *i* rechtwinklig gebogene Röhre *hik*, welche circa 80 mm in den Gassammler hineinragt und bei *h* mit der Röhre *defg* verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die bei *m* rechtwinklig gebogene Röhre *lmn*, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt. Die damit verbundene, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre *opqr* vermittelt die Communication der Flüssigkeiten in dem Gassammler *C* und in der Kochflasche *B*. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr *stu* endigt circa 10 mm über dem Boden der Kochflasche und ist bei *s* mit der Röhre *opqr* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *vw* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit bei *w* einen dünnen Kautschukschlauch *x* von circa 1 m Länge, welchen man zweckmässig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukröhrchen zwischen *c* und *d* schliessen zu können.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuche vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit verdünnter, circa 5 procentiger, wenn möglich kurz vorher ausgekochter Natronlauge, entfernt die Kochflasche *A*, indem man die Kautschukverbindung bei *c* von dem Rohre *abc* abstreift und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* die verdünnte Natronlauge aus der Kochflasche *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukröhrchen bei *y* und *d* durch angelegte Quetschhähne verschliesst. Man füllt danach die Kochflasche *A* bis zum Rande mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr *abc* tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochflasche *A* und dem Gassammler *C* her, indem man das freie Ende des bei *d* befindlichen Kautschukschlauches über *bc* streift und den Quetschhahn abnimmt.

Die Flüssigkeit im Kolben *B* wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche *A* zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbirte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche *A*, sowie die in der verdünnten Natronlauge des Gassammlers *C* gelösten

Gase sammeln sich in dem oberen Theile von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei *y* aufgesetzten Quetschhahns und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche *A* zu erhitzen, setzt zwischen *c* und *d* den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche *A* und entleert dieselbe. Die in dem Gassammler *C*, sowie die im Kolben *B* vorhandene verdünnte Natronlauge ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von aussen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in *B* andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustande ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die erkaltete Kochflasche *A*, deren Capacität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre verdrängt wird. Man verbindet das Rohr *abc* in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohre *defg*, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftbläschen mit einzuschliessen. Nachdem man die zwischen *c* und *d* befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler *C* über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens *A* nun so zu reguliren, dass durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsrohren *lmn*, *opqr* etc. in den Kolben *B* übertreten und so verloren gehen.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A*, sowie die im Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten, und die Flüssigkeit steigt in Folge dessen aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet, ob dabei in dem Kolben *A* eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben *A* von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendet, sobald die zurücksteigende heisse Flüssigkeit den Kolben *A* vollständig erfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch *y* eine mit Wasser gefüllte dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heissen Flüssigkeit in *C* befindliche Gas durch Einblasen von Luft in *x* und Lüften des Quetschhahns bei *y* in ein Eudiometer über. Wir haben uns bei unseren Versuchen gewöhnlich eines mit einem Zweiweghahn versehenen u-förmigen Eudiometers bedient. Es gelingt dabei leicht,

das Gas in das Eudiometer überzuführen, ohne dass in letzteres mit dem Gase mehr als ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit gelangen. Das Transferiren des Gases wird in diesem Falle noch dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus dem Eudiometer ansaugen kann, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre über dem Gase vorhandene Wasser mit Hülfe des Zweivegehahns entfernt hat.

Aus den in der Natur vorkommenden Wassern wird durch Erhitzen zusammen mit den übrigen Gasen die vorhandene freie und halb gebundene Kohlensäure ausgetrieben, deren Menge im Wasser leicht nach dem von Pettenkofer ¹⁾ angegebenen Titrirverfahren bestimmt werden kann. Um die Kohlensäure aus den entbundenen Gasen zu entfernen, wenden wir als Sperrflüssigkeit bei dem soeben beschriebenen Apparat verdünnte Natronlauge und nicht Wasser an.

Das im Eudiometer befindliche Gasgemisch ist in der von Bunsen ²⁾ angegebenen Weise auf einen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen zu untersuchen. Werden diese gefunden, so isolirt man aus einem neuen Wasserquantum die gelösten Gase und bestimmt die Menge des darin vorhandenen Sauerstoffs, indem man denselben von einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium absorbiren lässt.

Wenn das auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltene Gasgemisch, wie dies meist der Fall ist, nur aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, so bestimmt man den Sauerstoff am besten durch Verpuffen mit Wasserstoff. Man hat dabei zu beachten, dass das Gasgemisch sich durch den Inductionsfunken entweder garnicht entzünden lässt oder doch nur unvollständig verbrennt, wenn nach dem Hinzufügen von Wasserstoff das Gesamtvolum der Gase das Volum des darin vorhandenen Sauerstoffs um mehr als das Zehnfache übertrifft ³⁾. Man hat daher Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, ausser Wasserstoff noch elektrolytisches Knallgas hinzuzumischen; jedoch darf das nach dem Durchschlagen des Inductionsfunken verschwindende Volum nie mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Gasvolumens betragen, da sonst bei dem Verpuffen nicht nur Wasser, sondern auch Salpetersäure gebildet wird. Bunsen ⁴⁾ folgert aus Versuchen, welche er mit Knallgas und Luft angestellt hat, dass auf 100 Vol. nicht brenn-

¹⁾ Siehe Kubel-Tiemann. Anleitung zur Untersuchung von Wasser. II. Aufl. S. 118 und Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl., Bd. I, 440.

²⁾ Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 73 u. 74.

³⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 81.

⁴⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 72. 73.

barer Gase nie mehr als 24—64 Vol. brennbarer Gase angewandt werden sollten; nach unseren Beobachtungen darf man diese Grenze, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in der angegebenen Weise verrücken, wenn schliesslich überschüssiger Wasserstoff unverbrannt zurückbleibt.

Gewöhnlich genügt es, wenn man den durch Auskochen von Wasser erhaltenen Gasen das gleiche Volum Wasserstoff hinzusetzt; häufig hat man eine noch kleinere Menge anzuwenden. Von dem elektrolytischen Knallgas lässt man bei dem ersten Versuch ein nur geringes Volum eintreten und controlirt durch einen zweiten Versuch unter Anwendung von etwas mehr Knallgas, ob die Verbrennung im ersten Falle eine vollständige gewesen ist. Die in dem u-förmigen Eudiometer befindlichen Gase werden durch Eingiessen und Ausfliessenlassen von Quecksilber vollständig gemischt, bevor man den Inductionsfunken durchschlagen lässt.

Um die Anwendbarkeit des im Vorstehenden beschriebenen Apparates zu prüfen, haben wir ausgekochtes, destillirtes Wasser bei einer bestimmten Temperatur und bei einem von 760 mm nur ganz unerheblich abweichenden Barometerstande mit Luft gesättigt und darin den Sauerstoff bestimmt.

Aus 870 ccm von bei 12° C. und 760.5 mm B. mit Luft gesättigtem Wasser wurden

	18.6 ccm Gas erhalten.
Dazu Wasserstoff	20 -
	Summa 38.6 ccm.

Nach der Explosion hinterblieben 19.7 -

Es sind mithin verschwunden 18.9 ccm.

870 ccm Wasser enthalten also $\frac{18.9}{3} = 6.3$ ccm Sauerstoff.

Der Gehalt von 1000 ccm Wasser an Sauerstoff beträgt danach 7.24 ccm.

Barometerstand während des Versuchs 761 mm

Temperatur 18°

Tension des Wasserdampfes bei 18° 15.3.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Daten die obigen 7.24 ccm auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser von 12° aus der Luft 6.66 ccm Sauerstoff aufgenommen hat.

Der Absorptionscoefficient der Luft für Wasser von 12° ist nach Bunsen¹⁾ 0.01882; 1 Liter Wasser ist also im Stande, unter einem Druck von 760 mm, bei 12° 18.82 ccm Luft von 0° und 760 mm B.

¹⁾ Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 387.

aufzulösen. Die im Wasser aufgelöste Luft besteht nach Bunsen¹⁾ im Mittel

aus 34.91 pCt. Sauerstoff
und 65.09 - Stickstoff.

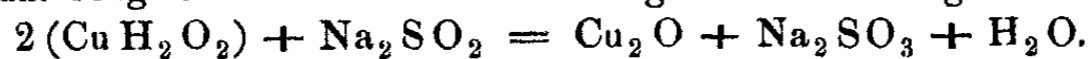
In den obigen 18.82 ccm Luft sind daher 6.57 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. enthalten, während wir den Sauerstoffgehalt des bei 12° mit Luft gesättigten Wassers zu 6.66 ccm finden. Beide Werthe stimmen fast vollständig überein.

Wir bemerken beiläufig, dass wir unter Anwendung des obigen Apparates auch den Stickstoffgehalt des mit Luft bei bestimmten Temperaturen gesättigten Wassers nahezu übereinstimmend mit den von Bunsen ermittelten Werthen gefunden haben. Die Menge des Stickstoffs ergibt sich in allen Fällen, in denen man es nur mit Sauerstoff und Stickstoff zu thun hat, leicht aus der Differenz zwischen dem beobachteten Gesamtgasvolum und dem darin bestimmten Sauerstoffvolum.

II. Methode von Schützenberger und Risler.

Man setzt ein bestimmtes Wasserquantum einer Lösung von indigweissulfosaurem Natrium hinzu und erschliesst die Menge des in dem angewandten Wasser vorhandenen Sauerstoffs indirect aus der Menge des bei dem Versuch gebildeten indigblausulfosauren Natriums, indem man die letztere Verbindung in indigweissulfosaures Natrium mittelst einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium²⁾ zurückverwandelt, deren Reduktionsvermögen zuvor durch Titriren mit einer ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden ist.

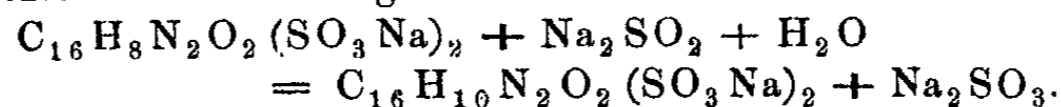
In Ammoniak gelöstes Kupferoxydhydrat und hydroschwefligsaures Natrium reagiren zunächst nach der folgenden Gleichung aufeinander:



Das Ende dieser Reaction ist durch die Entfärbung der blauen Kupferlösung gekennzeichnet.

Diejenige Menge der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium, welche im Stande ist, 2 Mol. Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul zu reduciren, zeigt mithin 1 Atom Sauerstoff an.

Hydroschwefligsaures Natrium reducirt indigblausulfosaures Natrium ebenfalls; die dabei eintretende Reaction kann man sich durch die nachstehende Gleichung veranschaulichen:



¹⁾ Ibid. S. 224.

²⁾ H. E. Roscoe und C. Schorlemmer bezeichnen in ihrem neuerdings herausgegebenen, ausführlichen Lehrbuche der Chemie Bd. I, S. 253 die hydroschweflige Säure H_2SO_2 als unterschweiflige Säure und nennen die bisher als unterschweiflige Säure bezeichnete Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dithionige Säure. Wir verkennen das Rationelle dieser Bezeichnungsweise nicht, glauben aber doch in dem obigen Aufsätze, um Irrthümer zu vermeiden, die ältere Nomenclatur beibehalten zu sollen.

Die vollständige Umwandlung von indigblausulfosaurem Natrium in indigweissulfosaures Natrium giebt sich dadurch zu erkennen, dass die blaue Farbe der Lösung in eine hellgelbe übergeht.

Das zu der Methode von Schützenberger und Risler erforderliche indigweissulfosaure Natrium wird im Verlauf des Versuchs auf diese Weise aus indigblausulfosaurem Natrium erzeugt.

Das hydroschweflige Natrium geht, wie aus den mitgetheilten Gleichungen ersichtlich ist, bei der Einwirkung sowohl auf indigblausulfosaures Natrium, als auch auf eine ammoniakalische Kupferoxydhydratlösung in schweflige Natrium über; das Ende der Reaction ist bei einiger Uebung in beiden Fällen scharf zu erkennen. Man kann daher eine auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt gestellte Lösung von hydroschweflige Natrium zur Bestimmung der Menge Sauerstoff benutzen, welche einer wässerigen Lösung behufs Umwandlung des darin vorhandenen indigblausulfosauren Natriums in indigweissulfosaures Natrium entzogen werden muss.

Die Oxydation von indigweissulfosaurem Natrium zu indigblausulfosaurem Natrium wird bereits durch freien Sauerstoff bewirkt. Zu der Umwandlung der ersteren Verbindung in die letztere ist genau ebensoviel Sauerstoff erforderlich, als bei der Rückwärtsverwandlung der letzteren in die erstere entzogen werden muss.

Wenn man mittelst einer bestimmten Menge Wasser, welches freien Sauerstoff enthält, bei Abschluss des Sauerstoffs der Luft eine Lösung von überschüssigem indigweissulfosaurem Natrium versetzt, so wird ein Theil des letzteren Salzes zu indigblausulfosaurem Natrium oxydirt. Reducirt man nun das gebildete indigblausulfosaure Natrium mittelst einer titrirten Lösung von hydroschweflige Natrium, so zeigt die dazu erforderliche Menge derselben unmittelbar den Gehalt des zum Versuch angewandten Wassers an freiem Sauerstoff an.

Zu der volumetrischen Bestimmungsmethode des Sauerstoffs nach Schützenberger und Risler sind erforderlich:

- 1) Eine ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt.
- 2) Eine damit titrirte Lösung von hydroschweflige Natrium.
- 3) Eine Lösung von indigblausulfosaurem Natrium.

Bereitung der soeben angeführten Lösungen.

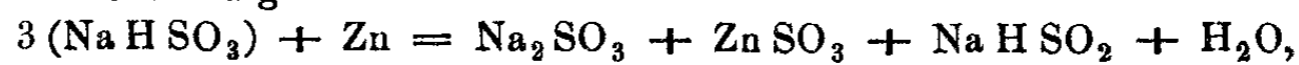
- 1) Ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt.

Man befreit zerkleinerte Krystalle von chemisch reinem Kupfersulfat ($\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von anhaftendem, hygroskopischem Wasser und löst davon 4.469 g in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt danach wässeriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt die dadurch

erhaltene, tiefblaue Lösung mit ausgekochtem, destillirtem Wasser zu einem Liter. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduction des Kupferoxydhydrats zu Kupferoxydul 0.0014336 g oder 1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. ab.

2) Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Schützenberger ¹⁾ hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:



neben neutralem Natriumsulfit und neutralem Zinksulfit das primäre Natriumsalz der hydroschwefligen Säure gebildet wird. Wendet man eine concentrirte Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium an, so krystallisirt beim Erkalten das Natrium- und Zinksulfit als Doppelsalz fast vollständig aus, und aus der Mutterlauge kann durch allmähliches Hinzufügen von Alkohol zunächst der Rest des obigen Doppelsalzes und später das primäre hydroschwefligsaure Natrium gefällt werden.

Behufs Darstellung der für die Sauerstofftitrirung erforderlichen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist es jedoch nicht nothwendig dieses leicht veränderliche Salz zu isoliren, sondern man erhält bereits eine geeignete Lösung, indem man eine käufliche Lösung von Natriumbisulfit mit destillirtem Wasser verdünnt, bis ihr Vol.-Gew. 1.25 beträgt, und diese Flüssigkeit in einer Flasche 5 bis 6 Minuten mit Zinkstaub schüttelt. Es tritt dabei eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein, welche man eventuell durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem zehnfachen Volum ausgekochten, destillirten Wassers, giesst möglichst rasch von dem sich zu Boden setzenden Zink ab und versetzt die Lösung in einer luftdicht verschliessbaren Flasche mit Kalkmilch, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit eine schwache, aber deutliche alkalische Reaction angenommen hat. Man trägt Sorge, hierbei die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach Möglichkeit auszuschliessen, indem man die betreffende Flasche vollständig mit der Flüssigkeit füllt. Nachdem der aus überschüssigem Kalkhydrat, Zinkoxydhydrat und gefälltem Calciumsulfit bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst rasch durch ein Faltenfilter und bewahrt das klare, nahezu farblose Filtrat in gut verschliessbaren, kleinen Flaschen auf, welche wiederum vollständig damit gefüllt werden. In dem Filtrat ist neutrales hydroschwefligsaures Natrium, neben

¹⁾ Ann. chim. phys. 4^{me} série LXX. 351 und Bullet. soc. chim. 1873. XIX. 152.

schwefligsaurem Natrium, einer kleinen Menge schwefligsauren Calciums und überschüssigem, gelöstem Calciumhydrat enthalten. Diese Lösung wird nach vorheriger geeigneter Verdünnung zum Titrieren verwandt.

Titerstellung der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Man bringt in eine kleine dreihalsige Woulf'sche Flasche, welche nicht über 200 ccm Wasser fasst, 10 oder 25 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Die eine Tubulatur trägt ein mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht eingefügtes, fast bis auf den Boden des Gefässes reichendes Knierohr, durch welches ein Strom gewaschenen Wasserstoffs in den Apparat eintritt. Die Ableitung des Gases geschieht durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches in der Durchbohrung des die dritte Tubulatur verschliessenden Stopfens steckt. Dasselbe schneidet mit der unteren Fläche des Korkes ab; sein äusseres Ende ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, wodurch das im Inneren des Apparates vorhandene Gas vollständig von der Luft abgeschlossen wird. Die dritte Tubulatur trägt einen Stopfen, durch dessen Durchbohrung die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfidlösung enthaltenden Bürette gesteckt wird. Nachdem man durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate sorgfältig verdrängt hat, lässt man aus der Bürette allmählich und unter Umschütteln die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium hinzutropfen, bis die Kupferlösung vollständig entfärbt ist.

Man stellt die Woulf'sche Flasche zweckmässig auf ein Stück weisses Papier, um den Moment der Entfärbung genau beobachten zu können. Die Reaction verläuft glatt; nur wenn man überschüssiges hydroschwefligsaures Natrium hinzufügt oder bei höherer Temperatur operirt, entstehen Fällungen, nach Schützenberger zuerst von Kupferhydrür und später von Schwefelkupfer.

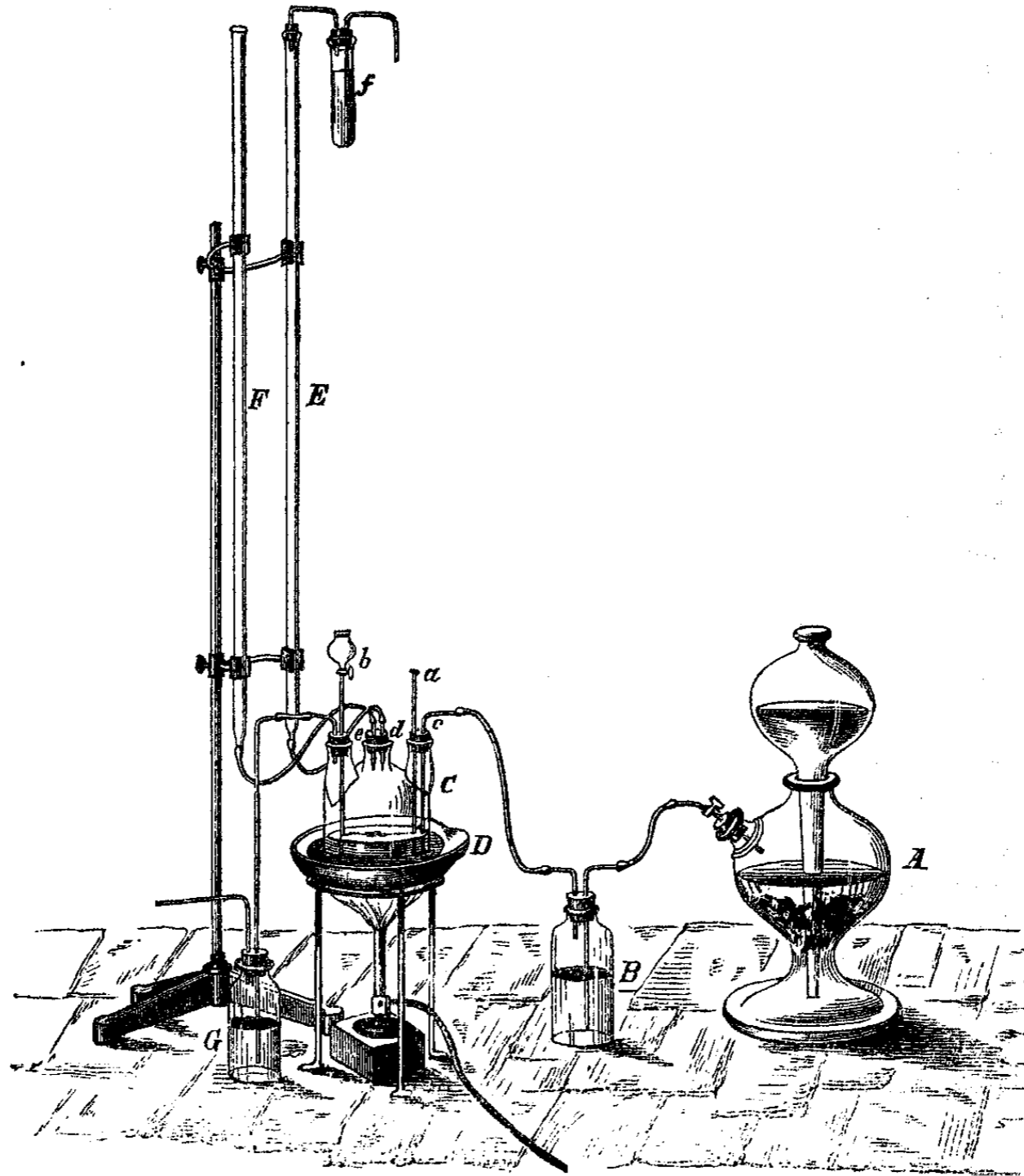
Man verdünnt nach dem Ergebniss des ersten Versuches die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium mit soviel ausgekochtem, destillirtem Wasser, dass etwa 5 ccm zur Reduction von 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung erforderlich sind.

3) Lösung von indigblausulfosaurem Natrium.

Man löst 100 g käufliche Indigcarminpaste in 2 Litern Wasser auf und filtrirt. An Stelle der Paste kann man auch eine entsprechende Menge trocknes, im Handel unter dem Namen Indigotin gehendes, indigblausulfosaures Natrium benutzen. Man wählt die Concentration der Indigolösung zweckmässig so, dass von ein- und demselben Volum der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volume der Indigo- und Kupferlösung entfärbt werden. Die

Indigolösung darf eher noch etwas verdünnter sein. Um die Concentration der Indigolösung zu ermitteln, kann man sich desselben Apparates, wie bei der Titrirung des hydroschwefligsauren Natriums mit ammoniakalischer Kupferlösung bedienen.

Apparat, welcher zur Titrirung des in Wasser gelösten Sauerstoffs erforderlich ist.



In die auf einem Dreifusse befindliche Porzellanschale *D* setzt man eine dreihalsige Woulf'sche Flasche *C*, welche etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser fasst. Die drei Tubulaturen der Flasche *C* sind durch drei doppelt durchbohrte Kautschukstopfen *c*, *d* und *e* verschlossen. In der einen Durchbohrung von *c* befindet sich ein luftdicht verschiebbares Gaszuleitungsrohr, welches in die Flasche *C* hineinragt; durch

die zweite Durchbohrung von *c* ist ein Thermometer gesteckt. In die Durchbohrungen des Stopfens *d* können luftdicht die Ausflussspitzen der graduirten Büretten *E* und *F* eingefügt werden. Die Ausflussspitzen sind mit den Büretten durch Kautschukschläuche verbunden, welche eine genügende Länge haben, um ein freies Bewegen der Flasche *C* zu gestatten. Der untere Abschluss der Büretten wird statt der sonst üblichen Quetschhähne durch gut abgeschmolzene Stückchen eines Glasstabes bewirkt, welche man in die verbindenden Kautschukschläuche steckt. Indem man den Kautschukschlauch an der durch das Glasstückchen verschlossenen Stelle mit den Fingern zur Seite zieht, entsteht eine freie Rinne, durch welche die titrite Lösung aus der Bürette abfliessen kann. In der einen Durchbohrung des Stopfens *e*, welcher die dritte Tubulatur verschliesst, befindet sich ein bis fast auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch einen Glasrohr verschliessbares Trichterrohr *b*, welches zum Einlassen des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist. In der zweiten Durchbohrung von *e* steckt ein dicht unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr. Dasselbe wird mit der Waschflasche *G* verbunden, welche gestattet, das Innere der Flasche *C* vollständig von der äusseren Luft abzuschliessen. *A* ist ein Kipp'scher Wasserstoffentwicklungsapparat, *B* eine Waschflasche, welche man zur Hälfte mit verdünnter Alkalilauge füllt, um jede Spur von aus *A* mitgerissener Säure zurückzuhalten. Die Bürette *E* ist zur Aufnahme der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium bestimmt; ihr oberes Ende ist durch einen zur Hälfte mit Bimsteinstücken und einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschapparat *f* verschlossen, um die bei dem Abfliessen der Lösung aus der Bürette von aussen nachgesogene Luft möglichst von Sauerstoff zu befreien. In die Bürette *F* wird die Indigolösung gebracht. Man wähle in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Büretten, welche 60—100 ccm fassen, um ein häufiges Nachfüllen der Lösungen zu vermeiden.

Ausführung des Versuches.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die Bürette *E* mit der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und controlirt genau den Wirkungswerth derselben, indem man sie in der bereits beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Kupferlösung titrirt. Man entfernt darauf die Ausflussspitze der Bürette *E* aus der kleinen dreihalsigen Flasche und fügt sie in die Durchbohrung des Stopfens *d* der grossen dreihalsigen Flasche *C* ein. — Nachdem man in die Flasche *C* ca. 250 ccm ausgekochtes, warmes Wasser gebracht hat, lässt man 30—40 ccm Indigolösung von der oben angegebenen Concentration einfliessen und verdrängt die Luft aus dem Inneren der Flasche *C* durch Wasserstoff, welcher in dem Kipp'schen Apparat *A* entwickelt wird. Die Wasserstoffzuleitungs-

röhre wird dabei so tief in die Flasche *C* eingesenkt, dass ihr unteres Ende nur wenige Millimeter von dem Flüssigkeitsniveau entfernt ist. Die Schale *D* wird mit Wasser gefüllt und erhitzt, bis das in die Flüssigkeit der Flasche *C* eingesenkte Thermometer ca. 45° anzeigt. Diese Temperatur wird während des Versuches innegehalten. Sobald aus der Waschflasche *G* reiner Wasserstoff entweicht, lässt man aus der Bürette *E* hydroschwefligsaures Natrium hinzuffliessen, bis die Indigolösung dadurch soeben entfärbt ist.

Man saugt nun, indem man einen Augenblick den Glashahn öffnet, mit dem Munde die Flüssigkeit in dem Trichterrohr *b* soweit in die Höhe, dass der unter dem Glashahn befindliche Theil des Rohres damit vollständig angefüllt ist. Durch Umschwenken der Flasche *C* erfährt man leicht, ob darin noch eine Spur Luft zurück geblieben ist; die Anwesenheit derselben giebt sich sofort durch Bläuung der Flüssigkeit zu erkennen. Eine etwa eintretende Bläuung wird durch Hinzulassen einiger Tropfen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfernt. Wenn die Farbennüance der Flüssigkeit sich beim Umschütteln nicht mehr ändert, notirt man den Stand der titrirten Lösung in der Bürette *E*, verlangsamt den Wasserstoffstrom und lässt nun durch das Trichterrohr *b* 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Apparat eintreten. Man giebt sorgfältig Acht, dass nicht gleichzeitig mit dem Wasser Luftblasen in die Flasche *C* gelangen, und verdrängt das in dem unteren Theile des Trichterrohres *b* zurückbleibende, sauerstoffhaltige Wasser, indem man eine kleine Menge ausgekochten, luftfreien Wassers nachfliessen lässt. Man schüttelt um und lässt von der titrirten Lösung des hydroschwefligsauren Natriums unter fortwährendem Hin- und Herbewegen der Flasche *C* soviel eintreten, dass die ursprüngliche Farbennüance der darin enthaltenen Flüssigkeit soeben wieder hergestellt wird. Der Farbenton schwankt, je nach der Concentration der Indigolösung und je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger alkalisch reagirt, zwischen hellgelb und bräunlichgelb; einige Uebung lässt den richtigen Farbenton leicht erkennen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ergiebt sich unmittelbar der Gehalt des untersuchten Wassers an Sauerstoff.

Beispiel.

4.2 ccm der angewandten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entsprachen 10 ccm der titrirten Kupferlösung, und daher 0.0014336 g = 1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B.

Zum Versuch wurden 250 ccm eines bei 12° und 760.5 mm B mit Luft gesättigten Wassers angewandt.

Zur Reduction des gebildeten indigblausulfosauren Natriums waren 7.2 ccm der obigen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium

erforderlich, welche mithin dem in $\frac{1}{4}$ l des untersuchten Wassers enthaltenen Sauerstoff entsprechen. Dem in 1 l desselben Wassers vorhandenen gelösten Sauerstoff entsprechen $4 \times 7.2 = 28.8$ der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium. Da 4.2 ccm von letzterer 1 ccm Sauerstoff anzeigen, wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 l berechnet, zu $\frac{28.8}{4.2} = 6.85$ ccm

Sauerstoff von 0° und 760 mm B gefunden, während nach dem von Bunsen bestimmten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser das untersuchte Wasser 6.57 ccm Sauerstoff enthalten sollte.

In demselben Apparate können drei Sauerstoffbestimmungen hintereinander ausgeführt werden, da der Apparat nach Beendigung eines Versuches für den folgenden bereit ist. Schützenberger und Risler wenden zu je einem Versuch nur 50 ccm Wasser an. Wir empfehlen statt dessen die Anwendung von 250 ccm Wasser, weil bei Benutzung kleinerer Mengen die nicht zu vermeidenden Versuchsfehler zu bedeutend vervielfältigt werden.

Die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist sehr leicht veränderlich; dieser Umstand fällt jedoch wenig ins Gewicht, wenn man den Titer derselben nach dem Auffüllen der Bürette stets von Neuem controlirt. Die Lösung verändert sich in der Bürette selbst nicht, da der Sauerstoff der Luft davon durch den eingeschalteten, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllten, kleinen Waschapparat ferngehalten wird. Zweckmässig verbraucht man die in der Bürette vorhandene Lösung nicht ganz, sondern verwirft die letzten 15 — 20 ccm, weil dieselben der Einwirkung etwa eingedrungenen Sauerstoffs am meisten ausgesetzt gewesen sind.

Wenn man in der angegebenen Weise nach jeder neuen Füllung den Titer controlirt, ist es nicht nothwendig bei dem Einbringen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium in die Bürette besondere Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Die Lösung wird in kleinen, luftdicht verschliessbaren Flaschen aufbewahrt und als unbrauchbar verworfen, wenn davon mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der titrirten Kupferlösung erforderlich sind.

Wie aus der obigen Beschreibung erhellt, ist es im Allgemeinen nicht nothwendig, genau festzustellen, wieviel Cubikcentimeter der auf die ammoniakalische Kupferlösung gestellten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern der Indigolösung entsprechen. Dies muss jedoch geschehen, wenn man zur Controle des Titers der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht die ammoniakalische Kupferlösung, sondern, was gewisse Vortheile bietet, die ebenfalls sehr beständige Indigolösung anwenden will.

Beispiel.

Man hat ermittelt, dass 5.2 ccm der in die Bürette eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen. Man hat ferner festgestellt, dass 10 ccm der Indigolösung durch 4.1 ccm der obigen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfärbt werden. Nach der Proportion $4.1 : 10 = 5.2 : x$ ergibt sich daraus, dass 12.7 ccm der Indigolösung 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen.

Nach mehreren Bestimmungen wurde die Bürette mit einer neuen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beschickt und der Apparat in bekannter Weise zur Ausführung eines Versuches vorbereitet. Bevor man aber neue Proben zu untersuchender Wasser in den Apparat brachte, liess man 12.7 ccm der Indigolösung einfließen und stellte fest, dass zu deren Entfärbung von der frisch eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 4.7 ccm erforderlich waren, welche demgemäss 1 ccm Sauerstoff entsprachen.

Wir haben gewöhnlich den Titer durch die Kupferlösung controlirt, weil der Versuch keinerlei Schwierigkeiten bietet und die Endreaction dabei fast noch schärfer als bei Anwendung der Indigolösung zu erkennen ist. Die Controle durch die Indigolösung bietet den Vortheil dar, dass sie sich in demselben Apparat ausführen lässt, in welchem der Sauerstoff in Wasser bestimmt wird.

Schliesslich muss noch die Frage beantwortet werden, warum man nicht überhaupt bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler an Stelle der Indigolösung eine ammoniakalische Kupferlösung anwendet, darin durch hydroschwefligsaures Natrium das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt und auf letzteres den im Wasser vorhandenen freien Sauerstoff überträgt. Es geschieht dies nicht¹⁾, weil bei dem Vermischen von lufthaltigem Wasser mit einer überschüssigen ammoniakalischen Kupferoxydullösung zunächst nur etwa die Hälfte des vorhandenen freien Sauerstoffs zur Oxydation des Kupferoxyduls verwandt wird. Eine analoge Erscheinung tritt auch bei dem indigweissulfosauren Natrium ein, wenn man freien Sauerstoff in saurer Lösung oder bei niederer Temperatur darauf einwirken lässt. Man hat daher bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler mit Sorgfalt darauf zu achten, dass die angewandten Lösungen eine schwach alkalische Reaction zeigen und dass die Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche C nicht unter 40° sinke. Die Reaction darf nicht stark alkalisch sein, weil sonst die Lösung des indigweissulfosauren Natriums eine dunkel braungelbe Farbe annimmt.

Das soeben erwähnte, von uns ebenfalls häufig beobachtete, auffallende Verhalten des freien Sauerstoffs, ist allem Anschein nach da-

¹⁾ Siehe auch: Schützenberger u. Risler, Bull. soc. chim. 1873, XX. 154.

durch zu erklären, dass die nicht zur Oxydation von Kupferoxydul resp. Indigweissulfosäure verwandten Antheile des Sauerstoffs sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsperoxyd verbinden. Schützenberger und Risler haben in der zuletzt angezogenen Abhandlung ausführlich die Gründe entwickelt, welche hierfür sprechen.

Hoppe-Seyler¹⁾ hat neulich die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf gelenkt, dass bei der Einwirkung stark reducirender Agentien auf freien Sauerstoff häufig zwei verschiedene Reactionen neben einander verlaufen, indem nicht nur das reducirende Agens oxydirt, sondern gleichzeitig die Oxydation eines zweiten Körpers veranlasst wird, welche der freie Sauerstoff ausser Stande ist, für sich allein zu bewirken. Wie ersichtlich ist, hat man es in den soeben angeführten Fällen mit analogen Vorgängen zu thun²⁾.

Methode von Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man den in einem bestimmten Wasserquantum gelösten Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat überträgt, welches man aus einer dem Wasser hinzugefügten, mit Kaliumpermanganat titrirten Eisensulfatlösung gefällt hat. Nach geschehener Einwirkung löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmt, wieviel Cubikcentimeter der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des noch vorhandenen Eisenoxydulsalzes erforderlich sind. Zieht man diese von der Anzahl von Cubikcentimetern der Kaliumpermanganatlösung ab, welche der dem Wasser hinzugesetzten Menge der Eisensulfatlösung entspricht, so ergibt sich aus der Differenz unmittelbar die Menge des auf das Eisenoxydulhydrat übertragenen, im Wasser vorhanden gewesenen freien Sauerstoffs.

Zu der Methode von Mohr sind erforderlich:

- 1) Eine titrirte, am besten auf $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung gestellte Lösung von Kaliumpermanganat.
- 2) Eine damit titrirte, saure Eisenvitriollösung, deren Titer, weil leicht veränderlich, häufig zu controliren ist und so gestellt wird, dass etwa gleiche Volume der Eisensulfatlösung und der $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung dieselbe Menge Kaliumpermanganat reduciren.

Ausführung des Versuches.

Man bringt 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine luftdicht verschliessbare Flasche, welche damit nahezu vollständig angefüllt wird, fügt 10 ccm der Eisensulfatlösung hinzu und verdrängt die

¹⁾ Diese Berichte XII, 1551.

²⁾ Schützenberger und Risler haben (Bullet. soc. chim. 1873, XX. 150) auch Bedingungen angegeben, unter denen es möglich wird, mittelst des obigen Verfahrens den Sauerstoff im Blute zu bestimmen; wir verweisen bezüglich derselben auf die soeben citirte Abhandlung.

im oberen Theil des Gefäßes vorhandene Luft durch einen Strom rasch eingeleiteter Kohlensäure, indem man die Vorsicht gebraucht, dass die Gasleitungsröhre nicht in die Flüssigkeit taucht. Man lässt nun mit Hülfe eines mit ausgekochter Natronlauge gefüllten und mit Glashahn versehenen Trichterrohres, dessen unteres Ende man fast bis auf den Boden der Flasche in die Flüssigkeit einsenkt, soviel Natronlauge hinzufliessen, als zur Ausfällung des Eisenoxydulhydrats erforderlich ist, zieht das Trichterrohr heraus, verstößelt die Flasche und lässt sie unter zeitweisem Umschütteln in einem mit warmem Wasser gefüllten Gefäss etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Danach kühlt man ab, löst den entstandenen Niederschlag möglichst rasch in überschüssiger Schwefelsäure auf und titirt bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat aus.

Beispiel.

10.6 ccm der angewandten Kaliumpermanganatlösung entsprachen 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung und daher $0.008 \text{ g} = 5.58 \text{ ccm}$ Sauerstoff von 0° und 760 mm B.

10 ccm der Eisensulfatlösung wurden genau von 10 ccm derselben Chamäleonlösung oxydirt.

Zum Versuch wurden 500 ccm des bei 12° und 760.5 mm B. mit Luft gesättigten Wassers angewandt, welche man mit 10 ccm der obigen Eisensulfatlösung, sowie mit Alkali versetzte u. s. f.

Nach halbstündiger Einwirkung und nach dem Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure waren zur Oxydation des unverändert gebliebenen Eisenoxydulsalzes 5 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich.

Da die hinzugesetzten 10 ccm der Eisensulfatlösung, um oxydirt zu werden, 10 ccm der Chamäleonlösung bedürfen, so entsprechen $10 - 5 = 5$ ccm der Kaliumpermanganatlösung dem gebildeten Eisenoxydsalze und daher auch dem in den angewandten 500 ccm Wasser gelösten Sauerstoff. Dem in einem Liter desselben Wassers vorhandenen, freien Sauerstoff entsprechen mithin 10 ccm derselben Chamäleonlösung. Da 10.6 ccm der letzteren 5.58 ccm Sauerstoff anzeigen, so wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, nach der Proportion $10.6 : 5.58 = 10 : x$ zu 5.26 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. gefunden, während nach dem von Bunsen ermittelten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser das untersuchte Wasser 6.57 ccm Sauerstoff enthalten sollte.

Wie ersichtlich, ist der gefundene Werth etwas zu klein.

Die Resultate des Mohr'schen Verfahrens bleiben jedoch noch erheblicher hinter der Wirklichkeit zurück, wenn man das gefällte Eisenoxydulhydrat bei niedriger Temperatur auf den im Wasser gelösten Sauerstoff einwirken lässt. So wurde z. B. der Sauerstoff-

gehalt eines Wassers, welches thatsächlich 6 ccm Sauerstoff im Liter enthielt, nach dem Mohr'schen Verfahren bei einer Versuchstemperatur von 10° zu nur 3.6 ccm gefunden, während sich nach derselben Methode 4.92 ccm ergaben, als man die Temperatur der Versuchsflüssigkeit durch Eintauchen der Flasche in warmes Wasser auf 37° steigerte.

Der Sauerstoffgehalt von zwei anderen Wassern wurde bei verschiedenen Temperaturen nach Mohr, wie folgt, gefunden:

Temperatur	Wasser No. a	Temperatur	Wasser No. b
8°	0.89 ccm	3°	1.12 ccm
37.5°	2.00 -	37.5°	3.20 - .

Man darf daher nicht versäumen, bei etwas höherer Temperatur (ca. 40°) zu arbeiten, wenn man mit Hilfe des Mohr'schen Verfahrens annähernd mit der Wirklichkeit übereinstimmende Resultate erhalten will.

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Bestimmungen des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

Die vorstehende Arbeit ist durch die Berathungen einer vom deutschen Verein für öffentliche Gesundheitspflege zur Prüfung der Methoden zur Wasseranalyse berufenen Commission veranlasst worden. Die Aufgabe dieser Commission bestand unter Anderem darin, diejenigen analytischen Methoden namhaft zu machen, welche in möglichst kurzer Zeit die Ausführung einer Reihe von Bestimmungen der für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers wichtigen Substanzen in verschiedenen Wasserproben gestatten. Ferner war zuermitteln, in wie weit die Resultate dieser Methoden zuverlässige sind.

Die von uns bearbeiteten Sauerstoffbestimmungen kommen in Frage, wenn es sich darum handelt, festzustellen, welchen Antheil der gelöste Sauerstoff an den im Wasser verlaufenden vitalen und fermentativen Processen nimmt.

Wir haben mit Hilfe der drei verschiedenen Methoden zunächst den Sauerstoffgehalt eines mit Luft gesättigten Wassers bestimmt und bereits bei der Beschreibung der Methoden die erhaltenen Resultate mit den Werthen verglichen, welche sich aus den von Bunsen festgestellten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser ergeben.

Wir haben ferner nach den drei verschiedenen Methoden den Sauerstoffgehalt einer grösseren Anzahl von in der Natur vorkommenden Wassern untersucht und stellen im Folgenden einige der dabei erhaltenen Resultate mit den bereits mitgetheilten zusammen.

In einem Liter Wasser wurden die nachstehenden auf 0° und 760 mm B. reducirten Mengen Sauerstoff aufgefunden:

Wasser	nach der gasvolumetr. Methode	nach Schützenberger u. Risler	nach Mohr
No. I (dest. Wasser, m. Luft gesätt.)	6.66 ccm	6.85 ccm	5.26 ccm
No. II	3.44 -	4.00 -	2.80 -
No. III	3.76 -	3.68 -	-
No. IV	6.32 -	6.20 -	5.10 -
No. V	2.56 -	2.70 -	1.12 -
No. VI	3.25 -	3.80 -	2.35 -
No. VII	5.81 -	6.25 -	4.92 -

Wie ersichtlich, bleiben die nach Mohr ermittelten Werthe stets erheblich hinter den Resultaten der beiden anderen Methoden zurück; das Mohr'sche Verfahren ist daher zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs nicht zu empfehlen, obschon der Versuch sich dabei leicht und mit nur geringen Hilfsmitteln ausführen lässt.

Die Resultate des gasvolumetrischen Verfahrens, sowie der Methode von Schützenberger und Risler stimmen besser mit einander überein; beide Methoden erfordern jedoch einen etwas complicirten Apparat und einige Uebung, wenn die dadurch ermittelten Werthe zuverlässig sein sollen. Im Allgemeinen liefert das gasvolumetrische Verfahren unzweifelhaft die absolut richtigsten Resultate, und nur in vereinzelt Fällen wird man Gefahr laufen, dass bei dem zum Austreiben der Luft aus dem Wasser erforderlichen längeren Erhitzen ein Theil des vorhandenen Sauerstoffs andere gleichzeitig anwesende Substanzen oxydirt und sich daher nicht als Gas entwickelt. Das Verfahren von Schützenberger und Risler vermeidet diesen Uebelstand, hat aber den Nachtheil, dass dabei die Endreaction nicht immer leicht zu erkennen ist, namentlich nachdem man grössere Mengen von Indigolösung in den Apparat gebracht hat. Auf der anderen Seite ist jedoch zu berücksichtigen, dass die dazu erforderlichen Reagentien ohne Mühe zu beschaffen sind und dass der Apparat daher unschwer von Neuem beschickt werden kann. Da ferner bei einmal hergerichteten Apparat die Ausführung einer Bestimmung nach Schützenberger und Risler sich sehr einfach gestaltet und das Endresultat sich aus den beobachteten Werthen dabei leichter und schneller als bei dem gasvolumetrischen Verfahren berechnen lässt, so dürfte diese Methode doch am meisten zu empfehlen sein, wenn man nach einander und in kurzer Zeit eine grössere Anzahl von Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat, zumal es bei den Resultaten derartiger Bestimmungen immer mehr auf relative als auf absolute Richtigkeit ankommen wird¹⁾.

¹⁾ Gegen die Anwendbarkeit des Verfahrens von Schützenberger und Risler haben sich vor einiger Zeit die HHrn. J. König und L. Mutschler (diese Ber. X, 2017) ausgesprochen. Dieselben haben bei der Lectüre der Schützenberger'schen Abhandlungen übersehen, dass die von ihnen gerügten Mängel und Uebelstände den

Noch glauben wir hervorheben zu sollen, dass sich aus den Resultaten der verschiedenen Methoden nur dann Schlussfolgerungen ziehen lassen, wenn bei der Entnahme der Wasserproben, sowie bei dem Transport derselben die nothwendigen Vorsichtsmassregeln beobachtet worden sind. Die zur Probeentnahme dienenden, luftdicht verschliessbaren Gefässe müssen mit dem zu untersuchenden Wasser vollständig gefüllt werden, Bunsen ¹⁾ und Fresenius ²⁾ haben geeignete Verfahren zum Einfüllen des Wassers aus verschiedenen Tiefen angegeben. Bei dem Transport der Wasserproben ist eine starke, rüttelnde Bewegung nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Flaschen müssen vor der Untersuchung, welche sobald als möglich auszuführen ist, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Bei der gasvolumetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs kann man das zu untersuchende Wasser alsbald in den zum Auskochen dienenden Kolben füllen. Man verschliesst denselben zweckmässig mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Jenachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, gelingt es, das entnommene Wasser vollständig von der Luft abzuschliessen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparat, z. B. dem früher beschriebenen Gassammler *C* herzustellen. O. Jacobsen ³⁾ hat sich dieser Vorrichtung bei der Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft mit Vortheil bedient.

Nach den von Bunsen ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser vermag 1 l Wasser unter einem Druck von 760 mm aus einer von Ammoniak und Kohlensäure vollständig befreiten Luft bei den nachstehend verzeichneten Temperaturen die folgenden auf 0° und 760 mm B. reducirten ccm Sauerstoff aufzunehmen.

0° = 8.63 ccm	11° = 6.69 ccm
1 = 8.34 -	12 = 6.57 -
2 = 8.19 -	13 = 6.46 -
3 = 7.98 -	14 = 6.36 -
4 = 7.80 -	15 = 6.26 -
5 = 7.60 -	16 = 6.18 -
6 = 7.43 -	17 = 6.11 -
7 = 7.26 -	18 = 6.05 -
8 = 7.10 -	19 = 5.99 -
9 = 6.95 -	20 = 5.95 -
10 = 6.81 -	

Autoren der Methode sehr wohl bekannt sind und aufgehoben oder vermieden werden, wenn man die in dem obigen Aufsätze von Neuem erörterten Vorsichtsmassregeln beobachtet.

¹⁾ Gasometr. Methoden II. Aufl. 16 u. 17.

²⁾ Fresenius Quantitative Analyse VI. Aufl. Bd. II. S. 188.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVII, 12 u. 13.

Die obigen Werthe ändern sich unerheblich, wenn man gewöhnliche atmosphärische Luft, welche bekanntlich geringe Mengen von Kohlensäure und Ammoniak enthält, mit Wasser in Berührung bringt.

Die vom Wasser aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist abhängig von der Temperatur (welche bei den soeben mitgetheilten Zahlen bereits berücksichtigt ist), und von dem Partiardruck des Sauerstoffs, welcher im geraden Verhältniss zu den in der Luft enthaltenen Volumprocenten von Sauerstoff steht.

Die procentische Zusammensetzung der Luft ist nur sehr wenig veränderlich und der Partiardruck des darin vorhandenen Sauerstoffs daher ebenfalls nur sehr geringen Schwankungen unterworfen. Die obigen Zahlen bezeichnen daher im Allgemeinen die Grenze, bis zu welcher die an der Oberfläche der Erde befindlichen Wasser sich mit Sauerstoff zu sättigen vermögen.

Der Partiardruck des Sauerstoffs wird sich stellenweise und vorübergehend erheblich ändern, wenn in einem mehr oder weniger abgeschlossenen Raume grössere Mengen anderer Gase sich der Luft beimischen oder wenn derselben rasch viel Sauerstoff entzogen wird. Der erstere Fall trifft zu, wenn z. B. in die in einem Brunnenrohr befindliche Luft bedeutende Quantitäten von Kohlensäure diffundiren, der letztere tritt ein, wenn durch Fäulnissprocesse etc. viel Sauerstoff aus der Luft verbraucht wird. In diesen Fällen wird mit dem Gehalt der Luft an Sauerstoff der Partiardruck desselben abnehmen und die von dem Wasser absorbirte Sauerstoffmenge demgemäss geringer werden.

Die Menge des in Wasser gelösten Sauerstoffs kann dagegen die obigen Werthe ein wenig übertreffen, wenn der atmosphärische Druck mehr als 760 mm beträgt. Welche Steigerung der Sauerstoffgehalt natürlicher Wasser erfahren kann, wenn durch Belichtung einer darin vorhandenen Vegetation kleine Mengen von Sauerstoff entwickelt werden, ist unseres Wissens bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt. Natürliche Wasser können sich jedoch in der Tiefe unter Druck mit Luft sättigen und, an die Oberfläche gelangt, noch einige Zeit eine etwas grössere Menge Sauerstoff zurückhalten, als den mitgetheilten Zahlen entspricht. So ist es voraussichtlich zu erklären, dass Schützenberger¹⁾ und Risler in 11 Brunnenwasser der Sorbonne in Paris bei einem Barometerstande von 760 mm und Temperaturen von 10 resp. 10.5⁰ bei zwei verschiedenen Bestimmungen 9.6 ccm Sauerstoff gefunden haben, während Wasser aus Luft bei den angegebenen Temperaturen und 760 mm B. nur 6.81 resp. 6.75 ccm Sauerstoff aufnehmen sollte.

¹⁾ Bullet. soc. chim. 1873, XIX, 156.

Nicht zu erklären ist es aber, wie J. König und L. Mutschler¹⁾ in 0.5 l unter gewöhnlichem Luftdruck bei 17° mit Luft gesättigten Wassers 6.80 resp. 5.74 ccm Sauerstoff, also in 1 Liter 13.60 resp. 11.48 ccm Sauerstoff gefunden haben können, während das Sättigungsvermögen des Wassers für Sauerstoff aus Luft bei 17° C und 760 mm B. nur 6.11 ccm Sauerstoff beträgt.

451. Wilhelm Michler und Fritz Salathé: Verhalten von Sulfochloriden gegen Amine.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

α -Naphthalinsulfochlorid und Dimethylanilin.

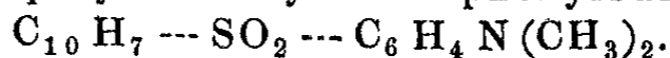
Erwärmt man Dimethylanilin (2 Mol.) und fügt allmählich α -Naphthalinsulfochlorid (1 Mol.) hinzu, so findet sofort Einwirkung statt. Nach beendeter Reaction ist das Produkt stark blau gefärbt. Dasselbe wurde mit Ammoniak übersättigt und das freigemachte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Während der Destillation verschwindet allmählich der gebildete Farbstoff und nach der Entfernung des Dimethylanilins hinterbleibt eine halb feste, fadenziehende Masse, die auch nach langem Stehen noch dieselbe Consistenz beibehält. Durch Digestiren mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus dem zähen Rückstand ein basischer Körper ausziehen, der durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung in weissen Flocken niederfällt; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird er in weissen Blättchen erhalten, die alle Eigenschaften des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zeigen.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, aus dem Chlorhydrat mit Platinchlorid bereitet, gab auch für obige Verbindung gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.57 pCt.	29.45 pCt.

Der nach der Extraction mit Salzsäure gebliebene Rückstand wurde in Alkohol gelöst, beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus, die noch mit einer schmierigen Masse durchzogen waren. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schliesslich gut ausgebildete Krystalle erhalten, die bei 91° schmolzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Körper ist

α -Naphtyldimethylamidophenylsulfon,



	Berechnet	Gefunden
C	69.45 pCt.	69.1 69.29 pCt.
H	5.46 -	5.2 5.40 -

¹⁾ Diese Berichte X, 2019.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° wird er in Schwefelsäure, Anilin, Naphtalin und Chlormethyl gespalten. Bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure zerfällt er in Dimethylanilin und α -Naphtylsulphydrat. Ersteres wurde durch seinen Siedepunkt und seine Reactionen charakterisirt, letzteres durch seinen Siedepunkt, den wir in Uebereinstimmung mit Schertel bei $284\text{--}285^{\circ}$ C. fanden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α -Naphtyl-dimethylamidophenylsulfon.

Beim Eintragen des Sulfons in rauchende Salpetersäure löst sich dasselbe unter Entwicklung rother Dämpfe rasch auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die salpetersaure Lösung in Wasser gegossen, wobei sofort ein gelber Nitrokörper ausfiel, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in hübschen Krystallen erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 127° C., sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig; beim Erhitzen derselben auf dem Platinblech findet ein schwaches Verpuffen statt.

Die Analysen der Verbindung gaben Zahlen für die Formel eines Pentanitrodimethylanilins:

	$C_6(NO_2)_5N(CH_3)_2$.	
	Berechnet	Gefunden
C	27.74 pCt.	28.10 27.92 pCt.
H	1.73 -	2.13 2.02 - .

Das nach dem Abfiltriren des Pentanitrodimethylanilins erhaltene, salpetersaure Filtrat hinterliess nach dem Verjagen der Salpetersäure einen sauren Rückstand, der sich als Nitronaphtalinsulfosäure erwies. Das aus demselben bereitete Barytsalz zeichnete sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, so dass zu vermuthen war, dass sich die von Clève beschriebene β -Nitronaphtalinsulfosäure in vorherrschender Menge gebildet habe. Eine Barytbestimmung ergab 21.37 pCt. Ba, während nitronaphtalinsulfosaures Barium 21.47 pCt. Ba verlangt. Das Chlorid der Säure schmolz bei 123° C. (Clève fand 125° C.), das Amid bei 176° C. (Clève 180°). Isomere Nitronaphtalinsulfosäure konnten wir nicht mit Sicherheit nachweisen.

Einwirkung von β -Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin.

Dimethylanilin wurde mit β -Naphtalinsulfochlorid unter denselben Bedingungen in Reaction gebracht, welche bei der Einwirkung von α -Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin angegeben sind; hierbei traten auch dieselben Erscheinungen auf, welche dort angegeben sind. Das Reactionsproduct enthielt neben einem blauen Farbstoff ein indifferentes Sulfon und einen basischen Körper.

Letzterer erwies sich durch Schmelzpunkt und Reactionen identisch mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Das neben der Base gebildete Sulfon ist β -Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	69.45 pCt.	69.70 pCt.
H	5.46 -	5.51 -
S	10.28 -	10.19 -

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird sie in Chlormethyl, Anilin und Schwefelsäure gespalten. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wurde Dimethylanilin und β -Naphtylsulfhydrats erhalten. Den Schmelzpunkt des letzteren fanden wir in Uebereinstimmung mit Billeter bei 75° C.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das β -Sulfon findet ebenfalls eine Spaltung in Pentanitrodimethylanilin und Nitronaphtalinsulfonsäure statt; ersteres wurde durch seinen Schmelzpunkt als solches charakterisirt. Die neben dem Pentanitrodimethylanilin auftretende Säure ist ebenfalls β -Nitronaphtalinsulfosäure und wurde als solche durch die Schmelzpunktbestimmung ihres Chlorids und Amids charakterisirt.

452. Wilhelm Michler und Karl Meyer: Verhalten von Sulfochloriden zu Aminen.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns früher mitgetheilt hat, entsteht bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Dimethylanilin neben einem blauen Farbstoff ein indifferentes Sulfon und ein basischer Körper. Mittlerweile ist diese Reaction auch von Hrn. H. Hassencamp ²⁾, der, wie es scheint, von genannten Versuch keine Kenntniss hatte, zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Hr. Hassencamp hat das hiebei als Hauptprodukt auftretende Sulfon, sowie die krystallisirte Base übersehen und soviel aus seiner vorläufigen Mittheilung hervorgeht, glaubt er als Hauptprodukt Methylviolett erhalten zu haben. Nach unsern Versuchen bildet sich jedoch der Farbstoff immer nur in geringer Quantität; auch bei Abänderung der Quantitätsverhältnisse bei der Einwirkung der beiden Agentien wurde das Resultat nur unwesentlich modificirt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1742.

²⁾ Diese Berichte XII, 1275.

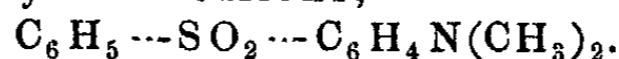
Unser Versuch ist folgender:

Dimethylanilin (2 Mol.) wurde auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Portionen Benzolsulfochlorid (1 Mol.) zugesetzt. Die Reaction beider Körper erfolgt sofort. Nachdem alles Benzolsulfochlorid zugesetzt war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf wurde mit Ammoniak übersättigt und das Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Der halbfeste Rückstand wurde mit Salzsäure ausgezogen und erstarrte nach kurzem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Der salzsaure Auszug enthielt einen basischen Körper gelöst, derselbe wurde mit Ammoniak niedergeschlagen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften liessen keinen Zweifel übrig, dass wir Tetramethyldiamidodiphenylmethan in Händen hatten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	80.32 pCt.	80.00 pCt.
H	8.66 -	8.81 - .

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde mehrmals als Alkohol umkrystallisirt. Es haftet demselben sehr hartnäckig eine geringe Spur eines blauen Farbstoffs an, welche erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden kann; man erhält alsdann den Körper in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 82° C. liegt.

Die Analysen dieses Körpers stimmen auf die Formel eines Diphenyldimethylamidossulfons,



	Berechnet	Gefunden
C	64.36 pCt.	64.23 pCt.
H	5.74 -	5.78 - .

Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird er in Benzol, Chlormethyl und Anilin gespalten; bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure zerfällt er glatt in Benzolsulphydrat und Dimethylanilin; ersteres wurde durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in das Bisulfid als solches nachgewiesen; letzteres durch seinen Siedepunkt.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Sulfon findet ebenfalls eine Spaltung des Sulfonmoleküls statt. Es entsteht hierbei Pentanitrodimethylanilin und die drei von Limpricht beschriebenen Nitrobenzolsulfosäuren. Die Nitrirung sowie die weitere Behandlung des Reactionsprodukts wurde ganz genau in derselben Weise ausgeführt, wie dies in der vorhergehenden Abhandlung bei der Nitrirung der entsprechenden Naphtylverbindung angegeben ist.

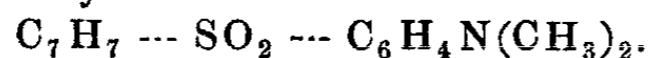
Das Pentanitrodimethylanilin zeigte genau den Schmelzpunkt 127° C., wie er auch für das auf anderem Wege erhaltene Pentanitrodimethylanilin gefunden wurde; auch die Verbrennungen gaben für diesen Körper gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	27.74 pCt.	27.59 pCt.
H	1.73 -	1.70 - .

Es schien uns noch von Interesse, das Verhalten des Pentanitrodimethylanilins zu Reductionsmitteln kennen zu lernen. Beim Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure löst es sich sofort auf. Nach dem Ausfällen des Zinns erhält man eine klare Lösung, die jedoch beim Eindampfen (auch im Schwefelwasserstoffstrom) schwarze Krusten absetzt, dieselben bestehen aus einer stickstoff- und wasserstoffhaltenden Kohle; ausserdem enthält der Rückstand nach dem Eindampfen noch Chlorammonium und salzsaures Dimethylamin.

(Para-) Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin.

Bei der Einwirkung dieser beiden Agentien treten dieselben Erscheinungen auf, welche bei der Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf Dimethylanilin angegeben sind. Neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung ist das Hauptprodukt ein Tolyldimethylamidophenylsulfon:



Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	65.45 pCt.	65.40 pCt.
H	6.18 -	6.29 - .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 95° C. Durch Salzsäure wird sie bei einer Temperatur von 180° in Toluol, Schwefelsäure, Chlormethyl und Anilin gespalten. Bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure liefert sie Dimethylanilin und Toluolsulphydrat.

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure liefert sie ein gut krystallisirtes, dreifach nitrirtes Sulfon, welches aus Alkohol in weissgelben Nadeln krystallisirt.

453. H. F. Morley: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Mono- und Diaethyldiphenyldiamin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Zur Vervollständigung der Kenntnisse der Nitrosoverbindungen hielt es Hr. Prof. Baeyer für wünschenswerth, auch die Nitroso-derivate complicirterer Basen darzustellen und deren Verhalten zu stu-

diren, da möglicherweise interessante Spaltungsprodukte oder Azoderivate zu erhalten waren.

Ich wählte als Ausgangsmaterial die von Hofmann dargestellten und leicht zu beschaffenden Mono- und Diäthylendiphenyldiamine, besonders auch um zu sehen, ob vielleicht in letzterem Falle die Nitrosogruppe in den aromatischen Kern oder in die Gruppe C_2H_4 eintritt.

Aethylendiphenyldiamin.

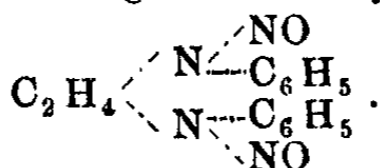
Die Base ist schon vor 20 Jahren von Hofmann ¹⁾ beschrieben worden, jedoch ist die Darstellung derselben etwas einfacher als er angiebt. Erwärmt man ein Molekül Aethylenbromid mit 4 Molekülen Anilin in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Reaction ein, wobei die ganze Masse in's Sieden geräth und bald erstarrt. Der Kolbeninhalt besteht nun aus bromwasserstoffsauerm Anilin und freiem Aethylendiphenyldiamin; man behandelt mit Wasser, wobei das freie Diamin ungelöst zurückbleibt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, bildet es glänzende Blättchen, die bei 63° schmelzen, auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt 63° ; Hofmann giebt 59° an. Die Ausbeute beträgt circa 80 pCt. der theoretischen Menge, Hofmann, der nicht erwärmte, erhielt ein harzartiges Produkt und musste sich deshalb einer viel umständlicheren Reinigungsmethode bedienen.

Aethylendiphenyldinitrosamin.

5 g Aethylendiphenyldiamin werden in 25 g Salzsäure, die mit 150 g Wasser verdünnt sind, gelöst und langsam mit 2 Molekülen salpetrigsaurem Natron in wenig Wasser gelöst, versetzt, es entsteht ein gelblichgrüner, körniger Niederschlag; derselbe wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei 5 g trockene Substanz erhalten wurden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man den Körper in schwach gefärbten Blättchen, die bei 157° schmelzen und die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$	Gefunden
C	62.22	62.47
H	5.19	5.34
N	20.74	20.19.

Demnach ist der Körper das gesuchte Aethylendiphenyldinitrosamin,



¹⁾ Proc. Roy. Soc. X, 104. Journ. f. pr. Chem. LXXX, 161. Jahresb. 1858, 388.

Derselbe zeigt die Liebermann'sche Reaction und bildet keine Salze; durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das ursprüngliche Aethylendiphenyldiamin.

Versuche, die angestellt wurden, um durch Natriumamalgam oder Zinkstaub das entsprechende Hydrazin zu erhalten, waren erfolglos, es entstand immer nur die ursprüngliche Base wieder.

Das Nitrosamin ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, kann aber aus heissem Alkohol, Benzol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin.

Das Diäthylendiphenyldiamin wurde nach der Vorschrift von Hofmann ¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Anilin und Aethylenbromid. Die Ausbeute war leider eine schlechte.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylendiphenyldiamin im geschlossenen Rohre bei 100—120° ist die Ausbeute etwas besser.

Ebenso entstand das Diäthylendiphenyldiamin, als ich zum Zwecke des Methylirens Aethylendiphenyldiamin mit Salzsäure und Methylalkohol mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzte; ohne die Gegenwart von Alkohol wurde die Base nicht gespalten.

Zur Nitrosirung wird je ein Gramm der Base in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst, hierzu setzt man eine Lösung von 1 g salpetrigsauren Natron, filtrirt nach einer halben Stunde von etwas abgeschiedenem Harze ab und versetzt das Filtrat mit kohlenausem Ammoniak.

Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; derselbe ist schwer zu reinigen. Aus Aceton erhält man eine mikroskopische, moosartige Krystallbildung; in Aceton gelöst und nach Zusatz der zweifachen Menge Alkohol bis auf dem Drittel des Volums eingedampft, bildet er kurze, schwarze Nadeln, die bei der Analyse leidliche Zahlen für Dinitrosodiphenyldiamin ergaben:

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
C	64.8	63.99
H	5.40	5.69
N	18.92	18.08.

Die Base zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, beim Erhitzen wird sie dunkler und scheint bei 180° vollständig zersetzt zu sein.

Siedende, wässrige Natronlauge verändert die Nitrosoverbindung nicht.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. IX, 277. Jahresb. 1858, 352.

Alkoholische Kalilauge verwandelt sie in einem rothbraunen Körper.

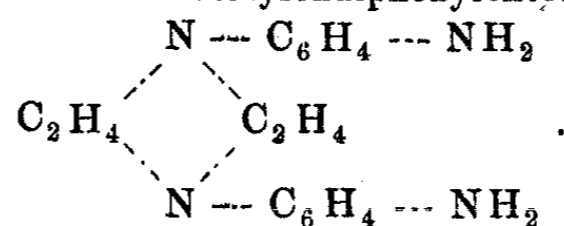
Mit übermangansaurem Kali liefert sie einen gelben Körper, der wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung ist.

Diäthylendiphenyltetramin.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin wurde in mässiger Wärme mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit etwas eingeeengt und heiss mit Ammoniak versetzt, es wurden so schöne, silberglänzende Blättchen der freien Base erhalten, welche bei 221° schmolzen. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurden ähnliche, silberglänzende Blättchen von gleichem Schmelzpunkt erhalten; die Analyse ergab folgende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.50
H	7.46	7.77
N	20.90	20.55.

Der Körper ist daher Diäthylendiphenyltetramin,



Die Ausbeute ist quantitativ. Die Base ist schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft rosa.

Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

454. C. Wurster und C. Riedel: Ueber einige Derivate des Dimethylmetatoluidins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 30. August.)

Im Laufe des vergangenen Winters liess Herr Prof. Baeyer Versuche anstellen, um die Nitrosoderivate des Dimethylpara- und des Dimethylorthotoluidins zu erhalten; aber es gelang weder Hrn. A. Bauer das Dimethylparatoluidin zu nitrosiren, noch Hrn. C. Suck aus dem Dimethylorthotoluidin ein Nitrosoderivat zu gewinnen.

Da beim Dimethylanilin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in die Parastellung tritt, so war es trotz der negativen Resultate beim Dimethylorthotoluidin immerhin möglich, dass das Dimethylmetatoluidin sich anders verhalten würde.

Wir methylieren daher die letzte Mutterlauge, von der Darstellung reinen salzsauren Orthotoluidins herrührend, welche das Metatoluidin enthalten musste, sofern Metatoluidin in unserem flüssigen Orthotoluidin vorhanden war, was durch die neuesten Untersuchungen von Nölting über die Anwesenheit des Metanitrotoluols im käuflichen Nitrotoluol ausser Zweifel gestellt ist.

Wir erhielten so ein bei 205—215° siedendes Produkt, von dem besonders die höheren Fractionen in Salzsäure gelöst, mit salpetrigsauren Natron versetzt, einen gelben, krystallinischen Niederschlag einer salzsauren Nitrosoverbindung gaben. — Das einigemal umkrystallisirte, freie Nitrosoprodukt schmolz bei 92° und zeigte mit dem gewöhnlichen Nitrosodimethylanilin eine solche Aehnlichkeit, dass trotz des höheren Siedepunkts des dimethylierten Toluidins dennoch an das Vorliegen von gewöhnlichem Nitrosodimethylanilin gedacht werden musste, um so mehr als Baeyer und Caro¹⁾ den Schmelzpunkt des Nitrosodimethylanilins zu 92° angeben, welcher ebenfalls in Kolbe's Lehrbuch²⁾ angenommen wird, während Schraube, dessen Angaben wir bestätigen können, den Schmelzpunkt bei 85° findet.

Eine kleine Probe reinen Dimethylmetatoluidins, welche uns Hr. Nölting gütigst überliess, zeigte gleiches Verhalten mit unserem aus dem flüssigen Toluidin gewonnenen Dimethylmetatoluidin.

Um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, stellten wir uns eine grössere Menge reinen Metatoluidins aus Metanitroparaacettoluid dar. Wir erhielten bis zu 41 pCt. reinen Metatoluidins vom angewandten Toluidin.

Das Dimethylmetatoluidin erhielten wir durch Methylieren im geschlossenen Rohr als eine bei 215° siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute war, wenn das Erhitzen (180—190°) vorsichtig stattfand, eine nahezu quantitative.

Nitrosodimethylmetatoluidin.

Zur Darstellung wurden 10 g Dimethylmetatoluidin in 20 g Salzsäure, die mit 30 g Wasser verdünnt wurden, gelöst und unter Abkühlung langsam mit der berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron in gesättigter Lösung versetzt; man bringt nun den entstandenen, dicken Krystallbrei auf ein Filter, wäscht einmal mit Wasser und dann mit salzsäurehaltigem Alkohol nach.

Das salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich und kann aus letzterem umkrystallisirt werden. Hierbei muss die Vorsicht gebraucht werden,

¹⁾ Diese Berichte VII, 963.

²⁾ Kolbe, org. Chem. III. Bd., 1. Abth. S. 180.

dass immer etwas Salzsäure zugesetzt wird. Als dieser Zusatz einmal übersehen wurde, verharzte das ganze Produkt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wahrscheinlich durch Wechselwirkung von etwas freiem Nitrodimethylmetatoluidin mit dem salzsauren Salz desselben.

Es wurden auf die oben angegebene Weise hellgelbe bis grüngelbe, starke Nadeln des salzsauren Salzes erhalten. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2OCl$	Gefunden
C	53.87	53.65
H	6.48	6.87
N	13.96	13.56
Cl	17.71	17.59.

Zur Darstellung der freien Nitrosobase wird das salzsaure Salz in warmem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Nitrosodimethylmetatoluidin scheidet sich dann im ersten Moment als grünes Oel ab, krystallisirt aber alsbald in schönen, grünen Blättchen, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Die eigenthümlich fahl gelbgrün gefärbte Mutterlauge giebt durch einmaliges Ausschütteln mit Benzol an dieses die ganze Menge der gelösten Nitrosoverbindung ab.

Das Nitrosodimethylmetatoluidin krystallisirt aus Aether in grünen Blättchen oder langen Nadeln, die bei 92° schmelzen, aus der mit Ligroin versetzten Chloroformlösung in moosgrünen Nadeln, in einer Benzolösung bilden sich grosse, dunkelgrüne Krystalle, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft durch Verwitterung rasch ihre Farbe und Glanz verlieren. Diese Lösungen sind alle intensiv grün gefärbt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in schönen, grünen, glänzenden Blättchen.

Eine Bestimmung des Stickstoffs ergab

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
N	17.07	17.23.

Mit Anilin, Orthotoluidin etc. erhält man tief stahlblaue Doppelverbindungen, wie sie Schraube beim Nitrosodimethylanilin erhalten und beschrieben hat.

Das Nitrosodimethylmetatoluidin verhält sich vollkommen wie das Nitrosodimethylanilin; es zeigt mit Phenol und Schwefelsäure in der Kälte die Liebermann'sche Reaction nicht.

Siedende, verdünnte Natronlauge spaltet es in Dimethylamin und Nitrosokresol.

Durch Oxydation entsteht ein Nitroprodukt, durch Reduction ein Amidoderivat.

Alkoholische Kalilauge giebt eine rothbraune Azoxyverbindung.

Nitrosokresol.

Trägt man in ein siedendes Gemenge von 90 Theilen Wasser und 10 Theilen Natronlauge, von 1,25 spec. Gewicht, 2 Theile salzsaures Nitrosodimethylmetatoluidin ein, kocht so lange, bis die grünliche Färbung der Flüssigkeit in eine mehr bräunliche übergegangen ist und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag von freiem Nitrosokresol, das direct abfiltrirt, oder mit Aether ausgeschüttelt wird.

Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bis zu einem kleinen Volumen, schießt das Nitrosokresol in kleinen, bräunlichen Nadelchen, oder beim langsamen Verdunsten des Aethers, in centimeterlangen, dicken Nadeln an.

Eine Stickstoffbestimmung ergab

	Berechnet für $C_7H_7NO_2$	Gefunden
N	10.21	9.78.

Das Nitrosokresol zersetzt sich bei $145-150^\circ$. Dasselbe ist etwas löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadelchen. Leicht löst es sich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Aether; aus Benzol wird es in weissen Nadelchen erhalten, aus Eisessig krystallisirt es in dicken Prismen.

Das Nitrosokresol zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, geht das Nitrosokresol leicht in das prächtig krystallisirende Acetylderivat über; aus Alkohol erhält man dasselbe in schönen, starken Prismen, die bei 92° schmelzen.

Das bei der Behandlung des salzsauren Nitrosodimethylmetatoluidins mit Natronlauge erhaltene Gas wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und gab beim Verdunsten der Salzsäure salzsaures Dimethylamin, dasselbe, in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt, gab ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz, dessen Platingehalt für reines Dimethylamin spricht.

	Berechnet für $[NC_2H_8Cl]_2PtCl_2$	Gefunden
Pt	39.26	39.14.

Löst man das Nitrosokresol in wenig Eisessig und zersetzt diese Lösung mit einer geringen Menge Salpetersäure, so findet heftige Erwärmung und Entwicklung von rothen Dämpfen statt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem aus kleinen Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält so lange, schwach gelb gefärbte, prismatische Krystalle, die bei 106° schmelzen. Die Analyse spricht für ein Trinitrokresol

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_7$	Gefunden
N	17.27	16.72.

Dasselbe giebt ein in Alkohol unlösliches, braunrothes Kalisalz, welches beim Erhitzen verpufft.

Nitrodimethylmetatoluidin.

Versetzt man eine Lösung des salzsauren Nitrosodimethylmetatoluidins in Wasser langsam mit übermangansaurem Kali, bis die rothe Farbe verschwindet, extrahirt dann mit viel Aether, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben das Nitroprodukt in seinen braungelben Nadeln zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus Alkohol und aus Eisessig wurden lange, gelbe Nadeln erhalten, die bei 84° schmolzen.

Versuche, durch directes Nitriren des Dimethylmetatoluidins, das gleiche Nitroderivat zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat.

Versetzt man die Lösung des Dimethylmetatoluidins in 3—12facher Menge Eisessig auch nur mit einem Molekül Salpetersäure, so krystallisirt nach längerem Stehen ein Nitrokörper in schönen, gelben Nadeln aus der Eisessiglösung, welcher bei 107° schmolz. Die Analyse zeigte, dass wir es mit einem Dinitrodimethylmetatoluidin zu thun hatten:

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$	Gefunden
N	18.66	18.48.

Aus der mit Wasser gefällten Mutterlauge erhält man ein Oel, aus welchem mittelst Aether und Alkohol nur geringe Mengen eines bei 83—84° schmelzenden Nitroproduktes zu erhalten waren.

Nitriert man mittelst verdünnter Salpetersäure, oder kalt gehaltener Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man in geringer Menge das bei 84° schmelzende Nitroderivat, nebenbei das bei 107° und ein bei 168° schmelzendes Nitroprodukt. Die bei 168° schmelzende Nitroverbindung ist viel schwerer in Alkohol löslich und scheidet sich daraus in kleinen, gelben Krystalldrüsen ab.

Die Analyse zeigte, dass auch die Verbindung ein Dinitroprodukt war; sie gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$	Gefunden
C	48.00	47.46
H	4.89	4.72
N	18.66	19.25.

Bromdimethylmetatoluidin.

Löst man Dimethylmetatoluidin in dem 2—3fachen Volumen Salzsäure und fügt eine gesättigte Lösung von etwas mehr als einem Molekül Salzsäure hinzu, giesst die klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit von etwas abgeschiedenem Oele ab und versetzt unter guter Kühlung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel ab, das zur grössten Theil erstarrt. Die Krystalle werden durch Absaugen von Oele getrennt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Man er

hält so das Monobromdimethylmetatoluidin in glänzenden, weissen Blättchen, die sich fettig anfühlen. Dasselbe siedet bei 276° (Monobromdimethylanilin unter gleichen Umständen bei 264°). Das Destillat erstarrte sofort wieder in der Kühlröhre. Der Schmelzpunkt des einmal umkrystallisirten Bromdimethylmetatoluidin liegt bei 98° . Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol; in Ligroin, Benzol, Anilin u. s. w. in jedem Verhältniss löslich. Aus Ligroin wird es in kurzen, dicken Nadeln erhalten. Das sogleich entstandene, flüssige Produkt wurde bis jetzt noch nicht weiter untersucht.

Das Bromdimethylmetatoluidin giebt, in Salzsäure gelöst, mit salpetrinsaures Natron versetzt, ein gelbes Oel, welches in concentrirten Säuren löslich ist, durch Wasser aber wieder ausgefällt wird und die Liebermann'sche Reaction zeigt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, bildet sich ein bei ungefähr 280° siedendes Oel, welches, in Salzsäure gelöst und mit salpetrinsaures Natron versetzt, sofort wieder das gelbe Oel giebt, so dass wohl aller Analogie nach das Nitrosamin des Brommonomethylmetatoluidins gebildet wird.

Dimethyltoluylendiamin.

Zur Darstellung der Base wird das salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, die concentrirte Lösung mit Natronlauge zersetzt, und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nun gut getrocknet und der Aether abdestillirt. Die Base siedet unverändert gegen 270° und erstarrt zum grössten Theil in einem Kältegemisch. Zersetzt man das Zinndoppelsalz mit Natronlauge und schüttelt direct mit Aether aus, so erhält man ein reineres Produkt, das vollständig krystallisirte. Die einmal fest gewordene Base besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit und wird aus Ligroin in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in schönen Prismen erhalten, die sich in reinem Zustand an der Luft ziemlich unverändert aufbewahren lassen, während sich die nur etwas unreine Base rasch braun färbt.

Das Dimethyltoluylendiamin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Ligroin. Die einmal aus Ligroin umkrystallisirte Base schmilzt bei 28° .

Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Die Acetylverbindung wurde erhalten durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid und wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunkt 158° .

Das daraus dargestellte Platindoppelsalz enthält nach der Analyse 4 Moleküle Krystallwasser. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

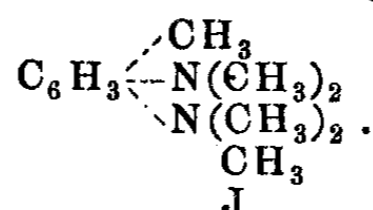
Ber. f.	$(C_{11}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	8.33	8.85
Pt	22.82	22.44.

Tetramethyltoluylendiamin.

Das Tetramethyltoluylendiamin wurde erhalten durch Behandeln der dimethylirten Base mit Salzsäure und Methylalkohol im geschlossenen Rohr (180°) als ein bei ungefähr 260° siedendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; dasselbe verändert sich nicht an der Luft.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich in der Kälte zu dem aus Wasser in feinen, langen Nadeln zu erhaltenden Jodmethylat, welches bei 160° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Dasselbe zersetzt sich bei der Destillation in Jodmethyl und die freie Base.

Die Jodbestimmung des Jodmethylats ergab:



	Berechnet für C ₁₂ H ₂₁ N ₂ J	Gefunden
J	39.68	39.53.

Die tetramethylirte Base giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbe, die mit Salzsäure verschwindet; ebenso entsteht beim Versetzen der essigsauren Lösung mit salpetrigsaurem Natron eine schöne, blaue Färbung; auf Zusatz von mehr salpetrigsaurem Natron entsteht ein braunes Oel, nicht die rothen Krystalle, wie beim Tetramethylparaphenylendiamin.

Durch die Eigenschaft des Dimethylmetatoluidins eine Nitrosoverbindung zu bilden, ist uns ein Mittel an die Hand gegeben, auf nicht zu complicirte Weise das Vorkommen des Metatoluidins in rohem Toluidin qualitativ und auch quantitativ mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen.

Man wird zu diesem Zwecke, wie wir es hier gethan haben, das vom Paratoluidin befreite, flüssige Toluidin¹⁾ in salzsaures Salz verwandeln, das salzsaure Orthotoluidin von der Mutterlauge trennen, letztere zur Trockne bringen und mit Methylalkohol unter Druck methyliren, die dimethylirten Toluidine sorgfältig fractioniren oder direct daraus das schwerlösliche, salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin darstellen.

Sobald der wissenschaftliche Theil dieser Arbeit beendet, besonders die Stellung der Nitrosogruppe zur Amidogruppe mit Sicherheit als die Parastellung festgestellt sein wird, beabsichtigen wir verschiedene käufliche Toluidine auf ihren Gehalt an Metatoluidin quantitativ zu untersuchen.

¹⁾ Bindschedler, diese Berichte VI, 448.

455. C. Wurster und R. Sendtner: Zur Kenntniss des
Dimethylparaphenylendiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

I. Einwirkung von Brom auf Dimethylparaphenylendiamin.

Die Lösungen des Dimethylparaphenylendiamins nehmen durch Oxydationsmittel eine schöne, fuchsinrothe Färbung an, die jedoch sehr unbeständig ist ¹⁾. Mit der Isolirung des rothfärbenden Körpers haben wir uns eingehend beschäftigt und veröffentlichen heute die bis jetzt erhaltenen Resultate, die jedoch noch kein endgültiges Urtheil über dessen Natur gestatten. Als bestes Mittel zur Isolirung des rothfärbenden Körpers erwies sich eine Lösung von Brom in Eisessig.

Setzt man zu einer kalt gehaltenen fünf- bis zehnprocentigen Lösung der Base in Eisessig langsam eine zehnprocentige Lösung von Brom in Eisessig, so wird die Flüssigkeit zunächst dunkelroth, alsdann entsteht ein grüner Niederschlag. Man saugt von der Mutterlauge ab, wäscht einige Male mit Eisessig nach und verdrängt diesen vollständig durch wasserfreien Aether. Häufig misslingt die Operation und man erhält nur ein schmieriges Produkt, besonders wenn die erste Mutterlauge nicht gut entfernt worden ist.

Ein qualitativer Versuch zeigte, dass man nahezu 2 Atome Brom verwenden muss, um alle Base zu bromiren. Jedoch ist es vortheilhaft, etwas weniger Brom, und zwar nur $1\frac{1}{2}$ Atome, zuzusetzen, da der geringste Ueberschuss desselben die Flüssigkeit violett färbt und das Produkt verschmiert. Ist die Operation gelungen, so besteht der Niederschlag aus einem grünen, mikrokrystallinischen Pulver, das sich mit intensiv rother Farbe in Wasser und Alkohol löst. Aus heissem Alkohol kann der Farbstoff umkrystallisirt werden; die Operation ist jedoch wieder mit grosser Vorsicht auszuführen, da bei einer längeren Berührung des Körpers mit heissem Alkohol die rothe Farbe verschwindet und eine violette Lösung entsteht, die nur die ursprüngliche Base enthält. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich der Farbstoff in metallisch glänzenden, grünen Krystallfimmern ab. Das rohe Produkt schmilzt bei 139° ; das umkrystallisirte bei 146° .

Aus der vom Bromiren herrührenden Mutterlauge konnte bis jetzt kein einheitliches Produkt erhalten werden.

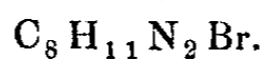
Der Farbstoff enthält Brom, welches durch verdünnte Salpetersäure nur langsam herausgenommen wird; desshalb wurde dasselbe bei der Analyse nach Carius bestimmt.

¹⁾ C. Wurster, diese Berichte XII, 526.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.

Die Resultate der Analyse des Rohproduktes ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N_2Br$
C	44.41	44.65
H	5.51	5.11
N	12.54	13.02
Br	36.44	37.20

Der einfachste Ausdruck wäre demnach:



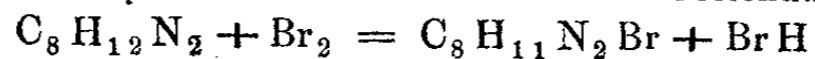
Die Lösung des Farbstoffes wird durch schweflige Säure entfärbt, ebenso durch Stehen an der Luft; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her.

Die Versuche, einen bromfreien Körper oder das entsprechende Sauerstoffderivat zu isoliren, waren alle erfolglos; stets wurde die freie Base des Dimethylparaphenylendiamins, die wir durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und Schmelzpunkt ihres Acetylderivates charakterisirten, wieder erhalten. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zu der wässrigen Lösung des rothen Farbstoffs entsteht das freie Dimethylphenylendiamin. Nebenbei bildet sich allerdings ein flockiger, dunkler Niederschlag, der in Wasser und Aether unlöslich bleibt; doch war daraus ein fassbares Produkt nicht zu gewinnen.

Auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den neuen Körper ergab nur das Acetat der Base. Reduktionsmittel bilden ohne Nebenprodukte die ursprüngliche Base zurück.

Die leichte Rückbildung des Dimethylparaphenylendiamins aus dem Farbstoffe macht es kaum wahrscheinlich, dass wir es mit einer Azoverbindung zu thun haben; über die Natur des wasserstoffärmeren Körpers wollen wir uns vorerst noch nicht äussern.

Der rothe Körper wäre demnach nach der Gleichung:



entstanden.

II. Einwirkung von salpetriger Säure auf den Oxaminsäureäthyläther des Dimethylparaphenylendiamins.

Dieser Aether zeigt gegen Oxydationsmittel gleiches Verhalten wie die Base; es bildet sich eine fuchsinrothe Lösung, die sich jedoch nach kurzem Stehen an der Luft wieder entfärbt¹⁾. In der Hoffnung, durch Oxydationsmittel das sauerstoffhaltige, rothe Produkt zu isoliren, studirten wir die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aether. Diese geht jedoch sofort weiter und es entsteht ein charakteristisches Produkt, welches sich als das Nitroprodukt des Aethers erwies. Am Zweckmässigsten wird dasselbe folgendermassen dargestellt. Man er-

¹⁾ R. Sandtner, diese Berichte XII, 532.

wärmt den reinen Aether, um ihn in Lösung zu bringen, mit concentrirter Salzsäure und verdünnt dann mit etwa dem achtfachen Volumen Wasser. In die kalte Lösung giebt man langsam salpetrigsaures Natron im Ueberschusse zu. Die Lösung schäumt stark auf und bald scheidet sich ein gelbrother Körper an der Oberfläche aus. Ist alles salpetrigsaure Natron zugegeben, so kann noch eine Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt werden. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 149° .

Am Besten lässt sich der Körper aus heissem Eisessig umkrystallisiren; beim Erkalten scheiden sich schöne, rothe Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren behielt das reine Produkt den Schmelzpunkt 152° bei.

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{c}
 \text{N(CH}_3)_2 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NHCO} \end{array} \\
 | \\
 \text{COOC}_2\text{H}_5
 \end{array}$$

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{H}_{15}$
C	51.55	51.24
H	5.59	5.34
N	15.05	14.98.

Das salzsaure Salz ist ein zäher, zerfliesslicher, gelber Körper, ebenso sind die übrigen Salze in Wasser leicht löslich.

Demnach wäre der neue Körper ein Nitroprodukt des Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläthers. Auch zeigt derselbe die Liebermann'sche Reaction nicht. Benzol löst ihn in der Wärme leicht; auf Zusatz von Ligroin fällt er in Gestalt krystallinischer Flocken aus; weniger löslich ist er in Aether und kochendem Wasser.

Mit Zinn und Salzsäure lässt sich der Nitrokörper leicht reduciren. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat eingedampft, die etwas gebräunte, concentrirte Lösung mit Kalilauge versetzt und mit Aether wiederholt extrahirt.

Bei der Reduction zeigte sich schon, dass die Oxalylgruppe abgespalten wird, indem in der verdünnten Lösung des Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes ein absolut unlösliches Salz sich ausschied, welches sich bei der qualitativen Analyse als oxalsaures Zinn erwies.

Die ätherische Lösung wird gut getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein rothbraunes Oel, welches ohne Zersetzung bei 298° als helle, dicke Flüssigkeit übergeht. Gegen Luft ist die neue Base sehr empfindlich; sie färbt sich sofort dunkelblau. Nach längerem Stehen in einem Kältegemisch war das Oel zu einem dicken

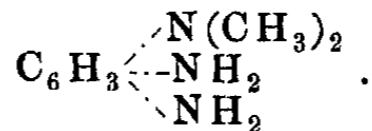
Harze geworden, das bei gewöhnlicher Temperatur bald krystallinisch erstarrte. Eine Spur davon in die noch flüssigen Portionen gebracht, liess hier die Base sehr schön in farblosen Prismen krystallisiren. Die Krystalle wurden rasch abgepresst und zeigten so einen Schmelzpunkt von 42—44°. Aus Ligroin krystallisirt die Base in asbestähnlichen Nadeln, die indess schon nach ein paar Tagen schwarzblau wurden. Die freie Base ist sehr leicht löslich in Wasser; ihre Lösungen färben sich bei Einwirkung von Oxydationsmitteln roth. Auch ihre Salze lösen sich leicht in Wasser.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, bildet sich ihre Acetylverbindung, die am einfachsten aus kochendem Wasser umkrystallisirt und so in messbaren Krystallen erhalten wird. Die Krystalle sind wasserhaltig und beginnen bei 82° zu schmelzen, erstarren wieder gegen 120° und schmelzen abermals völlig klar bei 153°. Aus Benzol werden wasserfreie, messbare Krystalle erhalten, die bei 153° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

$$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}.$$

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
C	56.34	56.8
H	7.23	7.1
N	20.06	19.9
H ₂ O	8.8	8.5.

Es läge demnach ein Monoacetylderivat des Dimethyltriamidobenzols mit einem Mol. Wasser vor; die freie Base wäre Dimethyltriamidobenzol:



Ein Dimethyltriamidobenzol konnte aber auch aus dem von Mertens¹⁾ dargestellten Dinitrodimethylanilin durch Reduction zu gewinnen sein.

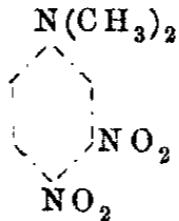
Unsere Hoffnung, auf diesem Wege eine mit der oben beschriebenen identische Base zu erhalten wurde erfüllt.

Das nach der Vorschrift von Mertens dargestellte Dinitrodimethylanilin, vom Schmelzpunkte 87°, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, und wie oben verfahren. Man erhält so als Endprodukt das gleiche, bei 298° destillirende Oel, welches in einem Kältegemische bald krystallisirte. Das rohe, einmal abgepresste Produkt schmilzt bei 42—43°. Aus Ligroin umkrystallisirt, erscheint die Base in den charakteristischen, asbestähnlichen, oder auch zu Rosetten vereinigten Nadeln, die den Schmelzpunkt 44° zeigten. Die Blaufärbung tritt

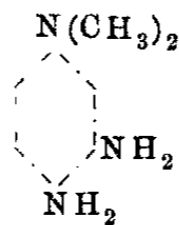
¹⁾ Diese Berichte X, 763 und 995.

hier ebenfalls nach kurzem Liegen an der Luft ein. Das Acetyl-derivat, welches aus Benzol in schönen, messbaren Krystallen erhalten wurde, schmolz bei 153° ; aus kochendem Wasser krystallisirt es in durchsichtigen Blättchen oder dicken Prismen aus, die ebenfalls bei 82° zu schmelzen beginnen; bei 88° waren sie klar geschmolzen, etwas über 100° verlieren sie ihr Wasser, bei 120° erstarren sie allmählig und schmelzen wieder bei 153° .

Somit ist an der Identität der beiden Basen nicht zu zweifeln. Da Mertens die Stellung des Dinitrodimethylanilins als



bestimmt hat, so kommt dem Dimethyltriamidobenzol ebenfalls diese Stellung zu:



456. C. Wurster und E. Schobig: Ueber die Einwirkung oxydirender Agentien auf Tetramethylparaphenyldiamin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Mit dem Studium der Natur des aus Tetramethylparaphenyldiamin durch Oxydationsmittel entstehenden blauen Farbstoffes noch beschäftigt, sehen wir uns durch den Abgang des Einen von uns veranlasst, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuthellen.

Ebenso wie bei dem Dimethylparaphenyldiamin lässt sich der blaue Farbstoff der tetramethylirten Base durch Brom isoliren. Wir haben uns vergeblich bemüht und viel Zeit und Material darauf verwendet, das so erhaltene Produkt, das in kleiner Menge dargestellt, sich zuweilen Stunden und Tage lang aufbewahren lässt, in der Regel aber schon nach wenigen Minuten in einen andern, nicht gefärbten Körper übergeht, in zur Analyse hinreichender Menge darzustellen.

Versetzt man eine Lösung der Base in Eisessig mit nahezu einem Molekül Brom, so färbt sich die Flüssigkeit tief blauviolett; bei Anwendung von sehr wenig Eisessig scheiden sich direct Krystalle aus, in verdünnter Lösung wird die Ausscheidung durch Aether bewirkt. Der entstehende Niederschlag besteht aus mikroskopischen, verfilzten Nadeln, die nach dem Auswaschen mit Aether grünen Metallglanz

zeigen. Sie lösen sich mit intensiv blauer Farbe in Wasser und Alkohol; die Färbung der wässrigen Lösung ist ziemlich beständig. In grösserer Menge dargestellt, verändern die Nadeln zuweilen schon in der Flüssigkeit ihre Farbe; an der Luft verlieren sie den Metallglanz und werden zu einem rothbraunen Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Aus einem Gramm Base wurde nahezu das Doppelte an Krystallen erhalten. Schweflige Säure entfärbt die Lösung des blauen Körpers.

Setzt man mehr als ein Molekül Brom zur Lösung der Base, so entsteht ein in Aether und Eisessig ziemlich unlösliches, ziegelrothes Perbromid, das ebenfalls unbeständig ist.

Die Lösung der blauen Verbindung in Wasser wird durch Salzlösung gelb gefärbt; bei starker Verdünnung mit Wasser erscheint die blaue Farbe wieder; mit Natronlauge scheidet sich aus der blauen Lösung sofort ein farbloses Oel ab, welches rasch erstarrt und sich bei der Untersuchung als die ursprüngliche Base erwies; auch aus dem zersetzten Produkt wird durch Natronlauge die freie Base in unreinem Zustande erhalten. Es wird hierbei nur etwa die Hälfte an tetramethylirter Base wiedergewonnen; die entstandenen Nebenprodukte konnten bis jetzt noch nicht gefasst werden.

Es steht demnach der blaue Farbstoff zu dem ursprünglichen tetramethylirten Körper in naher Beziehung und ist wahrscheinlich ein wasserstoffärmerer Körper.

Da die wässrige Lösung des Tetraphenylendiamins schon an der Luft die intensiv blaue Farbe annimmt, so untersuchten wir die Einwirkung schwacher Oxydationsmittel. Wir fanden im Ferricyankalium ein geeignetes Mittel, den blauen Farbstoff zu isoliren.

Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Base mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium, so fallen metallisch glänzende, blau gefärbte Nadelchen aus, welche so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis die Waschwasser intensiv blau gefärbt ablaufen. Nach dem Trocknen stellt das so erhaltene Produkt ein dem Indigo täuschend ähnlichen Körper dar; er zeigt den Kupferglanz des Indigo, und giebt einen blauvioletten Strich.

Bei der qualitativen Analyse erwies sich das erhaltene Produkt nicht als das ferricyanwasserstoffsäure Salz der Base, sondern als eine Ferrocyanwasserstoffverbindung.

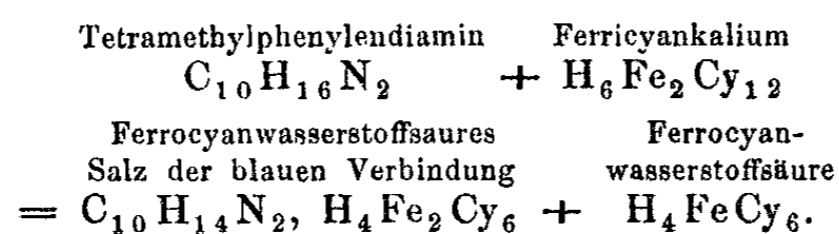
Das Produkt ist mit blauvioletter Farbe in Wasser löslich; die Lösung wird auf Zusatz von Salzlösung entfärbt.

Bei 100° lässt sich diese Verbindung unverändert trocknen; durch Natronlauge entsteht hauptsächlich die ursprüngliche Base und Ferricyankalium, neben andern, nicht untersuchten Reductionsprodukten.

Die Analyse des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2, H_4FeCy_6$.	Gefunden	
C	50.79 pCt.	50.48	pCt.
H	4.76 -	5.29	-
N	29.63 -	29.00	29.10 -
O	— -	—	— -
Fe	14.82 -	14.67	14.81 - .

Die Analyse des Produktes spricht dafür, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält; wir sind der Ansicht, dass wir es mit einem wasserstoffärmeren Körper zu thun haben, welcher nach folgender Gleichung entstehen würde:



Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethylparaphenylendiamin.

Setzt man zu einer Lösung der Base in Eisessig salpetrigsaures Natron, so entsteht eine tief blaue Lösung. Die Isolirung des blauen Farbstoffes ist jedoch nicht möglich, da selbst bei Zusatz von wenig salpetrigsaurem Natron nach einigen Augenblicken ein Aufbrausen stattfindet und Stickoxyd entweicht; neben dem blauen Körper ist ein Nitrosamin gebildet. Setzt man zu der Lösung der Base langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt ist, so scheiden sich nur geringe Mengen gelb, rother Nadelchen ab, von denen abfiltrirt wird. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit kohlen-saurem Natron einen voluminösen, grauen Niederschlag. Derselbe wird von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser oder Benzol umkrystallisirt. Zu 4 g der Base wurden ungefähr $4\frac{1}{2}$ g, also nahezu 3 Moleküle salpetrigsaures Natron verbraucht. Es wurden 4 g trocknes Rohprodukt neben etwas eines später zu erwähnenden rothen Körpers erhalten. Das so erhaltene Produkt zeigt die Liebermann'sche Reaction; mit Salzsäure entwickelt es Stickoxyd¹⁾, ebenso beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Die Analyse, sowie die Spaltungsprodukte sprechen dafür, dass das Nitrosamin des Trimethylphenylendiamins vorliegt.

¹⁾ Geuther und Kreutzhage, Ann. Chem. Pharm. 128, 151.

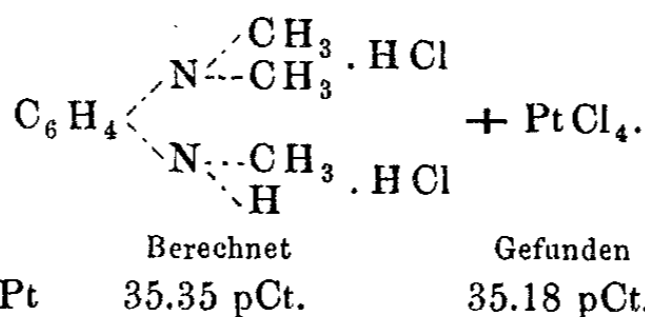
Die Analyse ergab:

Berechnet für C_6H_4		$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ N \diagdown CH_3 \\ \diagdown NO \\ N \diagup CH_3 \\ \diagup CH_3 \end{array}$	Gefunden
C	60.33 pCt.		59.95 pCt.
H	7.27 -		7.60 -
N	23.46 -		23.75 -
O	8.94 -		— -
100.00 pCt.			

Das Nitrosamin ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, grünlichgelben Blättchen, die bei 98—99° schmelzen, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, wird daraus in silberglänzenden Blättchen oder breiten Tafeln erhalten, schwer löslich in Ligroin. Die Verbindung ist basischer Natur, löst sich leicht in verdünnten Säuren; durch Alkalien wird sie aus saurer Lösung in weissen, krystallinischen Blättchen niedergeschlagen. Die wässrige Lösung des Nitrosamins wird durch die Luft und Oxydationsmittel röthlich gefärbt. Die blaue Farbe entsteht nicht wieder.

Trimethylparaphenylendiamin.

Die Lösung des Nitrosamins in concentrirter Salzsäure entwickelt Stickoxyd und es hinterbleibt das salzsaure Salz einer Base, welche mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz giebt, dessen Analyse zu der Formel führt:



Zur Darstellung des Trimethylparaphenylendiamins wurde vorgezogen, mit Zinn und Salzsäure zu reduciren; die Einwirkung ist eine äusserst heftige. Das Zinnsalz wurde mit Natronhydrat zersetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die Base wurde als Oel erhalten, welches ohne Zersetzung bei 265° siedet. In eine Kältemischung gebracht, wurde das Oel dickflüssig, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Base ist wenig löslich in Wasser; ihre Lösung nimmt an der Luft eine rothviolette Farbe an, ebenso geben die Lösungen der Salze durch schwache Oxydationsmittel eine prachtvoll rothviolette Färbung. Mit Ferricyankalium werden mikroskopisch wohl ausgebildete Nadeln erhalten, die sich in viel Wasser

mit der rothvioletten Farbe lösen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt sich die Base stark; zur Vollendung der Reaction wurde einige Minuten lang gekocht, dann mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein Oel, das rasch krystallinisch erstarrte. Das so entstandene Acettrimethylparaphenylendiamin ist leicht löslich in Wasser und wird daraus in schönen Prismen erhalten, aus verdünntem Alkohol in zolllangen Nadeln, aus Ligroin in feinen, weissen Nadelchen. Die Lösung der Acetylverbindung giebt mit salpetriger Säure oder Brom eine violette Färbung, die rasch verschwindet, durch Natriumcarbonat wieder hervorgerufen wird. Die aus Wasser krystallisirende Acetylverbindung ist wasserhaltig und fängt bei 78° im Krystallwasser zu schmelzen an; die scharf getrocknete Substanz schmilzt bei 95° .

Das Trimethylparaphenylendiamin, in wenig Essigsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, giebt die erwähnte violette Färbung; die Lösung wird bald trübe. Sobald ein Ueberschuss von Natriumnitrit vorhanden ist, erstarrt die Flüssigkeit beinahe vollständig, indem die violette Färbung in Grün übergeht. Man setzt Natriumcarbonat zu und erhält so das ursprüngliche, bei 99° schmelzende Nitrosamin. Die Mutterlauge ist grün gefärbt.

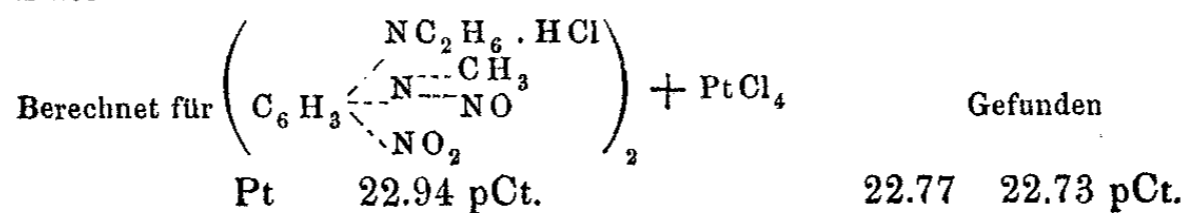
Nitrosamin des Nitrotrimethylparaphenylendiamins.

Versetzt man die Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit, so entstehen als Endprodukt orangerothe Nadeln, die, in concentrirter Lösung gebildet, die ganze Flüssigkeit erfüllen, in verdünnten Lösungen sich langsam in langen, dünnen Nadeln ausscheiden. Die Bildung dieses Körpers ist so charakteristisch, dass sie zur Nachweisung von geringen Mengen der tetramethylirten Base mit Vortheil benützt werden kann. Das so entstehende Produkt wird von der Mutterlauge getrennt, aus welcher zuweilen durch kohlen-saures Natron das eben beschriebene Nitrosamin erhalten wird, und aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren 87° .

Die Analyse des Körpers ergab:

Berechnet für		Gefunden					
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$							
C	48.22 pCt.	48.60	48.66	48.33	—	—	pCt.
H	5.35 -	5.84	5.80	5.72	—	—	-
N	25.00 -	—	—	—	25.30	25.01	-
O	21.43 -	—	—	—	—	—	-

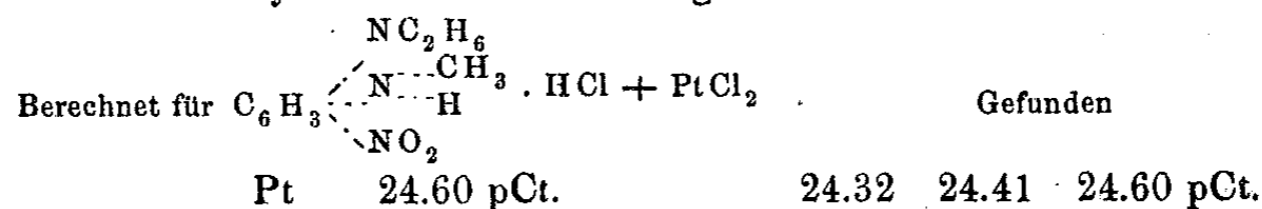
Ausserdem ergab die Analyse einer Verbindung des rothen Körpers mit Platinchlorid für die oben angenommene Formel entsprechende Daten.



Es hat somit, wie auch aus der Untersuchung der Reductionsprodukte etc. erhellt, die salpetrige Säure hier einestheils eine Methan-Gruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt¹⁾, wie dies Geuther für das Triäthylamin nachgewiesen hat, andererseits die Bildung einer Nitro-Gruppe im Benzolkern veranlasst. Das gleiche Nitronitrosoprodukt wird aus dem bei 99° schmelzenden Nitrosamin des Trimethylphenylendiamins erhalten, wenn dasselbe in saurer Lösung mit einem Ueberschusse von Natriumnitrit versetzt wird.

Beim Erhitzen des so erhaltenen Produktes mit Säuren entweicht Stickoxyd; das Spaltungsprodukt mit Salzsäure wurde als wenig zur Untersuchung einladendes, braunes Oel erhalten. Dasselbe giebt mit Platinchlorid ein orangegelbes, krystallinisches Salz, dessen Analyse für das Vorliegen eines Nitrotrimethylparaphenylendiamins spricht.

Die Analyse des Platinsalzes ergab:



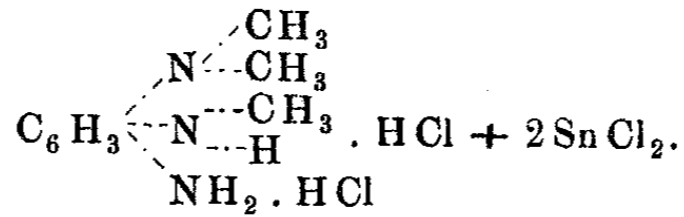
Wie mit Säuren giebt der Nitronitrosokörper beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Stickoxyd ab; es wird eine gegen 210° schmelzende Acetylverbindung erhalten neben viel schmierigen Produkten. Wir haben einige Nitrosamine auf ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid geprüft und gefunden, dass immer Stickoxyd entweicht und die entsprechende Acetylverbindung gebildet wird.

Das Nitronitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin. Aus Essigsäure erhält man es in schönen, dunkelroth gefärbten Nadeln, ebenso aus Alkohol.

Trimethyltriamidobenzol.

Das erhaltene Nitronitrosamin wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt; es gab ein aus Wasser schön krystallisirendes Zinndoppelsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung

¹⁾ Geuther, Jahresbericht 1866, S. 451.



	Berechnet	Gefunden
N	6.8 pCt.	6.51 pCt.
Sn	38.3 -	37.9 -
Cl	34.6 -	35.1 - .

Dasselbe wurde mit Natronhydrat zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Base als krystallinischer, weisser Rückstand; dieselbe wird aus Ligroin umkrystallisirt und so in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die sich nach einiger Zeit an der Luft rosa färben. Die Analyse ergab:

$$\text{Berechnet für } \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{H} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden	
C	65.45 pCt.	65.60	— — pCt.
H	9.09 -	9.48	— — -
N	25.45 -	—	25.73 25.34 - .

Die Base siedet ohne Zersetzung bei 294° und schmilzt bei 90°; sie ist löslich in Wasser, giebt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung eine tief blaue Färbung. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Acetylverbindung, die aus Wasser umkrystallisirt in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 184° erhalten wird. Die Analyse ergab:

$$\text{Berechnet für } \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} \text{---} \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{H} \\ \diagup \text{COCH}_3 \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden	
C	62.65 pCt.	62.22	— — pCt.
H	7.63 -	7.86	— — -
N	16.86 -	—	17.20 17.28 - .

Es ist somit Diacetyltriamidobenzol.

Ein drittes bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethylparaphenylendiamin entstehendes Oxydationsprodukt, ein hell gelb gefärbter, leichter in Essigsäure löslicher Körper als das beschriebene Nitronitrosamin vom Schmelzpunkt 66° ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

457. C. Wurster u. H. F. Morley: Ueber Tetramethylmeta-phenylendiamin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher die methylylirten Derivate des Paraphenylendiamins in gefärbte Produkte übergeben, veranlasste uns, auch das methylylirte Metaphenylendiamin darzustellen und auf diese Eigenschaft zu untersuchen.

Das tetramethylirte Metaphenylendiamin ist viel beständiger als das entsprechende Paraprodukt, giebt diese Farbenercheinungen nicht, sondern sowohl mit Brom als mit Salpetersäure leicht fassbare Substitutionsprodukte.

Die tetramethylirte Base erhielten wir durch Methylyliren des Phenylendiamins im zugeschmolzenen Rohre. Wir erhitzen 10 g der Base mit 16 g Salzsäure und 20 g Methylalkohol 8 Stunden auf 180 bis 190°, bei welcher Temperatur jedoch viel Chlormethylat gebildet wird. Der schwach bräunlich gefärbte Röhreninhalt wurde mit Natronlauge versetzt, es schied sich an der Oberfläche ein braunes Oel ab, welches abgehoben, mit dem ätherischen Auszug der Mutterlauge vereinigt, mit Aetzkali getrocknet und destillirt wurde.

Der Siedepunkt liegt bei 256 (corr.).

Das Tetramethylmetaphenylidiamin ist ein farbloses Oel von eigen- thümlichem Geruch, welches, in eine Kältemischung gebracht, nicht erstarrte.

Es ist wenig löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_4N_2(CH_3)_4$	Gefunden
C	73.17	74.11
H	9.77	10.36
N	17.08	16.03.

Das salzsaure Salz, aus alkoholischer Lösung der Base durch Zu- satz von Alkohol und Aether erhalten, fällt zuerst als Oel nieder, nach einigen Stunden krystallisirt dasselbe in wohlausgebildeten, durch- sichtigen, messbaren Krystallen. Das Salz ist hygroskopisch, nach einigen Stunden ist es an der Luft vollständig zerflossen.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

	Ber. für $C_6H_4N_2(CH_3)_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$	Gefunden
Cl	26.01	25.54.

Die Wasserbestimmung ist nicht genau auszuführen, da die Sub- stanz schon bei 100° durch Sublimation immer leichter wurde.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl unter Wärmeentwicklung zu dem in Aether unlöslichen Monoiodmethylat des Tetramethylmeta- phenylendiamins.

Das Jodmethylat ist basischer Natur und bildet Salze, es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man sehr schön ausgebildete, messbare Krystalle von ziemlicher Grösse.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_4N_2$		$(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH_2J$	$+ H_2O$	Gefunden	
J		39.26			39.19	39.11.

Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zersetzt sich bei dieser Temperatur in Jodmethyl und die freie tetramethylirte Base, welche bei 256° unverändert übergeht.

Löst man die tetramethylirte Base in Salzsäure und fügt eine Lösung von Brom hinzu, so treten keine Farbenercheinungen ein, man fährt so lange mit dem Bromzusatz fort, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet.

Der Gefässinhalt erstarrt sogleich oder nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei; die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Salzsäure und Aether gewaschen, aus kochendem Eisessig umkrystallirt, und, da dieselben hygroskopisch sind, in Vacuum getrocknet.

Die Analyse spricht für das Vorliegen des salzsauren Salzes des Dibromtetramethylmetaphenyldiamins.

Ber. für $C_6H_2Br_2N_2(CH_3)_4 \cdot 2HCl$		Gefunden	
Br Cl	58.48	57.66	57.00.

Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch Zusatz von Natronlauge als Oel erhalten, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Salpetersäure wirkt auf die Lösung des Tetramethylmetaphenyldiamins in Eisessig leicht ein. Man erwärmt noch einige Zeit; beim Fällen mit Wasser erhält man einen gelben, krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnten Alkohol oder Benzol bei 132° schmilzt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für das Vorliegen des Nitrosamins des Trinitrotrimethylmetaphenyldiamins sprechen.

Ber. für $C_6H(NO_2)_3N_2$		$(CH_3)_3$	Gefunden	
C	34.39		35.37	
H	3.18		3.62	
N	26.75		27.39	27.35.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction und wird durch kochende Salzsäure verändert.

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

458. C. Wurster u. A. Scheibe: Ueber Bromdimethylaniline.

[Aus dem chemischen Labor. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

I. Einwirkung von salpetriger Säure auf das bei 55° schmelzende Bromdimethylanilin.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig stellte Weber ¹⁾ ein bei 55° schmelzendes Monobromdimethylanilin dar, aus welchem derselbe durch Spaltung mit Salzsäure das bei 60° schmelzende Metabromanilin erhalten haben will ²⁾. Es würde demnach das durch directes Bromiren erhaltene Bromdimethylanilin der Metarreihe angehören und das Brom ausnahmsweise zur Amidogruppe in die Metastellung treten. Da nach neueren Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, die Nitrosogruppe in der Regel nur dann eintritt, wenn die Parastellung frei ist, so war die Möglichkeit vorhanden, dass das Bromdimethylanilin Weber's eine Nitrosoverbindung geben würde. Wir liessen daher eine Lösung von salpetrigsaurem Natron auf eine Lösung von 10 g Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g Wasser einwirken, und erhielten so einige Produkte, von welchen wir zwei mit Leichtigkeit isolirten. Setzt man die Lösung von salpetrigsaurem Natron langsam solange zu, bis keine sichtliche Vermehrung des gelben Niederschlages mehr stattfindet, so besteht die ganze Flüssigkeit aus einem Brei kleiner, gelber Nadelchen. Fügt man einen zu grossen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron hinzu, oder lässt man die Masse längere Zeit mit der salpetrigen Säure stehen, so erhält man ein gelbes Oel, welches erst nach längerer Zeit, oder gar keine Krystalle absetzt. Während der Dauer der Operation entweicht Stickoxyd. Je nach der Art des angewandten Verfahrens schmilzt das so erhaltene Rohprodukt zwischen 64—150°. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und warm mit Ligroin versetzt. Bald scheiden sich dicke, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161—163° aus. Dieselben erwiesen sich als bromfrei. Der Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften deuten auf Paranitrodimehtylanilin. Um die Identität mit demselben festzustellen, haben wir das so erhaltene Produkt reducirt, und erhielten so das Dimethylparaphenyldiamin ³⁾, das wir durch Schmelzpunkt, Siedepunkt, Färbung der Lösungen durch Oxydationsmittel und Schmelzpunkt des Acetylderivates charakterisirten.

II. Nitrosamin des Monobrommonomethylanilins.

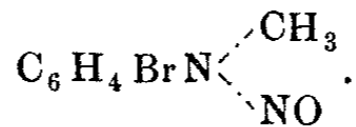
Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des Nitrodimehtylanilins hinterblieb ein rothgelber Rückstand. Bei Behandlung des-

¹⁾ Diese Berichte X, 763; VIII, 715.

²⁾ Diese Berichte X, 764.

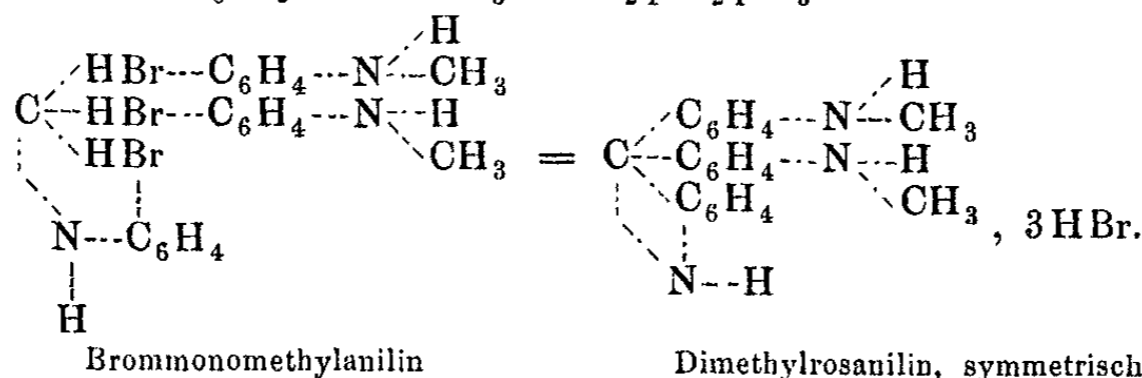
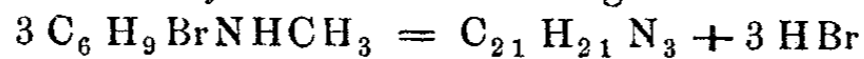
³⁾ C. Wurster, diese Berichte X, 523—526.

selben mit wenig Salzsäure geht das Nitrodimethylanilin und ein rother Körper in Lösung, während ein weisser zurückbleibt. Dieser wurde filtrirt, mit Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umkry- stallisirt, aus welchem er in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln anschießt. Derselbe schmilzt bei 74° , ist bromhaltig und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Wir hofften hier in diesem Körper das gesuchte Nitrosobromdimethylanilin in Händen zu haben. Das ganze Verhalten jedoch, sowie die Analyse ergeben, dass ein bromirtes Nitrosamin vorlag:



	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}$	Gefunden
Br	37.20	36.95
N	13.02	13.63.

Bei der Reduction des Nitrosamins und Monobrommonomethyl- anilins mit Zinn- und Salzsäure entweicht Stickoxyd. Es entsteht ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz. Dasselbe wurde mit Natronlauge zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Ab- destilliren des Aether hinterblieb ein schweres Oel, welches bei circa $259-260^{\circ}$ unverändert siedet; etwas über seinen Siedepunkt erhitzt, zersetzte sich das so gebildete Monobrommonomethylanilin unter Bil- dung eines in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körpers, der in seinen Eigenschaften dem Fuchsin sehr nahe kommt. Es dürfte aller Analogie nach ein dimethylirtes Fuchsin entstanden sein, und kann diese Reaction der von Weber ¹⁾ beobachteten Bildung des Methyl- violetts aus Joddimethylanilin an die Seite gestellt werden.



Es ist von Wichtigkeit, den Zusammenhang des von uns erhaltenen Farbstoffes, sowie des von Weber erhaltenen Violetts mit dem Ros- anilin wirklich nachzuweisen, da diese Bildung der methylirten Rosa- niline sehr dafür sprechen würde, dass im Pararosanilin alle drei Stickstoffe sich in der Parastellung befinden.

Der Farbstoff verschwindet durch concentrirte Salzsäure, wird

¹⁾ Weber, diese Berichte X, 765.

durch essigsäures Natron wieder hergestellt; schweflige Säure entfärbt denselben, Braunstein regeneriert ihn nicht wieder.

Das Monobrommonomethylanilin erstarrt in einem Kältegemisch, und schmilzt bei 11° . Löst man es in Salzsäure und versetzt mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich sofort wieder ein weisser Körper ab, welcher sich als das zur Darstellung des Monobrommonomethylanilins benutzte, bei 74° schmelzende Nitrosamin erwies. Beim Kochen des Nitrosamins mit Essigsäureanhydrid entweicht Stickoxyd und man erhält durch Umkrystallisiren aus Ligroin ein Acetylderivat, welches identisch mit dem aus Monobrommonomethylanilin auf gleiche Weise erhaltenen Acetylderivat vom Schmelzpunkt 99° ist.

Hr. Prof. Baeyer übergab uns ein bei 64° schmelzendes Produkt, welches auf Veranlassung des Hrn. Caro durch Einwirkung von Amylnitrit auf Bromdimethylanilin dargestellt worden war. Dieses konnte möglicherweise die gesuchte Nitrosoverbindung sein. Eine Behandlung des Körpers mit Aether zeigte jedoch, dass auch hier ein Gemenge der beiden von uns erhaltenen Verbindungen vorlag. Aus der ätherischen Lösung schieden sich zuerst gelbe Nadeln aus, die bei 162° schmolzen, also Nitrodimeylanilin waren, während aus der Mutterlauge weisse Nadeln anschossen mit dem Schmelzpunkt 74° , die sich als identisch mit dem von uns gefundenen Nitrosamin des Monobrommonomethylanilins erwiesen. Es entstehen sonach, sowohl durch die Einwirkung der salpetrigen Säure, als des Amylnitrites die gleichen Produkte, im ersteren Falle mehr Nitroprodukt, im zweiten mehr Nitrosamin.

III. Metabromdimethylanilin.

Die Bildung des als Parakörper genau charakterisirten Nitrodimeylanilins aus dem bei 55° schmelzenden, von Weber als Metaverbindung angegebenen Bromdimethylanilin setzt, wenn die Angaben Weber's richtig sind, eine merkwürdige, molekulare Umlagerung bei der Ersetzung des Broms durch die Nitrogruppe voraus. Da durch die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur auf das Bromdimethylanilin tiefer gehende Zersetzung stattfindet, so zogen wir, um diese Frage zu entscheiden, vor, das Metabromdimethylanilin herzustellen, aus einem Präparate, welches der Eine von uns schon vor mehreren Jahren aus Bromnitroamidobenzol dargestellt hatte¹⁾. Ein Molekül Metabromanilin wurde mit etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und Natronlauge im geschlossenen Rohre einige Stunden im Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten war die Röhre mit gelblich gefärbten Krystallen gefüllt. Dieselben wurden von der Natronlauge abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, und aus Wasser umkrystallisirt. Das Jod-

¹⁾ C. Wurster u. U. Grubenmann, diese Berichte VII, 417.

methylat scheidet sich beim raschen Erkalten in Blättchen ab, welche bei 201° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen. Die Jodbestimmung ergab:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J.}$$

Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrNJ}$	Gefunden
37.13	36.81.

Das gut getrocknete Jodmethylat wurde im luftverdünnten Raume vorsichtig destillirt. Es entweicht Jodmethyl; später geht ohne jegliche Zersetzung ein schweres, farbloses Oel über, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 259° (corr.) siedet. In ein Kältegemisch gebracht, erstarrte dasselbe vollständig und schmolz bei 11°. Die Analyse ergab:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}(\text{CH}_3)_2.$$

Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrN}$	Gefunden
Br 40	40.45.

Das Metabromdimethylanilin ist demnach durchaus verschieden von dem durch directes Bromiren erhaltenen Bromdimethylanilin. Zur Vergleichung stellten wir noch das Jodmethylat des letzteren dar. Dieses bildet sich schon beim Stehen des Bromdimethylanilins mit Methyljodür in der Kälte, ist schwerer löslich in Wasser wie das Jodmethylat des Metabromanilins und krystallisirt in charakteristischen, messbaren Krystallen, besonders beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen. Die Analyse ergab:

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}(\text{CH}_3)_3\text{J}$	Gefunden
J 37.13	36.87.

Dieses Jodmethylat schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Dieser Zersetzungsrückstand ist zum grössten Theil in Alkohol löslich mit einem dem Methylviolett sehr ähnlichen Farbenton.

Nach allem gehört das bei 55° schmelzende Bromdimethylanilin nicht zur Metareihe, wie Weber behauptet, sondern ist wahrscheinlich eine Paraverbindung.

Das von uns erhaltene Metabromdimethylanilin scheint mit salpetrigsaurem Natron eine wirkliche Nitroverbindung zu geben. Wenigstens entsteht durch salpetrigsaures Natron in salzsaurer Lösung ein Niederschlag von hellgrünen Nadeln, die sich aus Benzol umkrystallisiren lassen und bei ca. 148° unter Zersetzung schmolzen. Eine zur Analyse bestimmte Portion zersetzte sich im Wasserluftbade vollständig unter Verkohlung. Aus Mangel an Material konnten wir die Untersuchung bis jetzt nicht weiter fortführen.

459. C. Wurster und A. Beran: Ueber das Parabromdimethylanilin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August)

Nach den Ergebnissen der in der voranstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche war es sehr wahrscheinlich, dass das bei 55° schmelzende Bromdimethylanilin eine Paraverbindung sei. Um dies zu entscheiden, stellten wir uns reines Parabromdimethylanilin aus Paranitrobrombenzol dar und erhielten so, wie zu erwarten, quantitativ die von Weber als Metabromdimethylanilin bezeichnete Verbindung.

Zur Darstellung des Parabromdimethylanilins wurde reines Parabromanilin vom Schmelzpunkte 61° im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und überschüssiger Natronlauge im Wasserbade einige Zeit erhitzt.

Nach dem Erkalten war die Röhre mit braunroth gefärbten Krystallen gefüllt; dieselben wurden von der Natronlauge getrennt, in viel heissem Wasser aufgelöst und die Lösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten schied sich aus der Flüssigkeit das Jodmethylat in weissen, messbaren Krystallen ab, die sich in jeder Hinsicht identisch mit dem von Wurster und Scheibe aus dem bei 55° schmelzenden Bromdimethylanilin erhaltenen Jodmethylat erwiesen. Die beiden Methylate schmolzen an demselben Thermometer bei 185° unter Zersetzung und Bildung eines in Alkohol mit violetter Farbe löslichen Farbstoffes. Da das Bromdimethylanilin durch Destillation des Jodmethylates nicht zu erhalten war, so wurde letzteres mit Silberoxyd behandelt. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde eingekocht, wobei zuletzt mit den Wasserdämpfen ein Oel überging, welches in der Kühlröhre ebenso wie der im Kochkolben befindliche ölige Rückstand nach dem Erkalten zu einer weissen Masse erstarrte. Sowohl das mit Wasserdämpfen überdestillirte, als auch das im Kolben erstarrte Produkt zeigten den Schmelzpunkt 55° . Es ist somit an der Identität des so erhaltenen Parabromdimethylanilins mit dem durch directes Bromiren von Dimethylanilin erhaltenen nicht zu zweifeln und dasselbe daher nicht, wie Weber angiebt, eine Meta- sondern eine Paraverbindung.

Wir haben überdies noch auf das so erhaltene Bromdimethylanilin salpetrige Säure einwirken lassen; es entstand ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der roh bei 138° schmolz, nach einmaligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt bis auf 162° gestiegen. Es entsteht somit aus dem aus Parabromanilin gewonnenen Bromdimethylanilin durch Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls das Paranitrodimehtylanilin.

Den Siedepunkt der beiden Bromdimethylaniline fanden wir übereinstimmend zu 264° (corr.)

460. C. Wurster und A. Beran: Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Tribrombenzol.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Körner¹⁾, der die Nitroprodukte des von Mayer und Stüber²⁾ dargestellten symmetrischen Tribrombenzols näher untersucht hat, giebt an, dass er bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf diesen Körper kein Mononitroderivat, sondern nur das Dinitroprodukt und bei Anwendung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure das Trinitrotribrombenzol erhalten habe, während mit einer verdünnteren Säure das Bromprodukt unangegriffen geblieben sei. In der Hoffnung, von dem Trinitrotribrombenzol ausgehend, die Constitution des von P. Hepp entdeckten Trinitrobenzols aufklären zu können, bemühten wir uns längere Zeit mit der Darstellung dieses Körpers, gelangten aber zu Resultaten, die mit denen von Körner nicht übereinstimmen. Auch Loring Jackson³⁾ hat vor einiger Zeit bei der Nitrirung des Tribrombenzols von Körner's Angaben abweichende Resultate erzielt und stimmen seine Angaben mit den von uns gemachten Erfahrungen überein.

Beim Behandeln von Tribrombenzol mit etwa der zehnfachen Menge rother, rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.534 im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaction entstand eine klare Lösung, die beim Ausfällen mit Wasser einen weissen, krystallinischen Niederschlag ergab. Derselbe wurde zuerst aus Eisessig, hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 124.5° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_2Br_3NO_2$	
Br	67.67	67.30.

Es war somit reines Mononitrotribrombenzol entstanden. Auch bei mehrmaliger Wiederholung der Operation wurde nur Mononitrotribrombenzol erhalten. Das von Körner zur Gewinnung des Mononitrotribrombenzols eingeschlagene, umständliche Verfahren aus Tribromnitranilin ist deshalb unnöthig, da das Mononitroprodukt so glatt aus dem Tribrombenzol entsteht.

Das so erhaltene Nitroderivat wurde mit der zwanzigfachen Quantität eines Gemenges von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und krystallisirter rauchender Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, die Masse hierauf in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten auf diesem

¹⁾ Gazzetta chimica IV, 1874, S. 422.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 173.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1772.

Wege biegsame, glänzende Nadeln, die bei 192° schmolzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6HBr_3(NO_2)_2$	Gefunden
Br	59.26	59.49.

Auch bei mehrstündigem Behandeln kleiner Mengen dieses Dinitroproduktes mit dem Nitrigemisch erhielten wir ein Produkt von demselben Schmelzpunkte und Bromgehalt.

Es wurden deshalb je zwei Gramm des so gewonnenen Dinitrotribrombenzols mit 20 g eines Gemenges von 2 Thl. krystallisirter rauchender Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren durch 48—60 Stunden auf etwa 220° erhitzt, wobei ein grosser Theil der Röhren explodirte. Beim Oeffnen der Röhren war sehr starker Druck vorhanden und das Produkt unter der Flüssigkeit zusammengesmolzen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz variirte je nach der Dauer der Einwirkung zwischen 200 und 220°. Die Analyse des bei letzterer Temperatur schmelzenden Produktes zeigte, dass der Bromgehalt desselben etwas niedriger war als der des Dinitrotribrombenzols, dass es aber entfernt noch kein Trinitrotribrombenzol war.

Wir erhielten folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6HBr_3(NO_2)_2$	$C_6Br_3(NO_2)_3$	
Br	59.26	53.33	57.83.

Es ist uns somit, da wir das Trinitrotribrombenzol nach Körner's Angaben nicht erhalten konnten, auch nicht gelungen, der uns vorgesetzten Aufgabe, die Constitution des Trinitrobenzols aufzuklären, auf diesem Wege gerecht zu werden.

461. C. Wurster u. L. Roser: Ueber die ferrocyan- und ferricyanwasserstoffsäuren Salze einiger tertiärer Basen und deren Substitutionsprodukte.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 30. August.)

Emil Fischer machte zuerst darauf aufmerksam, dass die tertiären Amide, sowie die Ammoniumbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwerlösliche, saure Salze bilden, und benutzte diese Eigenschaft zur Isolirung derselben¹⁾. Gelegentlich der Untersuchung einiger Nitrosoderivate tertiärer Amide fanden wir, dass auch diese sowohl mit Ferro- als Ferricyankalium schön krystallisirende, schwerlösliche Salze bilden, welche ebenfalls zur Charakterisirung derselben dienen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 184.

Das Nitrosodimethylanilin stellten wir aus dem einmal aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirten, salzsauren Nitrosodimethylanilin dar¹⁾ durch Fällung der Lösung mit kohlensaurem Natron, wobei das Nitrosodimethylanilin in seinen grünen Blättchen erhalten wurde. Den Schmelzpunkt des einige Mal aus Aether und Wasser umkrystallisirten Nitrosodimethylanilins fanden wir bei 85.5. Aus der ätherischen Lösung bilden sich beim Verdunsten des Aethers smaragdgrüne, wohlausgebildete Krystalle, die Prof. Haushofer zu messen, die Güte hatte, derselbe beschreibt sie, wie folgt.

„Vollständig über den krystallographischen Charakter der Substanz in's Klare zu kommen, war deshalb nicht möglich, weil ihre Beschaffenheit eine genaue Bestimmung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse sehr erschwert.

Die aus der ätherischen Lösung dargestellten, durchsichtigen und meist scharf ausgebildeten Krystalle gehören nach den Messungsergebnissen und nach ihrem optischen Verhalten wahrscheinlich dem klinorhomboidischen (triklinen) Systeme an. Die Mehrzahl der untersuchten Krystalle zeigt den in beistehender Skizze (Fig. 1) dargestellten Formentypus, an welchem folgende Kantenwinkel gemessen wurden:

Fig. 1.

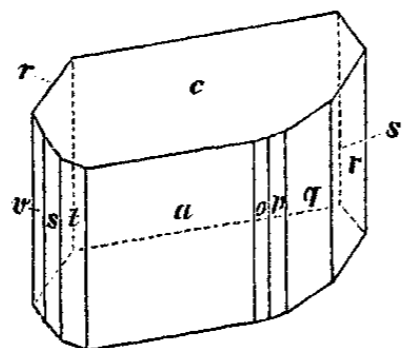
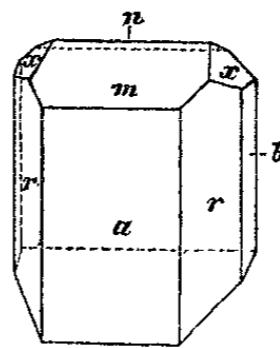


Fig. 2.



$a : c = 111^{\circ} 24'$ (vorn)	$r : s = 108^{\circ} 13'$ (rechts)
$a : c = 68^{\circ} 38'$ (hinten)	$r : s = 108^{\circ} 22'$ (links)
$a : o = 170^{\circ} 46'$	$a : t = 155^{\circ} 34'$
$o : p = 164^{\circ} 14'$	$r : c = 83^{\circ} 23'$ (rechts)
$p : q = 155^{\circ} 40'$	$r : c = 96^{\circ} 38'$ (links)
$q : r = 174^{\circ} 20'$	$q : c = 98^{\circ} 46'$ (rechts)
$a : r = 125^{\circ} 0'$ (rechts)	$c : s = 108^{\circ} 27'$ (links)
$a : r = 54^{\circ} 57'$ (links)	$c : s = 71^{\circ} 30'$ (rechts).

Die Flächen c sind zumeist sehr vollkommen ausgebildet; die Flächen der verticalen Zone zeigen hier und da eine verticale Parallelstreifung, seltener eine Wölbung; sehr oft fehlen einzelne und ganze Gruppen der Parallelfächen oder erscheinen in sehr ungleicher Entwicklung, wodurch der Habitus der Krystalle wesentliche Aenderun-

¹⁾ Wurster, diese Berichte XII, 523.

gen erleidet. Mehrere der beobachteten Krystalle waren dünntafelförmig nach c .

Die Auslöschungsrichtungen im parallelen, polarisirten Lichte, durch die Fläche c beobachtet, schneiden die Kante r/c unter beiläufig 52° und 38° , liegen somit gegen die Kante a/c nahezu parallel und rechtwinklig. Auf c ist bei dünneren Krystallen im converg. polarisirten Lichte das Bild einer optischen Axe sichtbar.

Die aus Benzol krystallisirten Gestalten, deren gewöhnliche Form in Fig. 2 skizzirt ist, tragen einen entschieden klinorhombischen Habitus an sich; damit stimmen auch die Messungsergebnisse überein, welche freilich, da die Krystalle vollkommen undurchsichtig und kaum schimmernd waren, nur Annäherungswerte besitzen.

$$\begin{array}{ll} m : a = 119^\circ 54' & a : r = 123^\circ 28' - 124^\circ 50' \text{ (rechts)} \\ m : r = 106^\circ 13' \text{ (rechts)} & a : r = 125^\circ 11' \text{ (links)} \\ m : r = 107^\circ 0' \text{ (links)} & m : n = 132^\circ \\ r : b = 144^\circ 45' \text{ (rechts)} & b : a = 89 - 91^\circ \\ r : b = 145^\circ 50' \text{ (links)}. & \end{array}$$

Wenn auch die Abweichung der links und rechts gemessenen Winkel so klein ist, dass sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, so kann doch über die Krystallisation keine sichere Entscheidung gegeben werden, da die Beschaffenheit der Krystalle die Bestimmung des optischen Charakters ausschliesst. Der allgemeine Habitus derselben ist prismatisch und tafelförmig nach a ; einzelne Formen (z. B. r) nähern sich der gleichbezeichneten in Fig. 1 in den Winkeln auffallend. Uebrigens zeigen die Krystalle der zweiten Art jene feinkrystallinische Oberflächenbeschaffenheit, wie sie für gewisse durch Krystallwasserverlust matt gewordene Substanzen charakteristisch ist.“

Die Krystalle der zweiten Art, wie sie Prof. Haushofer nach Fig. 2 beschreibt, wurden, aus Benzol krystallisirt, in dunkelgrünen, grossen Individuen erhalten, die, an der Luft sogleich ihren Glanz verlierend, gelbgrün und undurchsichtig werden, indem sie Benzol verlieren, aber in einer Benzolatmosphäre das Benzol wieder aufnehmen und durchsichtig werden.

Dieselben enthalten Krystallbenzol, welches wir durch den Gewichtsverlust bestimmten.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4, N(CH_3)_2, NO + C_6H_6$	
C_6H_6	34.21 pCt.	35.60 pCt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylanilin.

Versetzt man eine nicht zu concentrirte, stark schwefelsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins warm mit Ferrocyankalium, so scheiden sich bald rothbraune, im auffallenden Lichte blau schim-

mernde Nadelchen aus; dieselben wurden ausgewaschen, getrocknet und analysirt:

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NO}]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
Fe	10.48 pCt.	10.42	10.20 pCt.
H ₂ O	3.37 -	3.09	— - .

Ferricyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylanilin entsteht, wie das vorige, in gelbgrünen, seideglänzenden Nadeln, die getrocknet rein gelb, bei längerem Liegen dunkelgelb werden.

	Berechnet für $[\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NO}]_6 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
Fe	7.89 pCt.	8.27	— pCt.
H ₂ O	6.33 -	6.35	6.28 - .

Ferrocyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylmetatoluidin, violettbraune Nadelchen.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_3, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NO}]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
Fe	9.96 pCt.	9.55	9.61 pCt.
H ₂ O	3.20 -	4.83	4.49 - .

Ferricyanwasserstoffsäures Nitrosodimethylmetatoluidin, schöne, gelbe Nadeln.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_3, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NO}]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
Fe	9.67 pCt.	9.45	9.53 pCt.
H ₂ O	6.22 -	6.89	5.93 - .

Ferrocyanwasserstoffsäures Bromdimethylanilin, silberglänzende, weisse Blättchen.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{Br}]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
Fe	8.60 pCt.	8.55 pCt.	
H ₂ O	5.52 -	6.24 - .	

Ferricyanwasserstoffsäures Bromdimethylanilin, scheidet sich nur aus sehr concentrirter Lösung, bald zu gelben Krystallen erstarrend, ab.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{Br}]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
Fe	8.48 pCt.	8.37	8.42 pCt.
H ₂ O	6.81 -	—	— - .

Das Krystallwasser ist wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht bestimmbar.

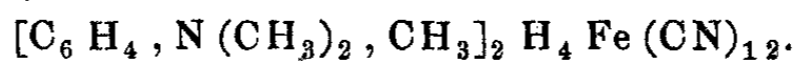
Ferrocyanwasserstoffsäures Bromdimethylmetatoluidin in weissen Kryställchen.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_3, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{Br}]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
Fe	7.82 pCt.	7.52 pCt.	
H ₂ O	10.05 -	9.83 - .	

Ferricyanwasserstoffsäures Bromdimethylmetatoluidin, gelbe, leicht lösliche Krystalle; werden nur aus sehr concentrirter Lösung erhalten.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$[\text{C}_6\text{H}_3, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Br}]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 9\text{H}_2\text{O}$		
Fe	7.73 pCt.	7.65	7.86 pCt.
H ₂ O	14.90 -	—	—

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylorthotoluidin, feine, weisse Nadelchen.



Die Analyse ergab zu hohe Resultate, wahrscheinlich war die Substanz nicht ganz rein.

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylorthotoluidin, gelbe Krystalle, sehr leicht zersetzbar.

	Berechnet für	Gefunden		
		I.	II.	III.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 9\text{H}_2\text{O}$			
Fe	9.80 pCt.	9.93	9.69	9.79 pCt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylmetatoluidin, weisse Nadeln.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$		
Fe	10.92 pCt.	10.82	— pCt.
H ₂ O	6.91 -	5.68	7.70 -

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylmetatoluidin, in gelben Nadeln.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$		
Fe	10.85 pCt.	10.71	10.84 pCt.
H ₂ O	10.02 -	8.87	8.89 -

Ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylparatoluidin, feines, weisses Pulver.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$		
Fe	11.11 pCt.	11.15	11.26 pCt.
H ₂ O	3.56 -	—	1.71 -

Ferricyanwasserstoffsäures Dimethylparatoluidin, gelbe Krystalle.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2]_4 \text{H}_6 \text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 5\text{H}_2\text{O}$		
Fe	10.66 pCt.	10.60	10.74 pCt.
H ₂ O	8.56 -	6.91	—

Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethylmetaphenylendiamin fällt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

	Berechnet für	Gefunden		
		I.	II.	III.
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}_2(\text{CH}_3)_4]_2 \text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{H}_2\text{O}$			
Fe	14.12 pCt.	14.06	14.16	14.06 pCt.

Die entsprechende Ferriverbindung wurde nicht erhalten.

Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethylparaphenylendiamin fällt in feinen, weissen Schüppchen aus.

	Berechnet für	Gefunden	
	$[\text{C}_6\text{H}_4, \text{N}_2(\text{CH}_3)_4]_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	I.	II.
Fe	14.73 pCt.	14.88	14.59 pCt.

Krystallwasser wurde nicht gefunden.

Im Allgemeinen sind die ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter löslich als die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, weshalb sie aus concentrirten Lösungen gefällt werden müssen.

Wie aus den Analysen hervorgeht, sind die Ferrosalze nach der schon von Fischer aufgestellten Formel saure, die Ferrisalze saure und neutrale Salze. Die Wasserbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden, in vielen Fällen war eine genaue Wasserbestimmung nicht möglich, da bei niedriger Temperatur das Wasser nicht vollständig fortging, bei etwas höheren schon Zersetzung eingetreten war. Es wurde zur Aufstellung der Formel deshalb immer das Mittel einer grösseren Zahl von Analysen in Rechnung gebracht. Die oben angeführten Daten für das Wasser sind direct gefundene Zahlen, die Mittelwerthe wurden als von geringer Bedeutung weggelassen.

462. M. Baswitz: Zur Kenntniss der Diastase.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. August.)

Auf Grund der in meiner vorjährigen Mittheilung (diese Berichte XI, 1443) veröffentlichten Versuche hatte ich schliessen zu können geglaubt, dass Kohlensäure die Verzuckerung scheinbar reiner, käuflicher Stärke durch Diastase in jedem Falle begünstige. Zahlreiche neuere Versuche mit verschiedenen, äusserlich gleichen Kartoffelstärkesorten des Handels angestellt, haben jedoch ergeben, dass diese sich ganz verschieden gegen Diastase und Kohlensäure verhalten. Während die einen bei der Einwirkung von Diastase unter Abschluss von Kohlensäure nur Spuren von Zucker ergaben, geht bei anderen die Verzuckerung durch Diastase gleich gut vor sich, ob man Kohlensäure zutreten lässt oder nicht, wieder andere zeigen eine zwischen diesen Extremen liegendes Verhalten. Es führte mich dies zu der Vermuthung, dass in den bei Kohlensäureabschluss durch Diastase invertirbaren Stärkesorten ein vielleicht von mangelhafter Reinigung herührender Körper enthalten sei, der die Kohlensäure in ihrer Wirkung vertrete. Diese Vermuthung wurde zunächst dadurch bestätigt, dass Rohstoffe der Stärkefabrikation: geriebene, verkleisterte Kartoffeln,

ebenso Roggenmehl durch Diastase ohne Kohlensäure verzuckert werden konnten. In den Kartoffeln und im Roggenmehl war hiernach der fragliche Körper vorhanden und es musste eine durch Malz ohne Kohlensäure nicht zu verzuckernde Stärke durch Hinzufügung von solchen Kartoffeln oder von Roggenmehl die Eigenschaft erlangen, auch ohne Kohlensäure durch Malz verzuckert zu werden.

Die folgenden Versuche bei 45° C., sonst im Allgemeinen ausgeführt, wie in meiner vorigen Mittheilung beschrieben, haben dies bestätigt.

a) 2.5 g Stärke mit 5 ccm Malzauszug bei Kohlensäureabschluss verzuckert ergaben nur Spuren von Zucker;

b) Ebenso bei Kohlensäuregegenwart wurden erhalten 0.912 g Maltose;

c) Ebenso bei Kohlensäureabschluss, aber unter Hinzufügung von 20 ccm eines kalt bereiteten, filtrirten Auszugs von 10 g Roggenmehl à 200 ccm wurden aus der Stärke gebildet: 0.678 g Zucker. Ein Kontroleversuch zeigte, dass der Roggenmehlauszug ohne Diastasezusatz nicht die mindeste Fermentwirkung ausübte. Derselbe Versuch mit gleichem Erfolg wurde mit Gerstenmehlauszug gemacht. Im Widerspruch mit der Annahme, dass in diesen Auszügen derselbe hypothetische, die Kohlensäure ersetzende Körper enthalten sei, wie in manchen Stärkesorten, steht scheinbar der Umstand, dass es mir nicht gelang, Stärke durch Auswaschen mit Wasser empfindlich gegen Kohlensäure zu machen. Man kann jedoch annehmen, dass der betreffende Körper beim Trocknen der Stärke in Wasser unlöslich wird, und zwar darum, weil, wie oben erwähnt, kalter Gerstenmehlauszug die Kohlensäure ersetzen kann, nicht aber der Auszug des Gerstenmalzes. Denn wäre dies der Fall, so müsste Malzauszug immer ohne Kohlensäure verzuckern. Hier müssen weitere Untersuchungen Belehrung schaffen.

Bei Versuchen, die mit je einer Sorte Mais-, Reis- und Weizenstärke unternommen wurden, gaben die beiden ersteren ohne Kohlensäure nur Spuren von Zucker, während die Weizenstärke auch ohne Kohlensäure durch Malzauszug verzuckert wurde.

Weitere Versuche wurden gemacht, um die Beeinflussung der Diastasewirkung durch Druck, Temperatur und Concentration zu erforschen. Sie sind sämmtlich im Kohlensäurestrom und bis auf wenige Ausnahmen mit solcher Stärke gemacht, die ohne Kohlensäure nicht verzuckert werden konnte. Die Annahme ist wohl berechtigt, dass die Verzuckerung der Stärke durch Diastase denselben Gesetzen folgt, gleichviel ob der Prozess mit oder ohne Eingriff der Kohlensäure sich vollziehe.

I. Druck.

Gelegentlich früherer Versuche hatte ich beobachtet, dass unter sonst gleichen Umständen weniger Zucker gebildet wurde, wenn die Kohlensäure durch die Flüssigkeiten hindurch ging, als wenn sie nur die Oberfläche derselben passirte. Ich hatte hiernach vermuthet, dass der erhöhte Druck es sei, der im ersteren Falle die Minderausbeute an Zucker verschulde. Diese Annahme ist indessen irrig, denn spezielle Versuche, bei 6 cm Quecksilber Ueberdruck der Kohlensäure ange stellt, liessen keinerlei Einwirkung dieses Druckes auf die Verzuckerung erkennen. Die Thatsache der Minderausbeute bei Durchleitung der Kohlensäure habe ich wiederholt bestätigt gefunden, ohne eine Erklärung derselben geben zu können ¹⁾.

II. Temperatur.

Dieselbe Menge Diastase bildet am meisten Zucker und dies in der kürzesten Zeit bei einem Temperaturoptimum, welches zwischen 55 und 45° C. in der Nähe von 50° liegt (Versuch IV und V). Geht man über dies Optimum hinaus, so erreicht die Zuckerbildung desto früher ihr Ende und es wird desto weniger Zucker gebildet, je mehr man sich von diesem Optimum entfernt (Versuch I). Es geht daraus hervor, dass das Ferment in demselben Maasse rascher zerstört wird. Ueber 60° C. wird überhaupt nur noch sehr wenig Zucker gebildet; die Fermentwirkung folgt hier anderen Gesetzen, denen, die O. Sullivan ²⁾ vor Kurzem auseinander gesetzt hat ³⁾. Es spricht dies alles für die Märcker'sche Ansicht, dass wir im Malzauszuge mehrere Fermente neben einander haben, von denen vielleicht das eine, die „Diastase im engeren Sinne“ oberhalb 50° zerstört wird, während die anderen höhere Temperaturen bestehen können.

Unterhalb des Optimums geht die Zuckerbildung langsamer als bei diesem vor sich, erreicht jedoch, wengleich auch später dasselbe Maximum (Versuch II). Es findet demnach hier keine Zerstörung des Ferments, nur eine Hemmung der Wirkung desselben statt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einiger, das Gesagte beweisender Versuche. Bei 21° (Versuch III) ist das Maximum nicht erreicht, eine Folge der für die niedrige Temperatur zu kurzen Versuchsdauer.

¹⁾ Dass hoher Druck die Verzuckerung begünstige, wird von Bachet und Savalle behauptet. Sie wenden bis 8 Atm. Druck und eine Temperatur von 60° zur Verzuckerung stärkehaltiger Körper unter Beihilfe von Kohlensäure an.

²⁾ Journ. of the Chem. Society, August 1876, p. 125.

³⁾ Vergl. auch Märcker, Zeitschrift für Spiritusindustrie 1877. Extra- nummer S. 14.

Bez. der Versuchsreihe	Versuchsdauer	Temperatur	Aus 2.5g Stärke gebildete Maltose	100 Th. Stärke- Trockensubstanz gaben Maltose	1 Theil Malz gab Maltose
	Minuten	° C.			
I	80	62.5	0.253 g	12.5 Th.	10.12 Th.
	-	50	0.584	27.8	23.4
	375	62.5	0.277	13.2	11.8
II	-	50	1.267	60.3	50.7
	120	50	0.866	41.2	34.6
	-	37.5	0.728	34.7	29.1
III	300	50	1.063	50.6	42.5
	-	37.5	1.088	51.8	43.5
	60	37.5	0.335	15.95	13.4
IV	-	21	0.149	7.1	5.9
	390	37.5	1.123	53.48	44.9
	-	21	0.636	30.3	25.4
V	60	55	0.413	20.5	16.5
	-	50	0.503	24.4	20.1
	-	45	0.410	19.9	16.4
V	300	55	0.782	37.9	31.3
	-	50	1.056	51.2	24.2
	-	45	1.063	51.6	42.5

III. Concentration.

Die Versuche über den Einfluss der Concentration mussten sich in ziemlich engen Grenzen bewegen, da zu grosser Ueberschuss an unverzuckerter Stärke in der resultirenden Flüssigkeit die Zuckerbestimmung äusserst erschwert, wo nicht unmöglich macht. Die erhaltenen Resultate können daher allgemeine Folgerungen nicht zulassen. Bei einseitiger Vermehrung der Stärke wuchs die absolute Menge des gebildeten Zuckers und die von einem Theil Malz, d. h. die vom einzelnen Fermentmolekül geleistete Arbeit. Es sank dagegen die Zahl des auf 100 Th. Stärke gebildeten Zuckers. Einseitige Vermehrung der Diastase erhöht gleichfalls die absolute Menge, ferner die des auf 100 Th. Stärke gebildeten Zuckers, scheint dagegen die Zahl der von 1 Th. Malz gebildeten Maltose herabzudrücken. Bemerkenswerth ist, dass die Menge des aus gleich viel Stärke gebildeten Zuckers nicht der Menge der wirkenden Diastase proportional lief, sich aber der Proportionalität näherte, wenn die Wirkungsdauer eine kurze war.

Zum Schluss sei eines Versuches erwähnt, welcher ergab, dass beim Darren des Malzes bei 56° ein Verlust an Diastase nicht eintritt ¹⁾.

Berlin, Laborat. d. Versuchsstat. d. Vereins deutsch. Spiritusfabr.

463. Albert R. Leeds: Ueber die Löslichkeit des Ozons in Wasser.

(Eingegangen am 21. August.)

Die Angaben, die wir über die Löslichkeit des Ozons in Wasser besitzen, sind von höchst widersprechendem Charakter. Schönbein lehrte, dass das Ozon unlöslich in Wasser sei, und sind seine hierüber gemachten Beobachtungen in die chemischen Lehrbücher übergegangen. Williamson ²⁾ stellte (1845) fest, dass elektrolytisches Ozon löslich ist, welches Resultat durch die Untersuchungen von Soret ³⁾ bestätigt wurde. Meissner ⁴⁾ und Houzeau ⁵⁾ fanden, dass durch Berührung mit Phosphor ozonisirte Luft und Sauerstoff dem Wasser die charakteristischen Reactionen des Ozons mittheilten. Marignac ⁶⁾ und Andrews ⁷⁾ hingegen sprechen sich für die Unlöslichkeit des letzteren aus. Andrews betont noch, dass Ozon nicht vom Wasser absorbirt wird, mag es auf welchem Wege es wolle dargestellt sein. Carius ⁸⁾ untersuchte schliesslich mit äusserster Sorgfalt die Frage nochmals und führt an, dass er nicht nur die Thatsache der Absorption des Ozons durch Wasser bewiesen, sondern sogar annäherungsweise der Löslichkeitscoefficienten für verschiedene Temperaturen bestimmt hat. Unglücklicherweise fand Carius, dass das Ozonwasser des Handels Ozon in Lösung enthielt, während C. Rammelsberg ⁹⁾ in jedem von ihm untersuchten Muster dieses Wassers eine reichliche Chlorreaction erhielt. Da die Kaliumjodidprobe, welche Carius und die früheren Beobachter benutzt hatten um zu erfahren, ob sich Ozon gelöst hatte oder nicht, ernste Bedenken erweckt, während das Schwarzwerden des Silbers, das ein entscheidender Beweis gewesen wäre, von Carius nur in wenigen Fällen

¹⁾ In Betreff der näheren Details der Versuche, sowie ihrer praktischen Consequenzen sei auf die demnächst in der Zeitschrift für Spiritusindustrie erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.

²⁾ Phil. Mag. XXVII, 372; Chem. Soc. Mem. II, 395; Ann. Chem. Pharm. 54, 127.

³⁾ Phil. Mag. XXV, 209.

⁴⁾ Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 603.

⁶⁾ Compt. rend. (1845) S. 808.

⁷⁾ Proc. Roy. Soc. VII, 476.

⁸⁾ Diese Berichte VI, 520.

⁹⁾ Ebendasselbst VI, 603.

beobachtet wurde, so war es nöthig, eine neue Reihe von Versuchen anzustellen. Ueberdies war es wichtig, neue Untersuchungsmethoden anzuwenden, und unter diesen musste die Oxydation von ganz in das zu ozonisirende Wasser eintauchendem Silber einen hervorragenden Platz einnehmen.

In der ersten Versuchsreihe wurde die neue, von mir am anderen Ort¹⁾ beschriebene Form von Phosphorozonisatoren angewendet.

Das erste Experiment wurde ausgeführt, um festzustellen, ob (a) eine Verschiedenheit in der Grösse der Oxydation von Bleiplatten, welche in Wasser tauchten, das theils mit Luft gesättigt, theils ozonisiert wurde, wahrzunehmen war, ob (b) Bleisulfid zu Sulfat ozonisiert und ob (c) Silber unter gleichen Umständen oxydirt würde. Die Eintrittsröhre des ersten Ozonisators wurde mit einer mit Natronkalk gefüllten U-Röhre verbunden, um die Kohlensäure abzuhalten, das Gewicht der gewöhnlich zum Tragen des Phosphorkuchens benutzten Bleischeibe vor dem Beginn des Versuches ermittelt, und das Gefäss, in das sie getaucht wurde, mit destillirtem Wasser gefüllt. Das Ausgangsrohr des ersten stand in Verbindung mit der Eintrittsröhre des zweiten Ozonisators, welcher mit Phosphor in der gewöhnlichen Weise beschickt war und zur Erzeugung des Ozons diente. Um die Oxyde des Phosphors, Ammoniumnitrat und Wasserstoffhyperoxyd aus der ozonisirten Luft zu entfernen, wurde er mit einer mit feuchter Baumwolle vollgestopften, langen Glasröhre verbunden, welche den Zweck der Reinigung besser als eine gewöhnliche Waschflasche erfüllte. Diese Vorrichtung stand wieder mit dem dritten Ozonisator in Verbindung. Die erste Glocke enthielt ein Stück in das Wasser des Glases eintauchendes Silberblech, die zweite eine mit Bleiweiss überzogene und darauf durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff geschwärzte, und die dritte einfach eine gewogene Bleischeibe. Die beiden Scheiben waren wie gebräuchlich unterstützt und befanden sich parallel zur Oberfläche des destillirten Wassers etwa 1 cm tief unter derselben.

Es wurde nun durch den Apparat $7\frac{1}{2}$ Tag lang Luft gesaugt, während welcher Zeit 1800 l mit einem Gehalt von 2.5 g Ozon übergingen. Am Ende des Versuchs hatten sich in den beiden, die Bleiplatten enthaltenden Flaschen dichte, weisse Niederschläge gebildet, welche von krystallinischem Ansehen waren und aus Bleihydroxyd bestanden. Die in der Glocke, durch welche Luft gesogen wurde, befindliche Platte wog 265.5 g; das Gewicht des gebildeten Bleihydroxyds betrug 0.5 g. Die Bleischeibe aus der dritten Glocke wog ursprünglich 375.75 g und das entstandene Hydroxyd 0.8802 g, also

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1879; Journ. Chem. Soc. I, 10.

nahezu doppelt so viel als in dem Falle, in dem das Wasser nur in Berührung mit Luft gewesen war.

(b) Das Bleisulfid war vollkommen gebleicht.

(c) Das Silberblech war über dem Flüssigkeitsspiegel, wo es also in directer Berührung mit der ozonisirten Luft war, geschwärzt, darunter aber nicht.

Zweiter Versuch. Es war nun höchst wahrscheinlich, dass sich Ozon gelöst hatte, da man sonst die zunehmende Bildung von Bleihydroxyd und das Bleichen des Bleisulfides schwer erklären konnte. Da aber hingegen auch negative Resultate in Bezug auf die Schwärzung des Silberbleches erhalten wurden, so wurde der Versuch, wenn auch in etwas anderer Form, wiederholt.

Einer der Phosphorozonisatoren wurde mit dem Ausgangsrohr eines elektrischen Ozonerzeugers verbunden, und in die erste Glocke eine flache Schale gebracht, welche frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Bleisulfid suspendirt enthielt, und zwar so, dass sich dasselbe 1 cm unter der Oberfläche des Wassers befand. In die zweite Glocke brachte ich ein Stück Silberfolie, dessen untere Hälfte in schräger Richtung eintauchte, und liess einen langsamen Strom von mit Ozon beladener Luft, die im Liter 24 mg desselben enthielt, den Ozonisorator $3\frac{1}{2}$ Stunden lang durchstreichen. Hierdurch wurde das Bleisulfid nicht besonders verändert, während das Silberplättchen über der Flüssigkeit sich schwärzte und tief eingefressen wurde. Unter der Oberfläche fanden sich Oxydflocken, nach deren Entfernung sich auf dem Silber Flecke zeigten, welche sich nicht abreiben oder abwaschen liessen.

Dritter Versuch. Derselbe wurde unternommen, weil es bisher nicht gelungen war, die Oxydation von Bleisulfid und Silber in ein und derselben Zeit zu Stande zu bringen. Fünf Papierfilter von 12 cm Durchmesser wurden mit einer Lösung von Bleiacetat gesättigt, mit Schwefelwasserstoff geschwärzt und getrocknet. Sie wurden darauf an einander und auf den Boden einer flachen Krystallisationsschale mit einigen Tropfen Paraffin befestigt und so viel Wasser in das Gefäss gegossen, dass sie von einer 1 cm hohen Schicht bedeckt waren. Die Schale wurde darauf vorsichtig und ohne etwas zu verändern, auf die bleiernen Träger der Glocke gesetzt, so dass sie sich im Wasser des Gefässes befand. Ein Silberblech von 15 cm Durchmesser wurde in ähnlicher Weise in einer zweiten Glocke untergebracht. Dasselbe wurde mit Gyps und Alkohol polirt, mit Kalilauge, dann mit Alkohol abgewaschen und schliesslich vollständig 1 cm tief eingetaucht ohne es mit der Hand zu berühren. Hierauf wurden 30 l ozonisirter Sauerstoff, der im ganzen 0.72 g Ozon enthielt, im oft unterbrochenen Strome in einem Zeitraum vom 48 Stunden durch den Apparat geleitet. Kurz nach dem Beginn des Versuches zeigte sich

auf der Oberfläche der Schale, die das Bleipapier enthielt, ein Häutchen, welches stärker wurde und gegen das Ende der Operation hohen Glanz und eine dunkelbraune Farbe annahm. Unter dem Mikroskop waren keine Spuren von krystallinischer Structur bemerkbar, und liessen die Blättchen das Licht mit schöner, brauner Farbe durchfallen. Sie lösten sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung und schienen wasserfreies Bleihyperoxyd zu sein. Die Lösung gab mit Lackmuspapier stark saure Reaction und mit Bariumchlorid einen Niederschlag, woraus man die Anwesenheit einer erheblichen Menge freier Schwefelsäure erkennen konnte. Mit anderen Worten, das Bleisulfid war oxydirt worden, nicht wie man annehmen sollte zu Bleisulfat, sondern zu Bleihyperoxyd und freier Schwefelsäure.

Das Silber war nach Ablauf von 24 Stunden nicht merklich angegriffen, dann begannen aber matte Streifen zu erscheinen, deren Menge zunahm und welche nach Verlauf von 48 Stunden etwa ein Zwanzigstel der Oberfläche des Bleches bedeckten. Diese Häutchen lösten sich los, schwammen auf dem Wasser und besaßen eine dunkelgraue Farbe. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte sich die ursprünglich spiegelblanke Platte gleichmässig zerfressen.

Ich glaube, dass diese Resultate über den viel bestrittenen Punkt, ob Ozon in Wasser löslich ist oder nicht, entscheiden. Ferner scheint aus den ausgeführten Oxydationen hervorzugehen, dass es gerade in Lösung das Maximum von oxydirender Kraft behält.

Stevens Institute of Technology, Hoboken. U. S.

464. Albert R. Leeds: Ueber die Reduction der Kohlensäure durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 21. August.)

In Verfolg gewisser Untersuchungen musste ich mich überzeugen, dass Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlensäure nicht einwirke; jedoch wichen die gewonnenen Ergebnisse von dieser Voraussetzung sehr erheblich ab. Die Versuche wurden wie im Folgenden beschrieben angestellt.

I. Die drei Bleischeiben des Phosphorzonisators wurden mit Kuchen von frischem Phosphor bedeckt und unter den Wasserspiegel der Gefässe gebracht. Nachdem die Luft durch einen lang andauernden Kohlensäurestrom vollkommen verdrängt war, wurden die Phosphorkuchen in die Höhe gehoben, um sie in Berührung mit dem Gase zu bringen. Beim Austreten strömte das letztere durch eine mit Kaliumjodidlösung beschickte Waschflasche und darauf durch eine Peligot'sche Röhre, welche mit Palladiumchlorürlösung getränkte Papierstreifen enthielt. Nach fünf Stunden war die Jodidlösung noch unan-

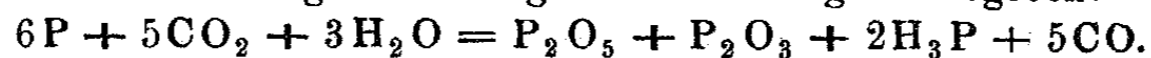
gegriffen, während das Palladiumpapier geschwärzt war, und sich unten in der U-Röhre ein ansehnlicher Niederschlag angesammelt hatte. Neu eingebrachte Papierstreifen wurden in Verlauf von fünfzehn Minuten wieder schwarz. Liess man die Phosphorkuchen über Nacht (während 16 Stunden) mit dem Gase in Berührung und saugte dasselbe dann unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln durch eine Lösung von Palladiumchlorür, so zeigte die letztere eine Gewichtszunahme von 40 mg.

II. Zwei Flaschen mit weitem Halse, deren jede mehrere theilweise von Wasser bedeckte Phosphorstücke enthielt, wurden unter sorgfältiger Ausschliessung jeder Spur Luft mit Kohlensäure gefüllt. Nachdem beide fest verschlossen waren, wurde die eine in das Dunkle, die andere in das directe Sonnenlicht gebracht und 24 Stunden sich selbst überlassen. Wie im vorhergehenden Versuche zeigten sich in beiden Flaschen dichte Dämpfe, welche in der dem Sonnenlicht ausgesetzten noch mit dem gelbrothen Sublimat des Phosphors vermischt waren. Beim Untersuchen ihres Inhalts ergab sich in beiden Fällen sofort eine intensive Kohlenoxydreaction.

III. Zum Schluss wurde noch eine quantitative Bestimmung der Menge des gebildeten Kohlenoxyds in folgender Weise ausgeführt. Ein Kolben von fünf Liter Inhalt wurde ganz mit Wasser gefüllt, die Luft in den Entwicklungsgefässen und in den verschiedenen Waschflaschen u. s. w. durch einen lang andauernden Kohlensäurestrom verdrängt, und der Kolben zuletzt mit dem Gase gefüllt, nachdem die letzten Spuren von etwa noch vorhandenem Sauerstoff durch Zwischenlegen einer mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschflasche entfernt waren. Nachdem das Gas mit dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen Phosphor und Wasser vier Tage lang in Berührung geblieben war, wurde es zuerst durch ein langes, nasses Baumwollfilter, dann durch eine Kaliumjodidlösung und darauf durch drei U-Röhren geleitet, welche bezüglich mit Calciumchlorid, Kupferchlorür und wieder Calciumchlorid gefüllt waren, letztere Röhre war aus Vorsicht hinzugefügt. Die Jodlösung blieb unverändert, woraus man sieht, dass keine Spur von Ozon entstanden war, während die Lösung von Kupferchlorür 0.15 g Kohlenoxyd absorbirt hatte.

Bildung von Phosphorwasserstoffgas im Laufe dieser Reduction. Von kaum geringerem Interesse und neu ist das Entstehen von Phosphorwasserstoff beim Reduciren von Kohlensäure. Diese Thatsache machte sich auffallend beim Oeffnen der oben (Versuch II.) erwähnten, der Sonne ausgesetzten Flasche durch den starken und charakteristischen Geruch bemerklich. Beim Eintauchen eines mit Silbernitrat imprägnirten Papierstreifens in das Gas bildete sich sofort ein dichter Niederschlag von Silber, welche Reduction des Silbersalzes nicht eintrat, als das Papier in eine Kohlenoxydatmosphäre

gebracht wurde. Die in diesen Fällen vor sich gehende Reaction kann man wohl ziemlich genau in folgender Gleichung wiedergeben:



Stevens Institute of Technology, Hoboken, U. S.,

465. Albert R. Leeds: Ueber die Oxydation von Kohlenoxyd durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 21. August.)

Nachdem ich durch einige vorläufige Versuche bewiesen hatte, dass Kohlenoxyd durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure verwandelt wird, stellte ich, um die Menge der dabei entstehenden Säure kennen zu lernen, folgenden Versuch an. Eine fünf Liter fassende Flasche, welche fünf Stückchen Phosphor enthielt, wurde mit gleichen Volumen Luft und Kohlenoxyd gefüllt. Bei seiner Darstellung wurde das letztere mit Wasser, Kalilauge und Barytwasser gewaschen und beim Umfüllen in das betreffende Gefäss wieder in ähnlicher Weise, indem eine noch schliesslich vorgelegte U-Röhre mit Barytwasser, welches vollkommen klar blieb, die Abwesenheit der Kohlensäure bestätigte. Nach Verlauf von 18 Stunden wurden die Gase zunächst durch ein nasses Baumwollenfilter, dann durch eine Kaliumjodidlösung und zuletzt durch zwei mit Barytwasser gefüllte Gefässe geleitet. Die schwache Färbung, die die Kaliumjodidlösung mit Stärkewasser gab, entsprach einem Gehalt von 0.04 mg Ozon in dem ganzen übergetriebenen Gasvolumen. Das letzte Barytwasser blieb klar, das erste hatte 14 mg Kohlensäure absorbiert. Dieselbe wurde durch Zersetzen des Barytsalzes und Wägen des entwickelten Kohlensäuregases bestimmt, da die Befürchtung nahe lag, dass Spuren der Oxyde des Phosphors durch die Reiniger gegangen wären und sich mit dem Baryt verbunden hätten.

Versuche, die angestellt wurden, um zu erfahren, ob reines Kohlenoxyd bei der Einwirkung von feuchtem Phosphor während langer Zeit und in einigen Fällen unter Zuhilfenahme der Einwirkung des Sonnenlichtes zu niedrigeren Oxydationsstufen reducirt oder völlig zersetzt wird, gaben nur negative Resultate.

Stevens Institut of Technology, Hoboken U. S.

466. Thomas Carnelley: Notiz über die Dampfdichte des Zinnchlorürs.

(Eingegangen am 22. August.)

Die unlängst von den HH. Victor und Carl Meyer (diese Berichte XII, 1195) in Bezug auf die Dampfdichte des Zinnchlorürs erhaltenen Resultate stellen nicht endgültig die Molekularformel des letzteren fest, da die Dampfdichtebestimmungen, welche mit der Formel

Sn_2Cl_4 übereinstimmen, bei Temperaturen, die dem Siedepunkte zu nahe liegen (619 und 697° C.), angestellt wurden. Der Siedepunkt des Zinnchlorürs wurde von Carleton Williams und mir bei 617 bis 628° C. gefunden (Journ. Chem. Soc. 1879, 563). Dies ist wahrscheinlich der wahre Grund der niedrigeren Zahlen (gefunden = 7.47 und 6.88; berechnet für $\text{SnCl}_2 = 6.53$), welche Rieth (diese Berichte III, 668) erhalten hat und nicht die Anwendung einer Temperatur, bei welcher Zersetzung statthatte.

The Owens College, Manchester.

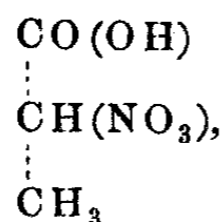
467. Louis Henry: Ueber die freiwillige Oxydation der Nitromilchsäure, $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{NO}_3) \cdots \text{COOH}$.

(Eingegangen am 15. August.)

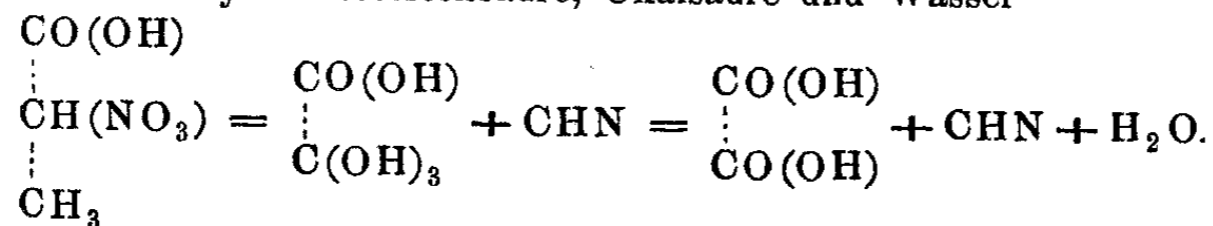
Man hat seit langer Zeit und zu unterschiedlichen Malen sowohl in der fetten wie auch in der aromatischen Reihe die Bildung der Cyanwasserstoffsäure als zu den durch die Salpetersäure bewirkten Oxydationen gehörig bezeichnet.

Ich habe kürzlich einen neuen Fall dieser Art gefunden, der wegen seiner Klarheit besonderes Interesse verdient.

Es handelt sich um die freiwillige Oxydation, welche die Nitromilchsäure,



die ich früher kennen gelehrt habe, erfährt. Wird dieselbe unter gewöhnlichen Umständen sich selbst überlassen, so spaltet sie sich gänzlich in Cyanwasserstoffsäure, Oxalsäure und Wasser



Es zeigen sich alsbald auf dem Grunde der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure, und die Gegenwart der Blausäure macht sich schon durch ihren Geruch bemerkbar. Man kann die letztere leicht erhalten, wenn man durch die in lauem Wasser schwach erwärmte Nitromilchsäure einen Luftstrom leitet, den man darauf durch Kalilauge streichen lässt, welche dann reichlich Kaliumcyanid enthält. Diese interessante Reaction kann als Vorlesungsversuch dienen. —

Die Oxydation der Nitromilchsäure geht sehr schnell vor sich. Eine Quantität dieses Körpers, welche in der Mitte des Juni für Vorlesungszwecke dargestellt worden war, und welche ich etwa einen

Monat darauf untersuchte, war schon stark mit Blausäure beladen. Die Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und scheint durch das Licht begünstigt zu werden; ob die Wärme sie beschleunigt, habe ich nicht festgestellt.

Zwei Bemerkungen. Die Salpetersäure ist ein endothermischer Körper, und erklärt diese Eigenschaft genügend die Kraft ihrer oxydierenden Wirkung; es ist aber auch möglich, dass die Nachbarschaft der Carboxylgruppe ---COOH in der Nitromilchsäure die Umwandlung des Restes ---CH_3 in ---C(OH)_3 oder $\text{---CO(OH) + H}_2\text{O}$ begünstigt.

Das Entstehen der Cyanwasserstoffsäure unter diesen Bedingungen scheint ausserdem durch das Vorhandensein einer CH-Gruppe in den organischen Verbindungen bedingt zu sein, für welche Thatsache man zahlreiche Beispiele anführen kann. Das eben beschriebene ist besonders treffend. Ich habe mir vorgenommen von diesem Gesichtspunkte aus andere Nitrokörper und besonders die Verbindung $\text{CH}_3\text{---CH(NO}_3\text{)---CH}_3$ zu untersuchen.

Ich werde eine andere und nicht minder interessante Bildungsweise der Oxalsäure in der folgenden Abhandlung erwähnen.

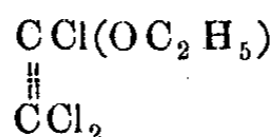
Löwen, 10. August 1879.

468. Louis Henry: Ueber die Addition von freiem Sauerstoff zu ungesättigten Verbindungen.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Addition von freiem Sauerstoff zu verschiedenen Haloidderivaten des Aethylens, welche zuerst von E. Demole¹⁾ beschrieben und später von demselben und H. Dürr studirt worden ist, ist eine der bemerkenswerthesten Thatsachen. Im Laufe meiner Untersuchungen über die ungesättigten Verbindungen war ich in der Lage, eine von verschiedenen Gesichtspunkten interessante Reaction dieser Art kennen zu lernen, welche im Folgenden beschrieben ist.

Aus dem Tetrachloräther, $(\text{CCl}_3\text{---CHCl)---O---(C}_2\text{H}_5)$, der durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloralalkoholat entsteht und den ich früher kennen gelehrt habe²⁾, hat man durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge³⁾ ein Aethylenderivat von der Formel



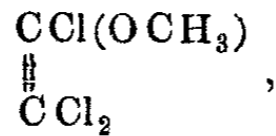
erhalten, welches eine bei 152° siedende Flüssigkeit darstellt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 315.

²⁾ Diese Berichte IV, 101 u. 435.

³⁾ Diese Berichte XI, 445 u. 750; V, 1054.

Zu einem jetzt nicht näher zu bezeichnenden Zweck kam ich dazu, mir eine gewisse Menge dieses Körpers sowie des entsprechenden Methylderivates,



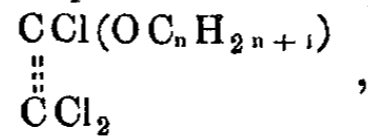
darzustellen.

Lässt man diese Verbindungen an der Luft stehen, so bemerkt man, dass sie alsbald anfangen Salzsäuredämpfe auszustossen und feucht zu werden. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit verschwunden, und es hat sich an deren Stelle eine krystallinische Masse gebildet, die leicht als reine Oxalsäure erkannt wurde. Diese Umwandlung findet ungemein schnell statt, sobald die Flüssigkeit der Luft eine möglichst grosse Oberfläche darbietet.

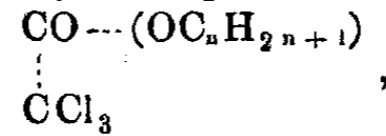
Ich habe festgestellt, dass reiner und trockener Sauerstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur mit diesen Oxyalkoholderivaten des perchlorirten Aethylens vereinigt, welche Sauerstoffabsorption mit bemerkenswerther Wärmeentwicklung verbunden ist.

In Folge dieser Oxydation ändert sich das ursprüngliche Verhalten des Chloräthylens vollkommen. Es bildet nun eine Flüssigkeit von starkem, an den der Säurechloride erinnernden Geruch, welche an der Luft raucht, und sich mit Wasser sowohl als in Berührung mit feuchter Luft unter Entbindung von Salzsäure in Oxalsäure verwandelt.

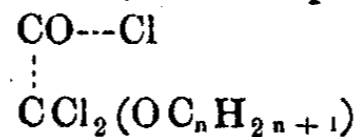
Besitzt der Ausgangskörper die Formel



so könnte das erhaltene Oxydationsprodukt



ein Aether der Trichloressigsäure sein; jedoch stützt die eben gegebene Beschreibung des Körpers nicht diese Voraussetzung. Seine Eigenschaften und die Analogie der Reaction mit der von Hrn. Demole erwähnten zwingen mich, den Körper als



aufzufassen.

Man hat also ein Dichlorderivat, welches sich von dem früher von mir beschriebenen Oxalovinylchlorür ¹⁾ ableitet, und kann ohne Mühe verstehen, dass ein solcher Körper ungemein leicht zersetzlich sein und in Berührung mit feuchter Luft sofort in Oxalsäure übergehen muss.

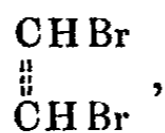
¹⁾ Diese Berichte IV, 598.

Ich behalte mir vor, in eingehenderer Weise auf diese neuen Oxalsäurederivate in einer besonderen Arbeit zurückzukommen, sobald es mir gelungen sein wird, sie im Zustande der Reinheit darzustellen und sie von den sie begleitenden, auch sehr veränderlichen Körpern zu trennen und hoffe, dass sie für die Synthese von fruchtbringendem Nutzen sein werden.

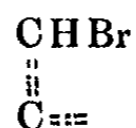
Nach den Versuchen der HH. Demole und Dürr wird Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 , vom Sauerstoff nicht angegriffen, was um so merkwürdiger ist, als die Oxyalkoholderivate dieses Körpers wie $C_2Cl_3(OCH_3)$ und $C_2Cl_3(OC_2H_5)$ eine so starke Neigung, sich mit diesem Element zu vereinigen, an den Tag legen.

Bevor ich schliesse, möchte ich noch einen Augenblick bei der Theorie dieser Reactionen verweilen.

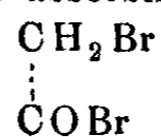
Ich werde besonders das Dibromäthylen,



wie es Hr. Demole gethan hat, in Betracht ziehen. Hr. Demole behält für die Verbindungen, die er untersucht hat, die ihnen gewöhnlich zuertheilten Formeln bei. Nach ihm sind die Sauerstoffaufnahme und die Polymerisation zwei zusammenhängende Erscheinungen. Er nimmt an, dass vorübergehend zu derselben Zeit wie die Bromwasserstoffsäure eine nicht gesättigte Verbindung



entsteht, die Lücken besitzt, und von der ein Theil gleichzeitig Sauerstoff und Bromwasserstoffsäure absorbirt um den Körper



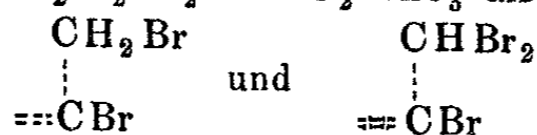
zu bilden, während ein anderer Theil unter gleichzeitiger Bromwasserstoffaufnahme sich mit sich selbst verbindet: daher die Polymerisation. Was die Beziehung der Menge des polymerisirten zu der des oxydirten Produktes anlangt, so hängt dieselbe von gewissen physikalischen, vom Verfasser angegebenen Umständen ab.

Bevor ich weitergehe will ich noch bemerken, dass ich bei der oben beschriebenen Erscheinung keine Bildung eines Polymeren bemerkt habe.

Fittig¹⁾ hat sich einige Zeit später mit diesen bemerkenswerthen Reactionen beschäftigt, und lässt die Theorie des Hrn. Demole nicht gelten. Nach seiner Ansicht sind die oxydirten Aethylenver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 176.

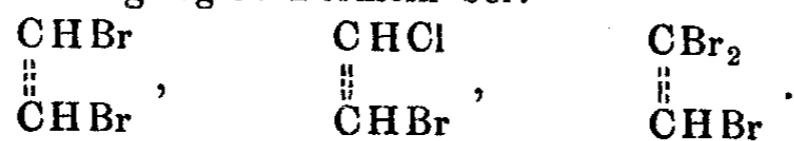
bindungen desselben wirklich Körper mit Lücken und freien Affinitäten. So fasst er $C_2H_2Br_2$ und C_2HBr_3 als bezüglich



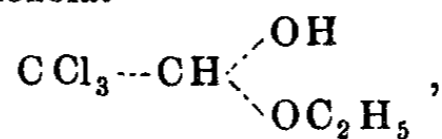
auf, und nimmt an, dass der hinzutretende Sauerstoff einfach in diese Lücken eintritt. Man sieht also, dass er wieder auf die Lückentheorie zurückkommt.

Obgleich ich die Auseinandersetzungen der HH. Demole und Fittig als sehr geistreich anerkenne, kann ich mich mit denselben nicht einverstanden erklären. Ich finde in den bis jetzt bekannten Oxydationsvorgängen der Haloidderivate des Aethylens keinen genügenden Grund, zu ihren Gunsten auf die Theorie der multiplen Bindungen zu verzichten. Da Kohlenoxyd, Stickoxyd u. s. w. bestehen, halte ich wahre Kohlenstoffverbindungen mit Lücken wohl für existenzfähig. Jedoch will ich mich hier nicht über den relativen Werth der Theorie der Lücken und der multiplen Bindungen verbreiten und komme zu meinem Gegenstand zurück.

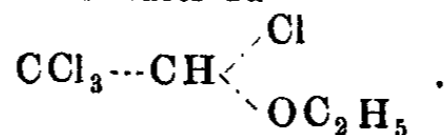
Ich behalte also für die von Hrn. Demole beschriebenen, oxydirten Chlor-, Brom- und Chlorobromverbindungen des Aethylens die ihnen gewöhnlich beigelegten Formeln bei:



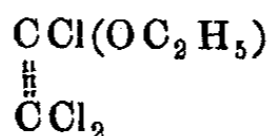
Ist das Chloralalkoholat



so kommt dem durch Phosphorpentachlorid daraus entstandenen Tetrachloräther sicher folgende Formel zu

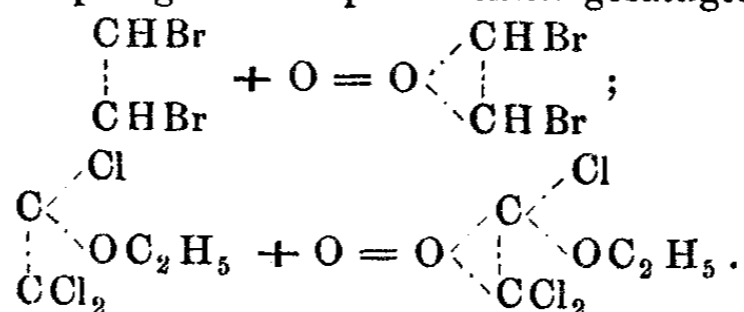


Das daraus unter der Einwirkung von alkoholischem Kali sich bildende Aethylenderivat schreibe ich dann



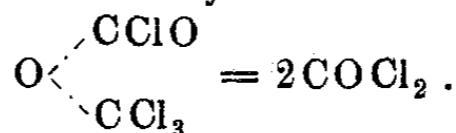
Ich lasse die Frage der doppelten Bindung bei Seite; wichtig ist, dass ich annehme, dass während der Bildung dieses Körpers Salzsäure auf Kosten der beiden benachbarten, schon gebundenen Kohlenstoffketten entweicht. Es ist ebenso in den meisten Fällen, wo durch den Austritt von H_2 , HX oder XX' sich sogenannte ungesättigte Verbindungen bilden, und ist dies einer der allgemeinen Grundsätze der Constitution dieser Art von Verbindungen. Ich nehme an, dass freier Sauerstoff auf dieselben wie auf Halogenhydracide und

andere Halogenverbindungen einwirkt, indem er sich immer auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome wirft und sie verbindet. Hierdurch wird der ursprüngliche Körper in einen gesättigten verwandelt:

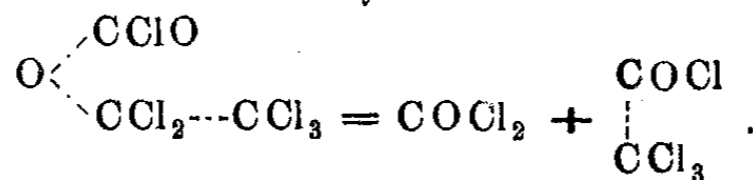


Aber diese Sauerstoffadditionsprodukte haben nur eine vorübergehende Existenz, und der Sauerstoff geht durch Atomumlagerung auf ein einziges Kohlenstoffatom über, indem sich die Gruppe ---COCl bezüglich ---COBr, ein Oxychlorid oder -bromid bildet. In Wirklichkeit bestätigt die Erfahrung diese wichtige Thatsache, dass sich der Sauerstoff leicht umlagert, um sich an ein einzelnes Kohlenstoffatom zu binden, wenn er mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, welche vorher selbst mit Halogenkörpern in Bindung waren. In Folge dieser Atomverschiebung bilden sich neue Körper, besonders Oxychloride u. s. w. Ich will hier an die bereits vor etwa vierzig Jahren von verschiedenen französischen Chemikern Malaguti, Cahours, Leblanc, Regnault, Cloez u. s. w. über die perchlorirten Aether festgestellten, bemerkenswerthen Thatsachen erinnern. Alle diese Körper spalten sich beim geringeren oder stärkeren Erhitzen in mehrere Moleküle, von denen mindestens eines ein Oxychlorid, COCl, ist, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich wird.

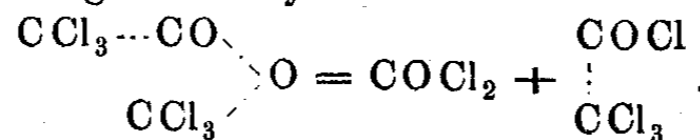
- 1) Perchlorameisensäuremethyläther.



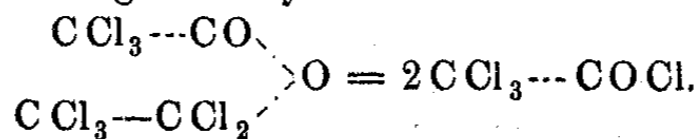
- 2) Perchlorameisensäureäthyläther.



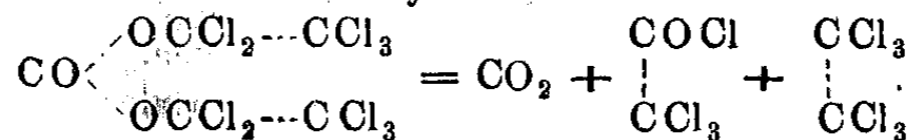
- 3) Perchloroessigsäuremethyläther.



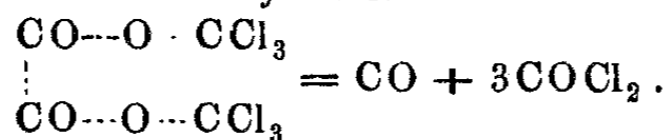
- 4) Perchloroessigsäureäthyläther.



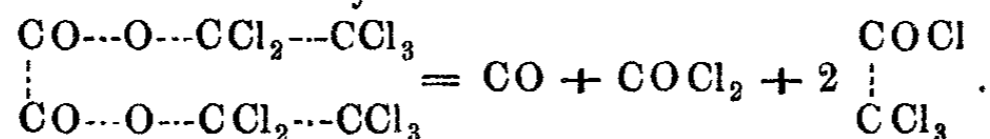
- 5) Perchlorkohlensäureäthyläther.



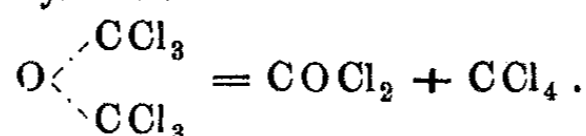
6) Perchloroxalsäuremethyläther.



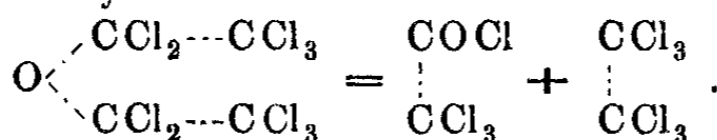
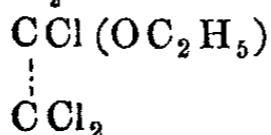
7) Perchloroxalsäureäthyläther.



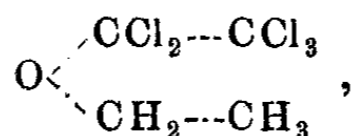
8) Perchlormethyläther.



9) Perchloräthyläther.

Beim Hinzufügen von Cl_2 zu dem Körper

erhält man einen Perchloräther von der Formel



der nach J. Busch¹⁾ bei 190—210° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es ist wahrscheinlich, dass sich der Dampf dieses Körpers beim Erhitzen in $\text{CCl}_3 \cdots \text{COCl}$ und Aethylchlorid zersetzt.

Ich muss hier bemerken, dass, während diese Körper sich spalten, ein so hoch chlorirter Körper wie das Hexachloraceton,



bei dem jedoch der Sauerstoff an nur einem Kohlenstoffatom haftet, unzersetzt destillirt²⁾.

Das Entstehen von Verbindungen, welche die Eigenschaften der Oxychloride und -bromide, COCl und COBr , zeigen, bei der directen Sauerstoffanlagerung gewisser Halogenderivate des Aethylens und das der analogen Produkte der Einwirkung der Wärme auf die perchlorirten Aether, sind meiner Ansicht nach Erscheinungen derselben Art, obgleich sie bei so verschiedenen Thermometergraden verlaufen; in dem einen wie in dem anderen Falle findet ein Atomwechsel des Sauerstoffs statt, und man begreift wohl, dass dieser leichter in einem unitären Körper, in dem der Sauerstoff mit zwei schon gebundenen Kohlenstoffatomen verbunden ist, vor sich geht, als in einem secundären, in dem der Sauerstoff an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftet.

¹⁾ Diese Berichte XI, 445.

²⁾ Plantamour, Ann. Chem. Pharm. 31, 326.

Die Chemie bietet eine grosse Anzahl Beispiele von Erscheinungen derselben Gattung, die sich auch bei sehr verschiedenen Temperaturen abspielen, dar; so erwähne ich namentlich die Entwässerung, die gewisse organische wie anorganische Hydroxyle erleiden.

Aus welchem Grunde nun wirft sich der Sauerstoff in den organischen Verbindungen, die viel Halogene enthalten, mit Vorliebe auf ein einziges Kohlenstoffatom? Ich muss bekennen, es nicht zu wissen und mich vor der Hand damit begnügen, die Thatsache festzustellen.

Zum Schluss gestehe ich, dass ich in diesen neuen und bemerkenswerthen Fällen gegenwärtig nichts dargeboten finde, was meiner Ansicht nach für ein Verändern der Anschauung über die allgemeine Constitution der nicht gesättigten Haloidderivate sprechen könnte.

Ich gehe in der nächsten Notiz zu einer anderen chemischen Erscheinung über, welche sich jedoch im Grunde an die eben besprochenen anreihet.

Löwen, 10. August 1879.

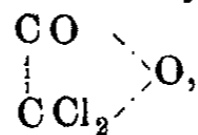
469. Louis Henry: Ueber die trockene Destillation des trichlor-essigsäuren Natriums.

(Eingegangen am 15. August.)

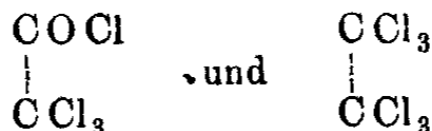
Es ist bekannt, wie glatt sich beim trockenen Erhitzen das monochloressigsäure Natrium in Glycolid und Natriumchlorid spaltet, und kann man diesen Vorgang als die Einwirkung eines Haloidäthers auf das Salz einer organischen Säure auffassen.

Ich habe mir vorgenommen, das Verhalten der di- und trichlor-essigsäuren Salze bei Einwirkung der Wärme zu untersuchen, und habe mit den letzteren angefangen.

Wenn die Reaction wie beim Monochloracetat verlief, so konnte ich hoffen, ein gechlortes Oxalsäureanhydrid,



ein neues Oxychlorid des Radicals $(\text{C} \text{---} \text{C})^{\text{VI}}$, welches sich an die Seite von



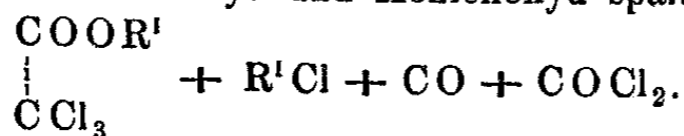
stellt, zu erhalten.

Dies ist mir jedoch nicht gelungen, und die in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Erörterungen erklären diesen Misserfolg. Nichtsdestoweniger bietet die trockene Destillation des Trichloracetates interessante Erscheinungen dar.

Alles was wir bis jetzt hierüber wissen, findet sich in einer summarischen Mittheilung von H. Kolbe¹⁾, welche bereits vor etwa vierzig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 49, 341.

Jahren erschien und nach welcher sich diese Salze beim Erhitzen in Metallchlorid, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd spalten:



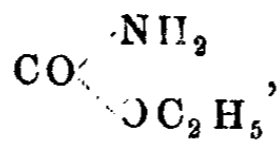
Diese Angabe ist richtig, aber sie stellt nur einen Theil der beobachteten Erscheinungen dar.

Ich stellte den Versuch mit dem trichloressigsuren Natrium an, welches ich durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf in Alkohol gelöstes Natriumäthylat erhielt. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme im Trockenkasten wurde das Salz trocken und vollkommen rein erhalten. Es ist sehr hygroskopisch.

Erhitzt man dieses Salz, so bemerkt man ein starkes Aufbrausen der zurückbleibenden Masse des Natriumchlorids und es entweichen zugleich Dämpfe, die sich zu einer Flüssigkeit verdichten. Diese Zersetzung ist sehr heftig; bei einem im Oelbade angestellten Versuche habe ich festgestellt, dass sie beginnt, sobald das in das Oel tauchende Thermometer auf 170 bis 180° gestiegen ist. Man kann bei einer Zersetzung dieser Art nur kleine Mengen Substanz auf einmal in Arbeit nehmen, wenn man die entwickelten Dämpfe condensiren will. Zur Ausführung benutzte ich gläserne Reagenzröhren von etwa 15 cm Länge, die man nach dem Einbringen des Salzes, vom geschlossenen Ende anfangend, erhitzt. Letzteren Umstand werde ich später noch erwähnen. Die Dämpfe werden dann in einer in der Kältemischung befindlichen Kühlschlange verdichtet. Bei dem letzten grossen von mir ausgeführten Versuch verbrauchte ich 140 g trichloressigsures Natrium, wobei ich etwa dreissig einzelne Operationen vornahm.

Der Rückstand besteht aus Natriumchlorid von grauer Farbe, welches kaum geringe Spuren von Carbonat einschliesst.

Die sich in Menge entwickelnden Gase sind von erstickendem Geruch und bestehen aus einer Mischung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgengas, COCl_2 . Um die Gegenwart des letzteren genau festzustellen, habe ich es durch Einleiten in Alkohol in Chlorkohlensäureäther übergeführt und diesen selbst in das so charakteristische Urethan,



verwandelt.

Ausserdem erhielt ich etwa 50 g einer gelblichen Flüssigkeit, welche, schwerer als Wasser, in diesem zu Boden sinkt, an der Luft raucht und einen sehr starken Geruch besitzt. Sie stellt das Hauptprodukt der Reaction dar und wurde weiter untersucht.

Ich stellte zuerst fest, dass sie bei der Einwirkung von Wasser

sich fast ganz unter erheblicher Wärmeentwicklung in Trichloressigsäure umwandelt.

Der Destillation unterworfen, beginnt das Produkt bei etwa 100° zu sieden, und das Thermometer steigt allmählig auf 210° . Durch einige Fractionirungen gelingt es, etwa die Hälfte des Volumens an Trichloracetylchlorid, $\text{COCl} \text{---} \text{CCl}_3$, zu gewinnen, welches sich leicht bildet, der Rest besteht aus Trichloressigsäure und ihrem Anhydrid. Die über 180° siedenden Antheile setzen Krystalle von $\text{CCl}_3 \text{---} \text{COOH}$ ab.

Als Nebenprodukte habe ich noch isolirt:

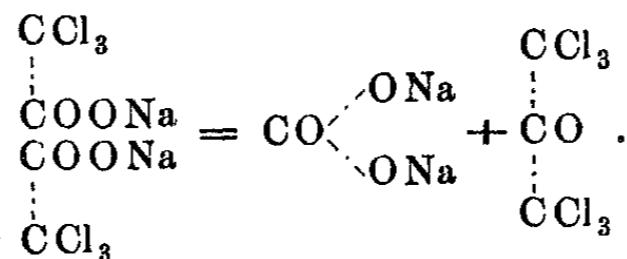
1) Eine sehr geringe Menge von C_2Cl_6 , welche ausfällt, wenn man das von 160 bis 190° Uebergehende mit Wasser zersetzt; zugleich entwickelt sich ein wenig Gas, das ich als Kohlenoxyd erkannte.

2) Wenig einer unlöslichen Flüssigkeit, welche, dichter als Wasser, den Rückstand von der Umwandlung des Reactionsproduktes mit Wasser in Trichloressigsäure bildet. Ich halte diesen Körper für C_2Cl_4 , obgleich ich ihn nicht destilliren konnte, da mir eine zu geringe Menge zur Verfügung stand.

Man sieht, dass die trockene Destillation der Trichloracetate eine durch die Zahl der gebildeten Produkte sehr complexe ist. Ich mache mir von der Theorie derselben folgende Vorstellung.

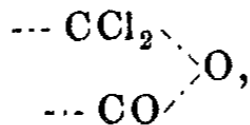
Beim Erhitzen kann sich ein Trichloracetat nach zwei Gesichtspunkten zersetzen:

a) Wie ein Salz der fetten Säuren unter Bildung eines Ketons,



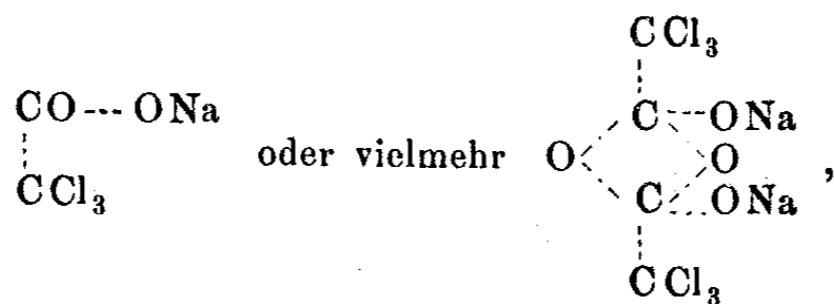
Die vollständige oder nahezu vollständige Abwesenheit von Carbonat im Destillationsrückstande zeigt, dass die Reaction nicht oder nur sehr wenig in dieser Richtung verläuft. Indessen könnte man das Vorhandensein von C_2Cl_6 an die Bildung eines Hexachloracetons knüpfen.

b) Wie ein Haloidäther und das Salz einer organischen Säure; nämlich Einwirkung der Gruppe ---CO---ONa auf den Rest ---CCl_3 unter Bildung der Gruppe

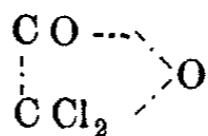


ähnlich wie die Reaction bei der trockenen Destillation der Monochloracetate verläuft. Es bleibt dabei Natriumchlorid zurück, und ganz so verhält sich die Sache auch hier.

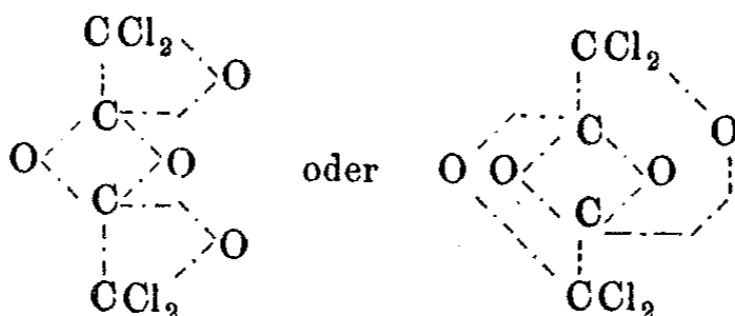
Ist das trichloressigsäure Natrium



so ist das unmittelbar daraus entstehende, chlorirte Anhydrid der Oxalsäure



oder vielmehr

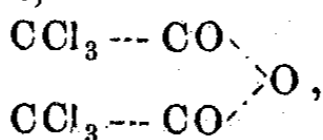


oder endlich $(\text{C}_2\text{Cl}_2)_2\text{O}_4$, das, wie die vielfach chlorirten Oxyde der Kohlenstoffradicale, sich unter Bildung von Oxychlorid spaltet. Diese Zersetzung vollzieht sich in zwei Richtungen:

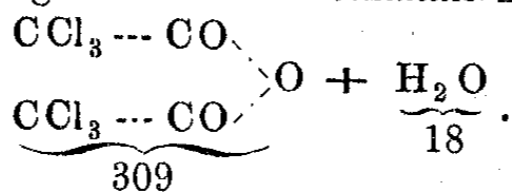
- a) vollständig in Kohlenoxyd und Phosgengas oder
- b) in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Perchloräthylenoxyd,

welches sich schliesslich in Trichloracetylchlorid $\begin{array}{c} \text{CO Cl} \\ \vdots \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ umwandelt.

Unter den Bedingungen, unter denen ich experimentirte, indem ich also die Substanz in einer horizontalen Röhre, allmählig vom geschlossenen Ende anfangend, erhitzte, kann ein Theil des Trichloracetylchlorids auf das Trichloracetat einwirken, indem sich das Anhydrid der Trichloressigsäure,



bildet, welches nach Buckney und Alonzo Thomsen¹⁾ eine bei 220° siedende Flüssigkeit darstellt. Diese Forscher geben an, dass dieses Anhydrid sehr leicht und schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Trichloressigsäure umgewandelt wird. In der That genügt eine sehr geringe Menge Wasser für verhältnissmässig viel Anhydrid:



309

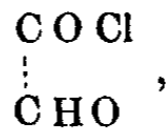
¹⁾ Diese Berichte X, 698.

Man sieht auf der Stelle, dass wenn man eine grössere Anzahl von Röhren anwendet, sich leicht eine gewisse Menge dieses Anhydrids bilden kann.

Kurz die trockene Destillation des trichloressigsäuren Natriums liefert

- a) Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgengas,
- b) Trichloracetylchlorid und als secundäre Produkte Trichloressigsäure und ihr Anhydrid,
- c) als Nebenprodukte die Chlorkohlenstoffe $C_2 Cl_4$ und $C_2 Cl_6$.

Ich beabsichtige, nächstens dichloressigsäures Natrium der Destillation zu unterwerfen; vielleicht erhält man hierbei das Chlorid der Glyoxylsäure,



oder das Monochloracetylchlorid.

Ausserdem werde ich das Studium der trockenen Destillation der Salze chlorirter Säuren und besonders das von $CCl_3\text{---}CHCl\text{---}CO(ONa)$ weiter fortsetzen.

Löwen, 10. August 1879.

470. Peter Claesson und Karl Wallin: Ueber die isomeren Toluolmonosulfonsäuren.

(Eingegangen am 6. September.)

Wiewohl die Toluolmonosulfonsäuren von vielen Chemikern untersucht sind, nämlich von Jaworsky ¹⁾, Engelhardt und Latschinoff ²⁾, Wolkow ³⁾, Hübner und Post ⁴⁾, Jenssen ⁵⁾, v. Pechman ⁶⁾, Pagel ⁷⁾, Beckurts ⁸⁾, Fahlberg ⁹⁾, F. H. S. Müller ¹⁰⁾ und noch von einigen anderen, ist man in der Kenntniss dieser Säuren nicht sehr weit gekommen. Die Schwierigkeit, genügendes Material darzustellen, mag wohl die Ursache hiervon sein.

Es mag hier genügen daran zu erinnern, dass Jaworsky durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol erst eine Toluolmonosulfonsäure darstellte, welche Engelhardt und Latschinoff in zwei und Beckurts in drei isomere Säuren trennten, dass Wolkow den Zusammenhang der Parasäure mit Paraoxybenzoësäure und der Ortho-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. I, 220.

²⁾ Ebendasselbst V, 617.

³⁾ Ebendasselbst VI, 321.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 27 und 47.

⁵⁾ Ebendasselbst 172, 230.

⁶⁾ Ebendasselbst 173, 202.

⁷⁾ Ebendasselbst 176, 297.

⁸⁾ Diese Berichte X, 943.

⁹⁾ Ebendasselbst XII, 1048.

¹⁰⁾ Ebendasselbst XII, 1348.

säure mit Salicylsäure erwies, dass Fahlberg die Metasäure von Beckurts als eine Mischung von Para- und Orthosäure angibt und schliesslich, dass Toluolmonosulfonsäuren auf verschiedenen indirecten Wegen von Hübner und Post, Jenssen, v. Pechman, Pagel und Müller dargestellt sind, nämlich aus den Ortho- und Paraverbindungen der Bromnitro- und Amidotoluole und neulich aus den drei isomeren Diazoverbindungen des Toluols. Eine sichere Identificirung dieser Säuren mit den direct aus Toluol erhaltenen ist aber zur Zeit nicht möglich. Besonders die verschiedenen Angaben über die Verbindungen der Metasäure differiren ganz erheblich.

Die nachfolgende Untersuchung, die schon vor mehreren Jahren begonnen ist, hat zum Ziel gehabt, eine bessere Methode für die Darstellung und Trennung der drei isomeren Säuren aufzufinden, um eine genaue und ausführliche vergleichende Untersuchung der drei Verbindungen und ihrer Derivate geben zu können. Im Nachfolgenden findet sich:

- 1) Eine leichte und ergiebige Methode für die Darstellung der drei isomeren Säuren;
- 2) eine vergleichende Untersuchung der drei Säuren, ihrer Amide und vieler ihrer Metallsalze.

I. Darstellung und Trennung der drei isomeren Toluolmonosulfonsäuren.

In einem Aufsätze über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol und einige andere aromatische Kohlenwasserstoffe kamen Beckurts und Otto¹⁾ zu dem Resultat, dass dabei ein Gemenge von Paratoluolsulfonsäure, deren Chlorid und Sulfotoluid gebildet wird, dass aber „eine isomere Toluolsulfonsäure nicht entsteht oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich war“. Schon lange vorher hatten wir eine entgegengesetzte Erfahrung gemacht. Wir erhielten, freilich unter etwas anderen Bedingungen, die halbe Menge des Toluols in Ortho- und Metasulfonsäuren übergeführt.

2800 g Chlorsulfonsäure und 1119 g Toluol wurden in folgender Weise gemischt. In einen Kolben mit Scheidetrichter und Abzugsrohr wurden je 150—200 g Chlorsulfonsäure eingeführt und darauf 60 bis 80 g Toluol durch den Trichter langsam eingetröpfelt. Während der Operation wurde der Kolben geschüttelt und durch Einstellen in Wasser von etwa 10° gelinde abgekühlt. Die Reaction ist von einer gleichmässigen und ruhigen Salzsäureentwicklung begleitet. Das Reactionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und das in Wasser Lösliche von dem darin Unlöslichen (die Sulfonchloride) getrennt. Nachdem das Parasulfonchlorid grösstentheils auskrystallisirt war, wurde es von

¹⁾ Diese Berichte XI, 2061.

den flüssigen Chloriden getrennt und diese einen Tag über bis -20° abgekühlt, wobei wieder Parachlorid auskrystallisirte. Die Operation wurde wiederholt bis kein festes Chlorid sich mehr absonderte.

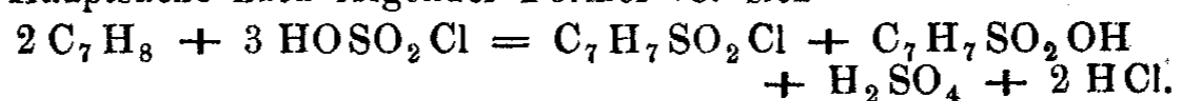
Aus direct gebildetem (1286 g) Chlorid wurde erhalten:

Parachlorid nebst einer sehr kleinen Menge Sulfotoluid . 630 g,
flüssiges Chlorid 656 g.

Somit war mehr als 50 pCt. des Toluols in Sulfonchloride übergeführt.

Die bei der Mischung mit Wasser erhaltene, wässrige Lösung wurde mit Kalkhydrat neutralisirt und die gebildeten Kalksalze nach Abtrennen des Gypses in Kalisalze übergeführt, wonach diese durch Phosphorpentachlorid in Sulfonchloride verwandelt wurden. Von 843 g des so erhaltenen Chlorides waren 568 g festes Parachlorid und 275 g flüssige Chloride. Der Verlust war 188 g Chlorid oder 8.1 pCt. des angewendeten Toluols.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol geht somit in der Hauptsache nach folgender Formel vor sich



Das Toluolparasulfonchlorid wurde durch Krystallisation aus alkoholfreiem Aether gereinigt und nachher durch Kochen mit Wasser in die entsprechende Säure übergeführt.

Die flüssigen Chloride wurden durch Behandlung mit Ammoniak in Amide übergeführt und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt, ganz wie es Beckurts und Fahlberg gemacht haben. Anstatt den schwarzen Farbstoff, der in ziemlich grosser Menge vorhanden war, mit Kohle fortzuschaffen, wurde er mit Chloroform extrahirt und die letzten Spuren nachher durch Thierkohle entfernt.

Das Orthoamid schmolz ganz in Uebereinstimmung mit den Angaben der übrigen Verfasser bei $153-154^{\circ}$, das Metaamid bei $107-108^{\circ}$, derselben Temperatur, die Müller und Fahlberg angeben. Das Amid war absolut farblos, und der Schmelzpunkt konnte weder durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol noch aus Wasser geändert werden.

Eine andere Trennungsmethode der Ortho- und Metasäuren werden wir nachher angeben.

Um die getrennten Ortho- und Metasulfonamide in die entsprechenden Säuren überzuführen, wurde die von Beckurts benutzte Methode als gut befunden. Die Amide wurden mit überschüssiger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden erhitzt. Das Orthoamid wird am leichtesten zersetzt bei einer Temperatur von $135-140^{\circ}$, während das Metaamid eine Temperatur von 150° verträgt, ohne dass Toluol regenerirt wird. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die gebildeten Ammoniaksalze durch Barythydrat in Bariumsalze übergeführt.

II. Wir werden nun die Eigenschaften der Säuren, Salze und Amide angeben. Die leicht löslichen Salze sind bei etwa 10–15° aus Wasser durch freiwilliges Verdunsten auskrystallisirt. Das Krystallwasser ist in dem pulverisirten und mehrmals zwischen Fliesspapier stark gepresstem Salze bestimmt.

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Säuren	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. C 44.21 44.4 H 5.26 5.2 krystallisirt besser als die isomeren Säuren in länglichen, dicken Blättern od. flachen Prismen; zerfliesslich	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 44.21 43.94 5.26 5.55 sehr dünne Krystallschuppen, äusserst leicht löslich und stark zerfliesslich	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 40.38 40.65 5.77 6.15 dünne, sehr leicht lösliche Blätter, zerfliesslich
	Kaliumsalze		
Kaliumsalze	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. K 17.14 17.29 H ₂ O 7.89 7.09 lange, salpeterähnliche Prismen; ziemlich leicht löslich	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 17.14 17.00 7.89 8.01 haarfeine Nadeln oder zu Warzen vereinigte, dünne Blätter, sehr leicht löslich	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 17.14 16.95 7.89 8.31 schöne Tafeln von rhombischem oder nahe quadratischem Habitus, ziemlich leicht löslich
	Natriumsalze		
Natriumsalze	$\text{NaOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Na 9.28 9.28 H ₂ O 21.77 20.40 rectanguläre Tafeln, leicht löslich	$\text{NaOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} (?)$ ber. gef. 10.85 10.68 8.49 10.05 langgezogene Krystallblätter, sehr leicht löslich	$\text{NaOC}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 10.85 10.83 8.49 8.28 gleich dem Kalisalze, ziemlich leicht löslich
	Ammoniumsalze		
Ammoniumsalze	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. N 7.40 7.16 leicht lösliche Krystallschuppen ohne Krystallwasser	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. 7.40 7.36 leichtlösliche Krystallschuppen ohne Krystallwasser	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. 7.40 7.39 dünne, leichtlösliche Blätter ohne Krystallwasser
	Silbersalze		
Silbersalze	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. Ag 38.70 38.60 krystallisirt gut in langen Tafeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. 38.70 38.66 leichtlösliche Blätter oder Prismen ohne Krystallwasser	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. 38.70 38.55 schwerlöslich in Wasser, fällt bei Abkühlen der Lösung in dünnen Schuppen aus, ohne Krystallwasser
	Calciumsalze		
Calciumsalze	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Ca 8.81 8.81 H ₂ O 15.86 15.93 krystallisirt gut in wahrscheinlich monoklinen Prismen, leicht löslich	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 9.17 9.12 12.38 12.02 lange, haarfeine Nadeln, äusserst leicht löslich	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ber. gef. 10.47 10.16 beim Abkühlen der Lösung fallen schnell blättrige, schwerlösliche Krystalle ohne Krystallwasser

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Bariumsalze	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Ba 27.56 27.48 H_2O 3.62 3.30 bei hinreichender Concentration geseht die Salzlösung zu einem Gallert von langen, haarfeinen, zu Bündel geordneten Krystallen, ziemlich leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.8 Th. Wasser von 12°	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 27.56 27.25 3.62 3.61 krystallisirt undeutlich, leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.4 Th. Wasser von 12°	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 27.56 27.42 3.62 3.67 setzt sich beim Abkühlen der Lösung in sehr dünnen Blätter oder Schuppen ab, schwerlöslich, 1 Th. Salz löst sich in 26 Th. Wasser von 12°
	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ber. gef. Pb 37.70 37.79 H_2O — — krystallisirt in langen Nadeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 34.33 — 8.95 9.27 kleine, dünne Blätter, leicht löslich	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 36.50 36.33 3.18 3.71 das Salz setzt sich beim Abkühlen der Lösung in Krystallschuppen ab, schwer löslich
Magnesiumsalze	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Mg 5.06 5.11 H_2O 22.78 22.85 krystallisirt gut in grossen Tafeln, leicht löslich	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 4.70 4.78 28.23 28.20 dünne, rechtwinklige Tafeln, leicht löslich	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 4.88 4.81 25.60 25.39 krystallisirt gut in länglichen Tafeln oder in Nadeln, leicht löslich
	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Zn 12.65 12.85 H_2O 20.96 20.88 krystallisirt in vierseitigen, zugespitzten Prismen, leicht löslich	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.22 11.86 23.63 23.82 rechtwinklige, dünne Blätter, leicht löslich	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.22 11.71 23.63 23.97 grosse Prismen, leicht löslich
Cadmiumsalze	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Cd 19.93 19.64 H_2O 19.22 19.56 krystallisirt in grossen, rechtwinkligen Tafeln, leicht löslich	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 20.58 20.34 16.54 17.03 krystallisirt ziemlich gut in kleinen, schiefwinkligen Tafeln, leicht löslich	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 22.85 22.35 7.35 7.38 kleine Krystallblätter von rechtwinkliger Form, sehr leicht löslich, grosse Neigung zur Efflorescens

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Mangansalze	$\text{Mn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Mn 10.89 10.92 H ₂ O 21.38 21.40 rechtwinklige Tafeln, ziemlich leicht löslich	$\text{Mn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 10.51 10.13 24.09 23.70 krystallisirt gut theils in breiten, dünnen Ta- feln, theils in zu strah- ligen Bündeln geordne- ten Formen, leicht löslich	$\text{Mn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.70 12.94 8.31 8.37 kleine, quadratische Tafeln, sehr leicht löslich, hat grosse Neigung zur Efflorescens
	Kupfersalze	$\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.35 12.49 21.03 21.08 krystallisirt theils in schiefwinkligen Tafeln, theils in Nadeln; leicht löslich	$\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 13.28 13.70 15.08 15.44 kleine, undeutliche Kry- stallblätter; leicht löslich
Amide	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen Krystallblättern; schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alko- hol; 1 Th. Amid löst sich in 515 Th. Wasser von 9°; 1 Th. Amid löst sich in 13.5 Th. Alkohol von 5°; Schmelzpunkt 136°	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. gef. N 8.2 8.06 krystallisirt aus Wasser und Alkohol in läng- lichen Blättern; schwer löslich in Wasser, leich- ter löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 248 Th. Wasser von 9° 1 Tk. Amid löst sich in 5.7 Th. Alkohol von 5° Schmelzp. 107—108°	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in quadratischen Octaëdern, bisweilen in Pris- men, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, schwer lös- lich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 958 Th. Wasser von 9° 1 Th. Amid löst sich in 28 Th. Alkohol von 5°, Schmelzp. 153—154°

Aus dieser Untersuchung geht hervor:

1) dass die Metasäure kein Gemisch von Ortho- und Parasäuren ist, wie Fahlberg angiebt. Wassergehalt, Habitus und Löslichkeitsverhältnisse trennen scharf die Salze der Metasäure von denen der isomeren Verbindungen;

2) dass nicht nur die Amide, sondern auch die Barium-, Calcium- und Silbersalze zur Trennung der Ortho- und Metasäuren benutzt werden können;

3) dass die Ortho- und Metasäuren, die auf indirectem Wege aus Brom-, Nitro- und Amidotoluolen dargestellt sind, in ihren Salzen keine Uebereinstimmung mit unseren auf directem Wege dargestellten Säuren zeigen. So z. B. giebt Terry an, dass das Orthobariumsalz in Wasser leicht löslich ist, Müller, v. Pechman und Pagel, dass das Metabariumsalz 2 Mol. Wasser hat. Terry beschreibt das Orthobleisalz als leicht löslich mit 4 Mol. Krystallwasser, Müller und

Pagel geben für das Metableisalz 2 Mol. Wasser, v. Pechman 1 Mol. an. Terry beschreibt das Orthocalciumsalz als ungewöhnlich leicht löslich. Auch in den Angaben der Eigenschaften der Calciumsalze und Amide sind Differenzen, und dies sind die einzigen Verbindungen, die vorher dargestellt sind. Die Untersuchungen müssen somit auf's Neue gemacht werden, um diese Controversen beseitigen zu können.

Schliesslich erwähnen wir unsere Absicht, diese Untersuchungen über die Sulfonsäuren des Toluols weiter zu verfolgen.

Lund, im August 1879.

471. Franz Berger: Ueber Guanidine des Orthotoluidins und deren Cyanderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX; eingegangen am 14. September.)

A. W. Hofmann ¹⁾ hat bei seinen Arbeiten über Cyananilin wiederholentlich das Auftreten eines schönen, morgenrothen, krystallinischen Körpers beobachtet, der sich später ²⁾ als das Chlorhydrat eines isomeren Dicyantriphenylguanidins erwies, und dessen Bildungsweise erst in jüngster Zeit von Landgrebe ³⁾ genauer studirt worden ist. Des Letzteren Versuche sind ausser mit Anilin auch noch mit Paratoluidin angestellt: ich habe das Ortholuidin zum Ausgangspunkt ähnlicher Versuche gemacht, deren vorläufige Resultate ich der Ferien halber bereits heute der Gesellschaft mittheile.

Aus Orthotoluidin, welches durch die Acetverbindung auf seine Reinheit geprüft war, wurde zunächst Diortholylsulfoharnstoff $S:C:(NHC_7H_7)_2$ mittelst Schwefelkohlenstoffs in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Alkali dargestellt. Dieser Harnstoff ist unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und in Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in laugen, weissen Nadeln anschießt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nicht, wie Girard ⁴⁾ angiebt, bei 165° , sondern bei 158° (unc.); bei derselben Temperatur schmolz ein mittelst Orthotoluidin und Sulfo-cyankalium bereitetes Präparat. Der Erstarrungspunkt der Verbindung schwankt zwischen $130-135^{\circ}$.

Die Reinheit des Körpers folgt aus nachstehender Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	70.31	70.25
H	6.25	6.73.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 127 und 67, 159.

²⁾ Diese Berichte III, 764.

³⁾ Ebendasselbst X, 1587, XI, 973.

⁴⁾ Ebendasselbst IV, 985.

Wenn man den beschriebenen Harnstoff in alkalischer Lösung durch die nöthige Menge neutralen Bleiacetats entschweifelt und dabei gleichzeitig Ammoniakgas durch die Flüssigkeit leitet, so erhält man:

Diorthotolylguanidin, $\text{NH} \cdot \text{C} : (\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$.

Um es zu isoliren wird die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat eingengt und schliesslich nach Uebersättigen mit Alkali auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht: dieser Rückstand giebt mit Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Natronlauge versetzt, nunmehr die Basis als käsigen, weissen Niederschlag, der aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 179° (unc.) aufweist.

Das Platinsalz der Base ist ein in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, hellgelber, feinkörniger Niederschlag, welcher die Formel $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}] \text{PtCl}_4$ besitzt:

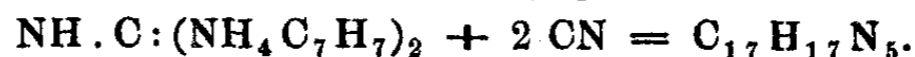
	Berechnet	Gefunden
Pt	22.17	22.00.

Die Base bildet mit einigen Säuren schön krystallisirende Salze; sie selbst ist leicht in Aether löslich und lieferte bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.31	75.83	75.60	75.39
H	7.11	7.66	7.74	7.87.

Präparat III war bei 110° , die beiden anderen bei 100° getrocknet.

Dicyandiorthotolylguanidin,

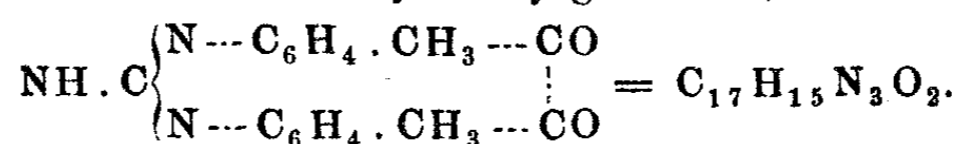


Von einer ätherischen Lösung des Diorthotolylguanidins, wird Cyangas stark absorbirt, und diese Flüssigkeit giebt nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner, nadelförmiger Krystalle, welche sich, wenn die Lösung mit dem Gase gesättigt war, nach 12 Stunden noch beträchtlich vermehrte. Der abfiltrirte, mit Aether abgewaschene Körper ist für die Analyse hinlänglich rein. Beim Trocknen bei 100° wird der ursprünglich weisse Körper gelblichgrau; doch scheint dieser Farbenwechsel ohne erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung zu sein:

	Berechnet	Gefunden
C	70.10	69.70
H	5.84	6.23.

Das Dicyanguanidin ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ohne beim Erkalten auszufallen; für sich im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich bei 160° und schmilzt bei 173.5 — 174.5° (unc.) zu einem dunkelbraunen bis schwarzen Harze zusammen.

Diorthotolyloxalylguanidin,

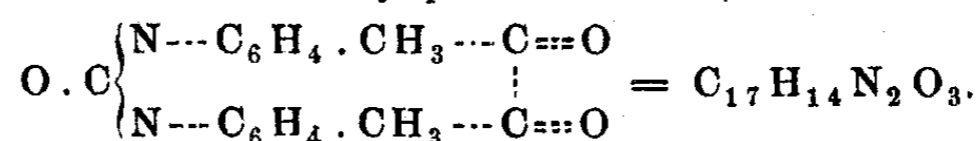


Dicyandiorthotolylguanidin löst sich in verdünnter Salzsäure mit grünelber Farbe, und diese Lösung scheidet nach einigen Minuten und besonders beim Reiben mit einem Glasstabe einen Körper in grünlichen Flocken aus; diese sammelt man, befreit sie durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure und gewinnt durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem, verdünntem Alkohol lange, weisse und verfilzte Nadeln, die bei 206—207.5° (unc.) schmelzen und Diorthotolyloxalylguanidin darstellen. Die Bildung des Körpers aus der vorhergehenden Dicyanverbindung erfolgt unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak, welches thatsächlich in den Mutterlaugen nachweisbar war.

Die Ausbeute an Oxalylverbindung beträgt ca 80 pCt. der theoretischen Menge. Die analytischen Daten zeigen befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen.

	Theorie	Versuch
C	69.62	69.49 —
H	5.12	5.52 —
N	14.34	— 14.18.

Diorthotolylparabansäure,



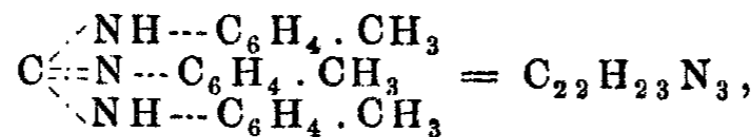
Wenn man eine alkoholische Lösung von Diorthotolyloxalylguanidin längere Zeit mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht, dann den Alkohol zum grössten Theil abdampft und den Rückstand erkalten lässt, so scheidet sich eine voluminöse Masse kleiner, weisser und verfilzter Nadeln ab, die, sorgfältig von der Lauge getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, zwischen 202.5—203.5° (unc.) schmelzen. Ich beschränke mich auf eine Stickstoffbestimmung, welche, wie ein Blick auf die berechneten Zahlen der Diorthotolylparabansäure und der vorhergehenden Verbindung zeigt, am leichtesten zu entscheidenden Werthen führt:

	Theorie	Versuch
C	69.39	—
H	4.76	—
N	9.52	9.78.

Diese Parabansäure ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, und schießt aus letzterem Lösungsmittel in rosettenartig gruppirten Nadeln an.

In den Mutterlaugen von der Darstellung lässt sich neben Ammoniak auch Oxalsäure und Diorthotolylguanidin nachweisen, was auf eine Zersetzung ursprünglich gebildeter Parabansäure deutet; wie denn auch in der That nur 20 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden.

Triorthotolylguanidin,

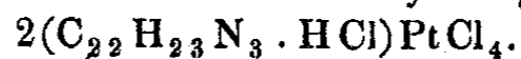


entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diorthotolylsulfonharnstoff durch Bleioxyd in Gegenwart von Orthotoluidin entschweifelt. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt bei 130—131°, während sie nach Girard¹⁾ etwas über 100° schmelzen soll.

Die aus dem Reaktionsgemisch nach Entfernung des Bleisulfids und Bleioxyds und nach gehörigem Einengen erhaltenen Krystalle werden mit Wasserdämpfen vom anhaftenden Toluidin befreit, dann in Salzsäure gelöst, filtrirt; auf Zusatz von Alkali scheidet sich die freie Basis in kleinen, harten Körnern aus, welche aus heissem Alkohol in Blättchen oder in mikroskopischen, langgestreckten Prismen mit schiefer Endfläche anschiessen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

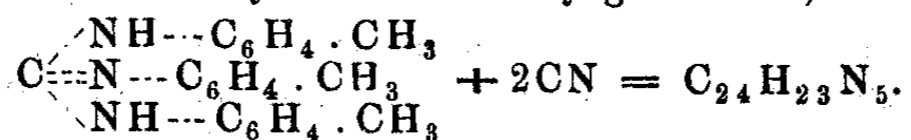
	Theorie	Versuch
C	80.24	80.23
H	6.99	7.46.

Das Platindoppelsalz dieser Basis ist ein feinkörniger, krystallinischer, hellgelber Niederschlag, der sich aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Prismen abscheidet. Die Analyse ergab die Formel:



	Theorie	Versuch
Pt	18.44	18.13.

α -Dicyantriorthotolylguanidin,



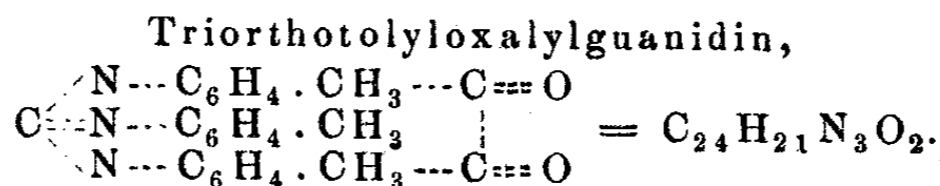
Eine ätherische, mit Cyangas völlig gesättigte Lösung von Triorthotolylguanidin giebt selbst nach längerem Stehen keine Abscheidung. Lässt man aber den Aether im Vacuum langsam verdunsten, so findet man nach 12—24 Stunden den Boden mit eine Kruste sphärolithförmiger, gelber Krystallnadeln bedeckt, welche mit Aether gewaschen die Farbe nicht verlieren, und darnach bei 100° getrocknet einen Schmelzpunkt von 141° (unc.) zeigen.

¹⁾ E. Girard, diese Berichte VI, 444.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch
C	75.59	75.55
H	6.04	6.39.

Dieses Cyanguanidin löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasserzusatz in Gestalt einer harzigen, klebrigen, nicht mehr krystallisationsfähigen Masse gefällt.



Eine concentrirte, alkoholische Lösung von α -Dicyantriorthotolylguanidin erstarrt, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem scharlachrothen Krystallbrei, dessen Farbe langsam beim Stehen an der Luft oder auf Wasserzusatz in gelb übergeht. Die gelben Krystalle gaben umkrystallisirt gelbe, rhombische Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt 179° (unc.) besitzen. Die Analysen lassen erkennen, dass das Triorthotolyloxalylguanidin entstanden ist:

	Theorie	Versuch
C	75.20	75.45 —
H	5.49	5.83 —
N	10.96	— 11.10.

Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und schwer in Aether.

Leider ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das rothe Zwischenprodukt zu isoliren. Da sich nach der Verwandlung desselben in das Triorthotolyloxalylguanidin Ammoniak in den Mutterlaugen nachweisen liess und im Hinblick auf die Resultate anderer Forscher¹⁾, halte ich das ephemere Produkt für das salzsaure Salz des β -Dicyantriorthotolylguanidins.

Einwirkung von Salzsäure auf Triorthotolyloxalylguanidin.

Kocht man eine alkoholische Lösung von Triorthotolyloxalylguanidin etwa 3 Stunden mit concentrirter Salzsäure und dampft hierauf den Alkohol zum grössten Theile ab, so erstarrt der Rückstand zu einem innigen Gewebe feiner, weisser, Nadeln, die durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit werden und aus heissem Alkohol in feinen, bei 202.5 — 203.5° schmelzenden Nadeln anschiessen. Bei der Verbrennung erwies sich die bei 100° getrocknete Substanz als Diorthotolylparabansäure:

	Theorie	Versuch
C	69.39	69.30
H	4.76	5.00.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte III, 764 und O. Landgrebe, ebenda selbst X, 1587 und XI, 978.

Der Umstand, dass sich in den von der Darstellung herrührenden Mutterlängen nur Spuren von Oxalsäure nachweisen liessen, deutete auf eine gute Ausbeute, die auch in der That fast 85 pCt. der berechneten betrug.

Mit den mehrfach substituirten Guanidinen beschäftigt, schien es mir von Interesse auch die Herstellung einfach substituierter Guanidine nach dem Vorgange von Erlenmeyer ¹⁾ durch Einwirkung des Chlorhydrats der Aminbase auf Cyanamid zu versuchen. Zu dem Ende wurde Cyanamid mit Orthotoluidinchlorhydrat in geschlossenen Röhren ca. 50 Stunden auf 100° erhitzt; (bei fünf- bis sechsständiger Versuchsdauer hatte sich nichts ergeben). Die Röhren öffneten sich ohne Druck: das Reactionsprodukt enthielt noch gewisse Mengen der beiden ursprünglichen Verbindungen, es wurde mit Alkohol behandelt, eingeengt, mit Natronlauge übersättigt, wobei sich Ammoniak entwickelte, und durch Wasserdampf vom unzersetzten Toluidin befreit.

Dann wurde der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt; dabei schied sich ein dunkelviolet gefärbter Körper in Nadeln ab, der sich nicht in Aether oder Wasser und nur schwierig in heissem absolutem Alkohol löst. Aus letzterem Lösungsmittel scheiden sich lichtviolett gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkte 252° (unc.) ab. Trocken erhitzt geben die Krystalle den furchtbaren Geruch nach Cyanat, so dass ein Cyanat oder ein Harnstoff entstanden sein konnte. Die Analysen zeigen, dass letzteres stattgefunden hatte.

	Theorie für		Versuch		
	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$3(\text{CO} \cdots \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	I.	II.
C	64.43	72.18	75.00	74.53	—
H	7.38	5.26	6.66	7.23	—
N	28.19	10.53	11.67	—	11.93.

Dieser Körper ist identisch mit dem von G. Lachmann ²⁾ bei Zersetzung des Isocyanorthotolylchlorids neben Orthotolylurethan erhaltenen Diorthotolylharnstoff, für welchen nahezu der von mir gefundene Schmelzpunkt, nämlich 250° angegeben wird. Ueberdies gelang es durch längere Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei 150—160° den Harnstoff in Kohlensäure und Orthotoluidin zu zerlegen.

Ich gedenke diese Versuche wieder aufzunehmen und zugleich nach einer anderen Richtung vorzugehen, welche die Synthese eines Kreatins ³⁾ voraussetzt, um dann eventuell von dieser Verbindung

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 146, 258, diese Berichte III, 896.

²⁾ Lachmann, diese Berichte XII, 1350.

³⁾ Volhard, Jahresbericht für 1861, 685; Darstellung von Kreatin aus Sarkosin und Cyanamid betreffend.

durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu dem einfach substituirten Guanidin zu gelangen.

Zum Schlusse noch einige Worte über guanidinartige Produkte des Naphtylamins: der von Delbos¹⁾, und später von Schiff²⁾ dargestellte Dinaphtylsulfoharnstoff schmilzt — was jene Autoren anzugeben vergassen — bei 197 bis 198° (unc.) und ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Der Versuch einer Entschwefelung dieses Harnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak oder Naphtylamin lieferte nur unkrystallinische Produkte, welche mich von einem weiteren Verfolg der Untersuchung abstecken liessen.

472. G. Magatti: Ueber Aethylenäther der Pyrogallussäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCX; eingegangen am 14. September.)

Nachdem Hr. A. W. Hofmann³⁾ durch die Synthese des Cedrirets den Dimethyläther der Pyrogallussäure als Muttersubstanz desselben mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, lenkte er seine Untersuchungen auch auf die Darstellung homologer Verbindungen, und es gelang ihm in der That, durch die Oxydation des bereits von Hrn. Benedikt⁴⁾ gewonnenen Diäthyläthers der Pyrogallussäure das Cedriret der Aethylreihe darzustellen⁵⁾.

Mir erschien es von einigem Interesse, die Pyrogallussäureäther eines zweiwerthigen Radicals z. B. des Aethylens herzustellen um sie ebenfalls der Oxydation zu unterwerfen. Ich erlaube mir, im Folgenden die vorläufigen Ergebnisse meiner Untersuchung der Gesellschaft mitzutheilen.

Darstellung der Aethylenäther.

Zur Darstellung der Aether wurden 2 Moleküle Pyrogallussäure mit 3 Molekülen Aethylenbromid, 6 Molekülen Aetzkali und Aethylalkohol-15—20 Stunden lang bei 100° digerirt. Das rohe Reactionsprodukt wurde vom Alkohol durch Destillation befreit und alsdann mit Salzsäure übersättigt; bemerkenswerth ist, dass beim Behandeln mit Salzsäure eine reichliche Menge salpetriger Säure auftritt. Die saure Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei sich ein stark gefärbtes Oel absetzte, welches von der wässerigen Schicht getrennt, in Aether gelöst und filtrirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen, die

¹⁾ Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 371.

²⁾ Schiff, Journ. prakt. Chem. 70, 277 und 71, 109.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 329.

⁴⁾ R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.

⁵⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 797.

bis 300° übergehenden Produkte aufgefangen, wiederum in Aether aufgelöst und die ätherische Lösung mit Natronlauge behandelt. Trennt man die dabei entstehenden Schichten, so bleibt nach dem Entfernen des Aethers eine gelbliche Substanz zurück, welche, ebenso wie das aus der alkalischen Lösung auf Salzsäurezusatz ausfallende Oel, stark nach Buchenholztheer riecht.

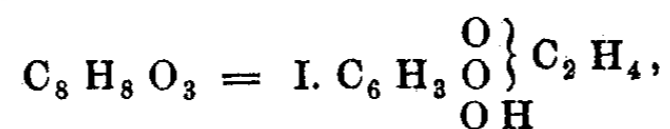
Pyrogallussäuremonoäthylenäther.

Das letzterwähnte, saure Oel wurde entwässert und destillirt. Bei der ersten Destillation geht fast die gesammte Menge bei 260—270° über, durch nochmalige Destillation erhält man eine constant bei 267° siedende Flüssigkeit, die sich durch die Analyse als Pyrogallussäuremonoäthylenäther erwies. Derselbe bildet ein schwer bewegliches, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von brennendem Geschmack und besitzt den Geruch des Buchenholztheers in hohem Grade.

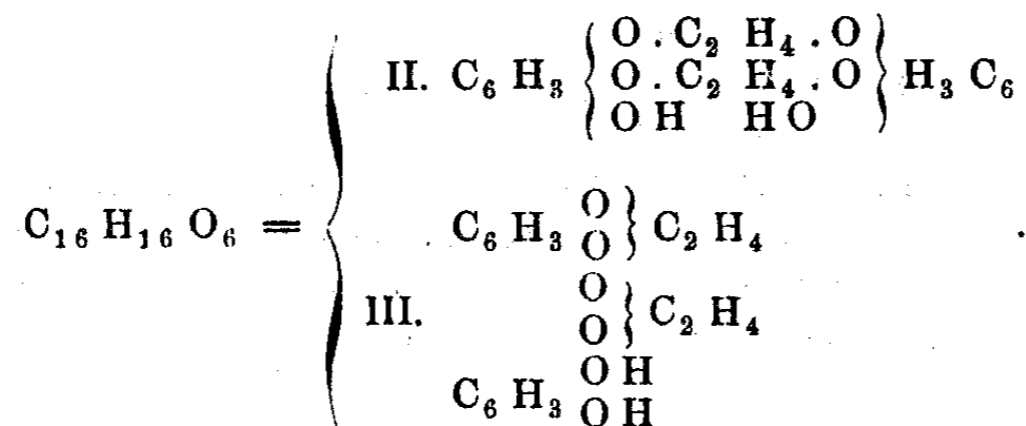
Die Analyse der Substanz ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.15	62.73
H	5.26	5.57
O	31.59	
	100.00.	

Abgesehen von den Isomerien, welche bei einer unsymmetrischen Constitution der Pyrogallussäure entstehen können, sind drei Pyrogallussäureäthylenäther von derselben procentischen Zusammensetzung möglich, nämlich:



oder durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle



Eine Dampfdichtebestimmung bannte die Zweifel über die Molekulargrösse des Aethers. Der Versuch nach dem neuen Hofmann'schen Verfahren ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden
Dichte	5.27	5.05.

Der Pyrogallussäuremonoäthylenäther verhält sich wie ein Phenol und geht mit Alkalien sowie mit Benzoylchlorid und mit Brom krystallinische Verbindungen ein.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung mischt man den Aether mit überschüssigem Benzoylchlorid und erwärmt gelinde. Es tritt alsbald unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction ein, welche man, wenn sie erlahmt, durch Kochen zu Ende führt. Das Reactionsprodukt wird zunächst mit Wasser, dann mit Natriumcarbonat behandelt, wobei ein Theil der ausgeschiedenen, festen Substanz in Lösung geht; schliesslich bleibt eine weisse Masse zurück, die man öfters aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schliesslich eine, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, die bei 109° schmilzt, sich leicht in siedendem Alkohol und Aether löst und durch die Analysen als die Benzoylverbindung $C_8H_7.(C_7H_5O)_3$ erkannt wurde:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{12}O_4$	I.	II.	III.
C	70.31	69.83	69.91	69.89
H	4.69	5.07	5.28	5.05
O	25.00	—	—	—
	100.00.			

Die Resultate der Analysen des Aethers und diejenigen der Benzoylverbindung weisen beim Vergleich mit den berechneten Werthen ein constantes Deficit im Kohlenstoffgehalt auf, welches vielleicht auf eine kleine Beimengung einer kohlenstoffärmeren Verbindung zurückzuführen ist.

Bromverbindung. Löst man den Pyrogallussäuremonoäthylenäther in Schwefelkohlenstoff und setzt Brom hinzu, während man die Reaction durch Erwärmen unterstützt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein dunkelroth gefärbtes Oel, welches beim Behandeln mit Eisessig sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und so lange aus Eisessig umkrystallisirt, bis man schöne, durchsichtige Tafeln erhält, welche bei 67° schmelzen. Leider stand mir so wenig Substanz zur Verfügung, dass ich keine vollständige Analyse habe ausführen können; einige Brombestimmungen reichten zur Charakterisirung der Substanz nicht aus.

Ich wies schon oben darauf hin, dass man bei der Darstellung der Monoäthylenäther als Nebenprodukt noch eine in Alkalien unlösliche Verbindung erhält. Wird diese Verbindung, welche Brom enthält, und sich in Alkohol und Aether löst, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man undeutliche Krystalle, die bei 83° schmelzen. Leider bin ich wiederum nicht im Stande, betreffs dieser Ver-

bindung über definitive Ergebnisse berichten zu können. Es stand mir bloss eine sehr kleine Quantität des Körpers zur Verfügung, und die damit ausgeführte Analyse ergab Werthe, die annähernd auf eine Formel: $C_{10}H_{11}O_3Br$ hindeuten; sobald es mir gelingt, grössere Mengen dieses Körpers sowohl als auch des bromirten Produkts aus Monoäthylenäther zu erhalten, werde ich meine Versuche in dieser Richtung fortsetzen.

Oxydation des Monoäthylenäthers.

Die Pyrogallussäuremonoäthylenäther lässt sich leicht mittelst Eisenperchlorid oder Kaliumbichromat oxydiren, jedoch war es mir bis jetzt unmöglich, die gebildeten Produkte krystallisirt zu erhalten, und der Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der Substanz hielt mich von der Ausführung der Analyse zurück. Ich muss jedoch bemerken, dass das Oxydationsprodukt sich nicht in Schwefelsäure auflöst, sondern von ihr geschwärzt wird, diesem Körper fehlt somit eine Haupteigenschaft der bis jetzt bekannten Cedrirete.

Es sei mir noch gestattet, über einen Versuch zu berichten, der mit dem Vorangehenden in engster Beziehung steht.

Ich erwartete, durch Oxydation des aus der Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenols $C_{12}H_8(OH)_2$, Schmelzpunkt 270° , zu dem einfachsten Cedriret $C_{12}H_8O_2$ zu gelangen. Oxydirt man Diphenol mit Kaliumbichromat in Eisessig, so erhält man eine amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit prachtvoll kornblumblauer Farbe auflöst, die demnach die charakteristische Eigenschaft der Cedrirete besitzt. Ich hoffe, den Körper in reinem Zustande darstellen zu können, und werde alsdann auch über dieses merkwürdige Oxydationsprodukt weitere Mittheilungen machen.

473. Rudolf Schöffel: Bestimmung des Chroms und des Wolframs im Stahl und den betreffenden Eisenlegirungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. der k. k. Bergakademie Leoben.]

(Eingegangen am 15. September.)

I. Bestimmung des Chroms.

Nachdem das Chrom seit einiger Zeit eine gewisse Rolle in der Stahlfabrikation spielt, und ich öfter in die Lage komme, chromhaltige Eisensorten zu untersuchen, und da sich über diesen Gegenstand nur sehr spärliche Mittheilungen vorfinden, so war ich bemüht, eine Methode zu finden, welche eine möglichst rasche und sichere Bestimmung des Chroms im Eisen gestattet.

Alle Methoden, welche darauf basiren, das chromhaltige Eisen in Lösung zu bringen und dann in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln zu behandeln, um das Chrom in Chromsäure zu überführen, sind von vornherein verwerflich, weil die enorme Menge des Eisenniederschlages stets einen Theil des Chroms vor der Oxydation schützt, wozu noch das mühevoll Auswaschen des voluminösen Niederschlages tritt; endlich ist die Lösung des Chroms in Säuren selten eine vollständige, so dass der ungelöst gebliebene Rückstand noch besonders mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen und überhaupt auf Chrom untersucht werden muss, daher die Methode ungenau und umständlich ist.

Ein directes Schmelzen des zerkleinerten Materials mit Natriumcarbonat und Salpeter führt leicht begreiflich ebenfalls nicht zum Ziel, weil die Oxydation hierbei niemals vollständig vor sich geht; es müsste die Schmelzung mehrmals wiederholt werden, und zudem die letzte Schmelze vollständig durch Salzsäure in Lösung gebracht, und auch darin das etwa noch zurückgebliebene Chrom bestimmt werden, um ein genaues Resultat zu erhalten.

Es empfiehlt sich daher am besten die von mir seit längerer Zeit benutzte Methode, zuerst den grössten Theil des Eisens durch Behandlung des zerkleinerten Materials mit Kupferchloridchlornatrium, oder Kupferchloridchlorammonium wegzubringen, den Rückstand dann, welcher sämtliches Chrom in Verbindung mit geringeren Mengen Eisen in porösem Zustand enthält, mit Salpeter und kohlensaurem Natrium aufzuschliessen, die Schmelze, die unter Umständen von Mangan grün gefärbt ist, mit Wasser so lange zu digeriren, bis der Rückstand pulverig erscheint, wobei stets die etwa gebildete Mangansäure schon zersetzt wird, und dann zu filtriren. Man erhält auf diese Art eine Lösung, in der das Chrom als chromsaures Alkali vorhanden ist. Diese Lösung kann man, wenn sie keine wesentlichen Mengen Kieselerde enthält, wie bei Gussstahlsorten, sehr gut nach vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure mit Quecksilberoxydulnitrat fällen und das Chrom auf bekannte Art bestimmen. Da jedoch, namentlich bei Chromroheisensorten, manchmal merkliche Mengen Kieselsäure in der Lösung vorhanden sein können, so muss in diesem Falle die erstere auf gewöhnliche Art zuerst abgeschieden werden. Man neutralisirt hier die Lösung der Schmelze mit Salzsäure und setzt dann eine geringe Menge Alkohol hinzu und verdampft zur Trockniss; im Filtrat von der Kieselsäure fällt man auf bekannte Art das Chrom mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Schwefelammonium.

Die Methode ist für Chromstahl durchweg, für Chromroheisen und Chromeisenlegirungen jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze des Chromgehaltes gut durchführbar. Enthält nämlich eine Chromeisenlegirung mehr als circa 8 pCt. Chrom, so wird bei der Behandlung

mit dem Kupferdoppelsalz zwar ein Theil des Eisens gelöst, indessen um so weniger, je höher der Chromgehalt ist, der Rückstand bleibt metallisch und die Theilchen desselben haben nicht mehr jene poröse Beschaffenheit, welche sich zur Aufschliessung auf frühere Art eignet.

In solchen allerdings seltenen Fällen bleibt nichts übrig, als das zerkleinerte Material mit Salzsäure längere Zeit in der Wärme zu behandeln. Es ist nicht überflüssig hier das Verhalten chromhaltigen Eisens gegen Säuren zu berühren, indem allgemein die irrige Annahme gemacht wird, dass beim Behandeln solchen Eisens mit Salzsäure das Chrom im Rückstand bleibt. Behandelt man Roheisen oder Stahl von geringem Chromgehalt mit Salzsäure, wenn auch im verdünnten Zustand, so geht nach einiger Zeit mit dem Eisen auch alles Chrom in Lösung, steigt der Chromgehalt, so bleibt dann stets ein Theil des Chroms ungelöst, und zwar unter sonst gleichen Umständen um so weniger, je concentrirter die Säure und je länger die Behandlung. Bei einem Chromgehalt von etwa 30 pCt. geht durch Säure selbst bei längerer Behandlung in der Wärme kein Chrom, aber auch kein Eisen in Lösung, ebenso ist eine solche Legirung weder durch Königswasser noch durch Brom, noch durch Kupferchlorid angreifbar.

Jener bei der Behandlung mit Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand wird auf bekannte Art mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit jener durch Behandlung des Eisens mit Salzsäure erhaltenen vereinigt.

In einer solchen Lösung lässt sich nun das Chrom nach einer von Hrn. E. Donath angegebenen und im hiesigen Laboratorium schon längere Zeit angewandten Methode¹⁾ bestimmen.

Die Lösung wird soweit neutralisirt, dass sie noch deutlich sauer bleibt, mit Natriumacetat versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen darf, und dann eine hinreichende Menge von Kaliumpermanganatlösung zugefügt und zum Kochen erbitzt, wobei der grössere Theil des Eisens ausfällt; von dem ersteren muss so viel hinzugefügt werden, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Kochen noch deutlich roth erscheint; hierauf fügt man einige Tropfen verdünnten Alkohol hinzu, bis die rothe Färbung verschwunden ist, setzt dann noch Natriumcarbonat hinzu, um die Fällung des Eisens vollständig zu machen, erhitzt nochmals und filtrirt. Im Filtrat hat man das Chrom als chromsaures Alkali.

Anstatt der Kaliumpermanganatlösung habe ich unter gleichen Umständen, nämlich in saurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat auch das Brom und dann unterchlorigsames Alkali versucht, um

¹⁾ Eine ähnliche Methode ist in diesen Berichten XII, 847 von W. J. Sell erwähnt.

das Permanganat in jenem Falle zu umgehen, wo es sich um eine gleichzeitige Bestimmung des Mangans oder anderer Körper, wobei im letzteren Falle das Hinzufügen von Mangan die weiteren Operationen complicirt, handelt; das Resultat war in beiden Fällen dasselbe. Wenn nur zu der sauren Flüssigkeit eine hinreichende Menge Natriumacetat hinzugefügt wird, dass nur freie Essigsäure nicht aber Salzsäure vorhanden ist, dann geht die Oxydation sehr rasch und grösstentheils schon in der Kälte vor sich. Man nimmt am besten einen Kolben, verschliesst denselben nach Zusatz des Broms und schüttelt öfter, nach einigen Stunden oder auch früher kocht man das Brom weg, und fällt endlich das Eisen vollständig mit Natriumcarbonat.

Diese Methode mit Brom geht so glatt und elegant vor sich, ist dabei unter vielen Verhältnissen anwendbar, dass ich sie jetzt der mit Kaliumpermanganat unter allen Umständen vorziehe. Selbstverständlich liesse sich mit gleichem Erfolg auch Chlorgas anwenden, aber weniger bequem. Die angeführten Oxydationsmittel wurden wohl schon früher zu gleichem Zwecke verwendet, allein immer wurden sie der alkalischen Lösung zugefügt, in welcher ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag suspendirt war. Wenn keine durch Alkalihydroxyde fällbaren Metalle vorhanden sind, und daher nach Zusatz der ersteren eine klare Lösung erzielt wird, so wirken dann die angeführten Oxydationsmittel, nämlich Kaliumpermanganat, Chlor, Brom und Natriumhypochlorit in gleicher Weise rasch und energisch auf das Chrom wie früher, wenn aber, wie dies so häufig der Fall ist, fällbare Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd vorhanden ist, dann findet sich das Chrom nach Zusatz des Hydroxydes fast ganz im Niederschlag und das Oxydationsmittel wirkt dann nur träge und unvollständig darauf ein, zumal beim Chromeisen, wo eine grosse Menge Eisen neben geringen Mengen Chrom vorhanden ist.

II. Bestimmung des Wolframs.

Zur Bestimmung des Wolframs im Stahl und Wolframeisen benutze ich ebenfalls seit längerer Zeit die bei Chrom angeführte Methode, nämlich Behandlung des zerkleinerten Materials mit Natrium- oder Ammoniumkupferchlorid und schmelzen des Rückstandes mit Natriumcarbonat. Der wässrige Auszug der Schmelze wird wie früher, da hierbei selten merkliche Mengen Kieselsäure ins Spiel kommen, mit Salpetersäure nahe neutralisirt und mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Sollten grössere Mengen Kieselsäure vorhanden sein, so braucht man nur die gewogene Wolframsäure mit saurem schwefelsauren Kalium zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser zu behandeln und das Gewicht der ungelöst gebliebenen Kieselsäure von jenem der Wolframsäure in Abzug zu bringen.

Die Methode ist noch bei einem Gehalt von 12 pCt. Wolfram

sehr gut anwendbar, bei höherem Wolframgehalt, der übrigens wohl selten vorkommen dürfte, tritt, wenn das Material nicht sehr fein zertheilt ist, derselbe Uebelstand ein wie beim Chrom. Die Zerkleinerung des Wolframeisens mit höherem Wolframgehalt kann aber, da dasselbe sehr spröde ist, im Stahlmörser mit einiger Geduld sehr weit getrieben werden, so dass man nicht nöthig hat, von der angeführten Methode abzugehen, jedenfalls empfiehlt es sich aber, den mattschwarzen Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Tiegel unter Luftzutritt zu glühen und dann erst aufzuschliessen.

Auch durch Behandeln mit Säuren lässt sich im Wolframstahl und Eisen das Wolfram bestimmen. Das geeignetste Lösungsmittel ist Königswasser, aber auch hier erfolgt nicht durchwegs eine vollständige Zersetzung ausser bei geringerem Wolframgehalt, wobei ein Theil des Wolframs mit brauner Farbe in Lösung geht, ein Theil als Wolframsäure ungelöst bleibt; lässt man jedoch die Lösung ein bis zwei Tage im verdünnten Zustand ruhig stehen, so scheidet sich alles Wolfram aus und die Flüssigkeit lässt sich dann gut filtriren. Der Rückstand wird dann so behandelt wie bei der früheren Methode. Bei hohem Wolframgehalt von 10 pCt. und darüber wird aber auch mit Königswasser nach mehrstündiger Digestion in der Wärme keine vollständige Zersetzung bewirkt; es bleibt in der Regel ein schwarzer Rückstand, gemengt mit gelber Wolframsäure, zurück. Dieser wie vorhin nach mehrtägigem Stehen erhaltene Rückstand kann zwar ganz gut direct mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden, aber man glüht denselben besser vorher einige Zeit unter Luftzutritt im Tiegel, wobei eine Oxydation des schwarzen Wolframeisens stattfindet, und schliesst ihn dann auf.

Schliesslich erinnere ich nochmals daran, dass bei allen diesen Bestimmungen das zu untersuchende Material entsprechend zerkleinert sein muss, was bei hochhaltigen Chrom- und Wolframeisenlegirungen mit Leichtigkeit in einem guten Stahlmörser bewerkstelligt werden kann; das zerkleinerte Material lässt man ein kleines Sieb mit 0.2 mm Maschenweite passiren, und zerkleinert das auf dem Sieb Zurückbleibende weiter; das 30 pCt. Chrom enthaltende Chromeisen lässt sich sogar sehr leicht in der Achatreischale zu feinem Pulver verreiben. Nur die harten Stahlsorten sind einigermaassen schwierig zu zerkleinern; man versuche es im Stahlmörser, und wenn sich das Material darin platt schlägt, so bleibt nichts übrig, als den nicht gehärteten oder abgelassenen Stahl mit Hilfe einer Bohrmaschine zu bohren und den Bohrspahn zu benutzen.

Leoben, im August 1879.

474. Ed. Donath: Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. Bergakademie Leoben]

(Eingegangen am 15. September.)

E. Fleischer beschreibt im Journal f. pract. Chemie 1870, Bd. 2, S. 48 ¹⁾ eine sehr brauchbare Methode zur Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander, welche darin besteht, dass man die Lösung derselben halbirt und in beiden Hälften durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron oder Natronlauge und Brom beide Metalle in Sesquioxyde Co_2O_3 und Ni_2O_3 überführt und nun in dem Niederschlage von der einen Hälfte die Menge der letzteren direct massanalytisch bestimmt ²⁾, den Niederschlag von der anderen Hälfte aber zuvor mit Ammoniak kocht, wodurch Nickeloxyd zu Oxydul reducirt und grösstentheils gelöst wird, während Kobaltoxyd unverändert bleibt.

Diese Reduction durch Ammoniakflüssigkeit geht aber nicht so rasch und leicht vor sich, wie man sich durch directe Versuche überzeugen kann, und man ist deshalb bei Anwendung obiger Methode nicht ganz sicher, ob alles Nickeloxyd thatsächlich zu Oxydul reducirt ist.

Diesbezüglich unternommene Versuche haben mich nun auf eine Modification des Fleischer'schen Verfahrens geführt, die auf folgenden Thatsachen beruht.

Versetzt man eine Kobaltlösung mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und Jod und bringt zum Kochen, so wird das Kobalthydroxydul ebenso vollständig in Kobaltoxyd überführt, wie bei der ähnlichen Behandlung mit Brom; Nickeloxydul aber wird durch Kalilauge und Jod nicht verändert. Demgemäss überführt man in der einen Hälfte der vorliegenden Lösung von Kobalt und Nickel durch Kochen mit Kalilauge und Brom beide Metalle in Sesquioxyde, in der anderen Hälfte aber durch ähnliche Behandlung mit Kalilauge und festem Jod oder einer gesättigten Lösung desselben in Jodkalium nur das Kobalt in Kobaltoxyd.

Zur Bestimmung des Sesquioxydes in beiden Niederschlägen ziehe ich wegen der Schärfe der jodometrischen Methoden überhaupt folgendes bekannte Verfahren vor.

Die frisch vom Filter herabzubringenden Niederschläge werden in irgend einem zweckdienlichen Destillationsapparate mit Salzsäure gekocht, das nach dem Schema



sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen und die ausgeschiedene Menge Jods durch $\frac{1}{10}$ Natriumdithionitlösung gemessen.

¹⁾ Auch in seinem Lehrbuch der Titrimethode, zweite Auflage S. 82.

²⁾ Nach Fleischer durch Einbringen in eine mit Schwefelsäure versetzte, überschüssige Eisenoxydulsalzlösung und Zurücktitriren des Ueberschusses mit Chamaeleon.

Da 1 Atom Jod einem Atom Kobalt oder Nickel entspricht, die Atomgewichte letzterer gleich, nämlich 59 sind, so entspricht die Differenz der erforderlichen Anzahl Kubikcentimeter von $\frac{1}{10}$ Natriumdithionitlösung bei beiden Messungen multipliziert mit 0.0059 dem Gewichte des Nickels, die Anzahl der im zweiten Falle, wo durch Kalilauge und Jod nur Kobalt allein in Co_2O_3 überführt wurde, erforderten Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Dithionitlösung, ebenfalls mit 0.0059 multiplicirt, dem Gewichte des Kobalts. Bei dieser Modification des Fleischer'schen Verfahrens kann man das Kobalt direct in einer einzigen Operation maassanalytisch bestimmen, erspart sich bei Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander die Behandlung mit kochender Ammoniakflüssigkeit und ist jedenfalls sicher, dass das Nickel nur als Oxydul in dem betreffenden Niederschlage enthalten ist.

Bei der Ueberführung des Kobalts in Sesquioxid durch Jod in der alkalischen Flüssigkeit setze man von letzterem bei gewöhnlicher Temperatur so lange zu, als die Farbe des Niederschlages noch dunkler wird und bringt erst dann zum Kochen; bei dem grossen Atomgewichte des Jods benöthigt man von diesem relativ grössere Mengen.

Beim Vorwalten des Nickels namentlich wende man die Lösungen beider Metalle in verdünnterem Zustande an, da sonst durch das einschliessende Nickeloxydul die Ueberführung des Kobaltoxyduls in Oxyd nicht vollständig werden könnte.

475. H. Köhler: Beitrag zur Kenntniss der substituirten Chlorstickstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]
(Eingegangen am 16. September.)

Bei seinen Untersuchungen über das Dichloräthylamin machte Wurtz ¹⁾ die Beobachtung, dass dieser Körper nach längerem Stehen ein krystallinisches Produkt abscheidet. Später berichtet Wilm ²⁾, dass sich das Dichloräthylamin an feuchter Luft zersetzt unter Bildung von salzsaurem Aethylamin. Neuerdings hat Tscherniak ³⁾ ebenfalls Untersuchungen über denselben Gegenstand publicirt, und giebt an, dass sich vollkommen reines Dichloräthylamin beliebig lange unzersetzt aufbewahren lasse, und dass er die Abscheidung eines krystallinischen Produkts nur an unreinen Präparaten beobachtet konnte. Vor kurzer Zeit habe ich diesen Körper nach der bequemen Methode von Tscherniak dargestellt, und ihn mit allen Eigenschaften erhalten, wie dieser Forscher sie angiebt. Nachdem durch oft wieder-

¹⁾ Compt. rend. 11, pag. 810.

²⁾ Diese Berichte III, 427.

³⁾ Ebendasselbst IX, 143.

holtes Fractioniren die krystallinischen Ausscheidungen gänzlich aufgehört hatten, blieb das Präparat in einer gewöhnlichen Stöpselflasche während eines Zeitraums von etwa fünf Monaten bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur stehen. Vor Kurzem kam mir dasselbe zufällig wieder unter die Hände, und ich war erstaunt, fast die ganze Menge der Flüssigkeit in einen Krystallkuchen verwandelt zu sehen. Beim Oeffnen der Flasche entwichen mächtige Ströme von Salzsäure; das Produkt hatte ganz den so charakteristischen Geruch des Dichloräthylamins verloren, zeigte aber dafür den des Acetylchlorids. Beim Behandeln der Masse mit Wasser, löste sich der krystallinische Theil mit Leichtigkeit auf, und es hinterblieb eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich allmählig mit Wasser zu zersetzen begann, indem eine schwache Gasentwicklung auftrat. Nachdem diese Zersetzung beendet war, wurde das hinterbleibende schwere Oel mit Hülfe eines Scheidetrichters vom darüber stehenden Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit, deren Menge etwa 3—4 g betragen haben mag, begann bei etwa 50° zu sieden, und von da bis 100° ging eine farblose Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch des Chloroforms zeigte. Ueber 100° ging das Thermometer rasch in die Höhe, die Flüssigkeit färbte sich dunkler und stieß dicke Wolken von Salzsäure aus. Es trat also eine Zersetzung ein, und als bei etwa 230° die Destillation beendet war, war in dem Siedekölbchen eine beträchtliche Menge poröser Kohle zurückgeblieben. Der von 50—100° übergegangene Antheil des Destillats liess sich der geringen Menge halber nicht weiter fractioniren. Ich vermuthete, dass in demselben neben Chloroform noch Acetonitril vorhanden sein könnte, welches sich eventuell nach der Gleichung:



gebildet haben konnte. Um dies zu entscheiden brachte ich einen Theil der Flüssigkeit unter Wasser mit Natriumamalgam in Contact. Es trat so in der That der charakteristische Geruch nach Aethylamin auf, und ein über die Flüssigkeit gehaltener und mit Salzsäure befeuchteter Glasstab gab dicke, weisse Nebel aus. Ein weiterer Antheil des ersten Destillats wurde zur Charakterisirung des Chloroforms mit Hülfe der vorzüglichen Hofmann'schen Carbylaminreaction geprüft. Beim Erwärmen der Flüssigkeit mit Aethylaminlösung und einem Stückchen Kali trat heftige Reaction ein, und verbreitete sich der furchtbare Geruch des Carbylamins. Der über 100° siedende Antheil des Destillats konnte seiner Natur nach leider nicht erkannt werden. Er war stark chlorhaltig, entwickelte beim Erhitzen mit Natronkalk einen unverkennbaren Geruch nach Carbylamin, und zersetzte sich mit Sodalösung unter Gasentwicklung.

Der wässrige Auszug des Zersetzungsprodukts von Dichloräthylamin lieferte beim Eindampfen unter Entweichen von Salzsäure und Essigsäure einen schwach gelb gefärbten Krystallkuchen. Derselbe, ersichtlich das Hauptprodukt der Zersetzung, wurde in gut getrocknetem Zustand mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt. Etwa $\frac{1}{2}$ der Menge desselben löste sich hierbei auf, und es hinterblieb ein schön weisses Krystallpulver, das sich bei der Untersuchung als reiner Salmiak erwies. Die alkoholische Auflösung lieferte beim Verdunsten einen grossblättrigen Krystallkuchen, von sehr hygroskopischer Eigenschaft. Der Schmelzpunkt des Produkts konnte nicht genau ermittelt werden, lag aber bei etwa 80° . Aus nachstehender Analyse ergibt sich, dass dieser Körper aus salzsaurem Aethylamin bestand, also keine höher substituirte Ammoniakbase enthielt:

Angewandte Substanz . . .		= 0.5185 g
Gefundenes Chlorsilber . . .		= 0.9022 g
Chlor		= 43.02 pCt.
	Berechnet	
	für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Chlor	43.55 pCt.	43.02 pCt.

Mit Sicherheit wurde also unter den Zersetzungsprodukten des Dichloräthylamins constatirt des Vorhandensein von Salzsäure, Chlorammonium, salzsaurem Monäthylamin, Chloroform, Acetonitril und Acetylchlorid (theilweise Zersetzbarkeit des öligen Produkts durch Wasser, und Entweichen von Essigsäure beim Eindampfen des wässrigen Auszugs). Wodurch diese Zersetzung veranlasst worden ist und wie sie verlaufen ist, lässt sich schwer entscheiden. Man könnte sich einen Theil der Zersetzungsprodukte nach folgenden Gleichungen entstanden denken:

- 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$,
- 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + 2\text{HCl}$,
- 3) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{Cl}_2$,
- 4) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 + 3\text{HCl}$,
- 5) $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCl}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{CNCl} + \text{HCl}$.

Da es bekannt ist, wie leicht das Dichloräthylamin bei Gegenwart wasserstoffhaltiger Verbindungen wieder Aethylamin regenerirt¹⁾, so ist, wenn man noch berücksichtigt, dass die Salzsäure sich im status nascenti befand, die Gleichung (3) nicht so ganz unwahrscheinlich, wie sie auf den ersten Blick erscheint. Die Entstehung des Chloroforms nach Gleichung (4) und (5) wurde schon von Tscherniak²⁾ bei der Bildung des Dichloräthylamins auf dieselbe Weise

¹⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 257.

²⁾ loc. cit.

interpretirt. Vielleicht geschieht die Bildung auch nach folgendem Schema:



Ob die Feuchtigkeit der Luft gleich zu Anfang der Zersetzung eine Rolle gespielt hat, erscheint zweifelhaft, da das Präparat in einer sonst gut schliessenden Flasche aufbewahrt wurde. Vielleicht wurde die Reaction durch ähnliche capillare Oxydationserscheinungen eingeleitet, wie sie Schiel¹⁾ vor kurzer Zeit beschrieben hat.

Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung werde ich Abstand nehmen, da sich Hr. Tscherniak das Gebiet durch Ankündigung einer Reihe von Reactionen des Dichloräthylamins reservirt hat. Ich nehme gleichzeitig Veranlassung mitzutheilen, dass ich das vor Kurzem²⁾ angekündigte Studium der Reaction von Aethylamin auf Dichloräthylamin unterlassen werde, da ich mich bei genauerer Durchsicht der Literatur überzeugt habe, dass bereits im Jahre 1875 von den HH. Victor Meyer und Ambühl³⁾ in dieser Richtung Versuche angestellt worden sind.

Delft, am 15. September 1879.

476. A. Bělohoubek: Ueber eine directe Darstellung des Propylenglycols aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

Seit längerer Zeit wird schon nach einem kurzen Verfahren gesucht, um Propylglycol möglichst rasch und praktisch darzustellen, ohne dass dies bisher geglückt wäre. Die nachfolgende Mittheilung giebt eine Methode, welche, wie ich glaube, den Anforderungen entspricht.

Wird Glycerin mit Natrium in Form von Amalgam in dem Verhältniss von 92:23, das ist 1 Molekül zu 1 Atom nach und nach zusammengebracht und allmählig angewärmt, so lässt sich nach dem Erkalten fast alles Quecksilber durch Abgiessen von der erkalteten, durchscheinend gummiartigen Masse entfernen. Diese Masse ist nach Letts in der Hauptsache das Mononatriumglycerat, das sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines acrylartigen Geruches zerlegen soll. Ich habe eine solche gummiartige Masse einer trockenen

¹⁾ Diese Berichte XII, 607.

²⁾ Diese Berichte XII, 770.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1078.

Destillation unterworfen und gefunden, dass anfänglich nur Wasser, bei gesteigerter Temperatur aber noch weiter übergehen:

- 1) Gase,
- 2) eine farblose Flüssigkeit, die sich mit dem übergegangenen Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt, und gleichzeitig condensirt sich
- 3) ein braunes, stark riechendes Fluidum, das als specifisch leichterer Körper auf der wässerigen Flüssigkeit obenauf schwimmt.

Das wässerige Produkt, das im vorliegenden Falle das meiste Interesse besass, wurde der Fractionirung unterworfen. Erst stieg das Quecksilber allmählig bis 105° , hierauf rasch bis 170° und blieb dann durch längere Zeit zwischen 180 — 190° stationär. Dieser Antheil wurde nun von 2 zu 2 Grad fractionirt, und es stellte sich heraus, dass sich die Hauptmenge thatsächlich bei 186 — 188° C. uncorr. ansammelte. Das Produkt besitzt einen schwachen, an Allyl erinnernden Geruch und zum Theil auch Geschmack, der von einigen Tropfen einer äusserst brennend schmeckenden Substanz herrührt, die man am besten durch Verdünnen der Fraction mit Wasser und häufiges Ausschütteln mit Aether, in welchen nur äusserst geringe Mengen Glycol übergehen, entfernen kann. Zur Charakterisirung dieser häufig fractionirten Flüssigkeit wurde dieselbe verbrannt, und wurden mit Propylenglycol hinreichend übereinstimmende Zahlen erhalten.

	I.	II.	Propylenglycol
C	47.97	47.77 pCt.	47.36 pCt.
H	10.52	10.79 pCt.	10.53 pCt.

Der corrigirte Siedepunkt lag bei 187° C., das specifische Gewicht beträgt bei 0° C. 1.054, nach Wurtz 1.051.

Die Dampfdichte wurde (auf 766 mm Quecksilber bei 0° berechnet) zu 2.68 gefunden, wogegen die berechnete 2.63 beträgt. Mit Salzsäure nach Angabe Oser's behandelt, erhielt man das Chlorhydrin des Glycols, und dieses lieferte mit Aetzkali eine feuchte, bei 36° uncorr. siedende Flüssigkeit, die das erwartete Propylenoxyd darstellte.

Da der Siedepunkt, die Analyse des Körpers, die Dampfdichte, das specifische Gewicht der Flüssigkeit, die Ueberführbarkeit des Körpers in die Derivate des Propylenglycols, die Consistenz, der süssliche Geschmack und die vollkommene Löslichkeit der Flüssigkeit in Wasser und Alkohol und die geringe Löslichkeit in Aether mit denen des Propylenglycols vollkommen übereinstimmen, so ist wohl auch anzunehmen, dass der vorliegende Körper wirklich ein primär-secundäres Propylenglycol ist. Was das quantitative Ergebniss anbelangt, so ergab sich, dass an Rohpropylenglycol, das ist an Fraction zwischen 183 — 195° , ein anderes Mal zwischen 182 — 186° ca. 10 pCt., berechnet auf das Gewicht des angewandten Glycerins, oder 16 pCt.,

berechnet auf die aus dem Glycerin theoretisch zu erwartende Menge Propylenglycol erhalten wurde.

Nach den Angaben von Letts soll der freiwerdende Wasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf Glycerin das letztere nicht besonders afficiren, und nach meiner, auf zahlreiche Versuche gestützten Ansicht konnte der nascirende Wasserstoff keineswegs als Veranlassung zur Glycolbildung angesehen werden. Aus diesen und manchen andern Umständen wurde dann weiter geschlossen, dass vielleicht das bei weitem wohlfeilere Natriumhydroxyd mit demselben Effect angewendet werden könnte, wie das metallische Natrium.

Es wurden zu diesem Zwecke einige Vorversuche angestellt, und nachdem dieselben einen ähnlichen, äusserlichen Verlauf der Reaction zeigten wie bei Anwendung von metallischem Natrium, so wurden hierauf grössere Mengen von Natriumhydroxyd und Glycerin zu gleichen Molekülen destillirt.

Das wenig fractionirte Produkt lieferte ungefähr 9 pCt. von dem aus dem Glycerin berechneten Glycol.

Wir können ein ungefähres Bild von dem muthmasslichen, chemischen Vorgang gewinnen; wenn wir die Thatsache beachten, dass bei Beginn der Arbeit Wasser übergeht.

Setzen wir dann nach der einfachen Wasserabspaltung das Erhitzen weiter fort, so wirkt das schmelzende Alkali in gleicher Weise wie Kekulé bezüglich des Kalihydrates richtig bemerkte, und wie es neuerdings der bekannte Tollens'sche Reductionsschmelzversuch des Allylalkohols zu normalem Propylalkohol sattsam bestätigte, nicht allein oxydirend, sondern auch hydrogenisirend. Wir finden auch in der That dem oben Angeführten vollkommen entsprechend im Schmelzrückstande mehrere Säuren an Natron gebunden, während die Destillation des Glycols von Strömen von Kohlenwasserstoffen und mehreren unter und über 100° siedenden Produkten begleitet ist.

Wir sehen, dass die Reaction eine Desoxydation eines mehrwerthigen Alkohols bedeutet, und dass sie einen allgemeinen Werth besitzt, indem sie uns gestattet von höher- zu destillirbaren, minderwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

477. B. Brauner: Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutyljodid.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

In einer von Hrn. Prof. Linnemann und mir gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung¹⁾ wurde gezeigt, dass das Einwirkungsprodukt von Silbercyanat auf Isobutyljodid mit Aetzkali eine zu $\frac{2}{3}$ aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 68. — Diese Berichte XI, 1248.

Trimethylcarbinolamin und zu $\frac{1}{2}$ aus Isobutylamin bestehende Aminbase lieferte.

Vorliegende Versuche wurden zum Zwecke eines eingehenderen Studiums dieser Reaction unternommen, und es wurde das Augenmerk besonders auf die Frage gerichtet, bei welchem Punkte der Reaction die Umlagerung stattfindet.

Lässt man das Jodür auf das Silbersalz am Rückflusskühler einwirken, so entsteht unter heftiger Reaction zunächst eine flüchtige Flüssigkeit, welche später verschwindet. Dabei entweicht ein brennbares Gas, welches etwas Cyansäuredampf enthält, und mit Ammoniak gewöhnlichen, bei 131° schmelzenden Harnstoff liefert. Ich hatte die seltene Gelegenheit, das brennbare Gas unter der Anleitung des Hrn. Prof. Bunsen im Heidelberger Laboratorium eudiometrisch zu analysiren und es stellte sich als reines Butylen heraus. Hr. Prof. Bunsen wird das Resultat an anderer Stelle mittheilen.

Das Einwirkungsprodukt giebt mit Aetznatron eine Aminbase, die zum grössten Theil aus tertiärem Butylamin besteht, aber nie frei von etwas Isobutylamin erhalten worden ist.

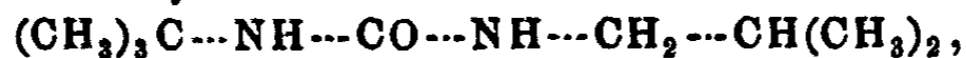
Um die zu Beginn der Reaction auftretende, flüchtige Flüssigkeit zu isoliren, wurde Isobutyljodid wiederholt über frisches Silbercyanat destillirt. Man erhält so eine farblose, zwischen $80-120^{\circ}$ siedende, stark nach Butylen und Cyansäure riechende Flüssigkeit. Dieselbe wurde zunächst fractionirt destillirt, um die über 90° siedenden Antheile, die aus Isobutyljodid mit etwas Isobutylcyanat bestanden, zu entfernen. Die letzte Spur von Jodbutyl wurde durch längeres Erwärmen beseitigt. Endlich erhält man eine farblose, angenehm aromatisch, hinterher stechend riechende Flüssigkeit von 0.8676 spec. Gew. (bei 0°), die bei 85.5° (corr.) siedet. Die Elementaranalyse und die Dampfdichtebestimmung bestätigten die Formel C_4H_9NCO .

	Gefunden		Berechnet
C	60.11	60.69 pCt.	60.61 pCt.
H	9.28	9.17 -	9.09 -
N	14.06	— -	14.14 -

Dampfdichte: Gef. 3.48, ber. 3.42. Dieser Körper ist tertiäres Butylcyanat, $(CH_3)_3C-N\equiv C\equiv O$, wie folgende Reactionen zeigen. Mit Salzsäure giebt er das Chlorhydrat des tertiären Butylamins,

	Gefunden	Berechnet
Cl	32.47 pCt.	32.38 pCt.

welches ebenso wie das aus der Aminbase direct dargestellte um 273° (unc.) schmilzt. Mit Wasser bildet sich der bei 242° (unc.) schmelzende Diharnstoff, $[(CH_3)_3CNH]_2CO$, und derselbe Körper entsteht daraus durch Einwirkung von tertiärem Butylamin. Da das Cyanat mit Isobutylamin einen bei 163° schmelzenden Harnstoff,



bildet, welcher also nicht identisch ist mit dem durch Wasser entstehenden, so erscheint es klar, dass hier kein „Isobutylcyanat“ vorliegt. Mit Aetzkali bildet sich nicht die Aminbase, sondern ebenfalls der bei 242° schmelzende Harnstoff. Das Cyanat erstarrt nicht bei -25° und polymerisirt sich nicht bei Berührung mit Triäthylphosphin, selbst nicht beim Erwärmen. Wird es für sich längere Zeit auf 100° erbitzt, so tritt keine Veränderung ein. Beim längeren Erhitzen auf 180° spaltet es sich vollständig in Butylen und Cyansäure, welche letztere sich zu Cyanursäure polymerisirt. Die Wasserbestimmung der lufttrockenen Krystalle

Gefunden	Berechnet
21.45	20.59

und die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers

	Gefunden	Berechnet
C	28.05	27.91
H	2.66	2.33

bestätigen die Formel der gewöhnlichen Cyanursäure. Beim Erhitzen treten Cyansäuredämpfe auf, und die Lösung der Krystalle giebt das charakteristische, in kochender Natronlauge unlösliche Natriumsalz¹⁾ so wie das violette Cuprammoniumsals der Cyanursäure.

Der Rückstand, welcher bei der Destillation von Isobutyljodid über Silbercyanat zurückbleibt, wurde zunächst mit Aether ausgelaugt. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische und zähe Masse, welche aber weder durch Umkrystallisiren, noch durch Destillation im Vacuum rein zu erhalten war. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieser Körper, wenigstens zum grössten Theile, aus einer mit Butylcyanat isomeren Verbindung besteht.

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₉ NCO
C	57.71 pCt.	60.61 pCt.
H	9.44 -	9.09 -
N	14.44 -	14.14 -

Der mit Aether möglichst erschöpfte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung weisse Nadeln ab, welche zum grössten Theil aus Cyanursäure, zum Theil aber aus Krystallen von Silbercyanat bestehen. Nach Abspülen derselben mit Aether wurde die Cyanursäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt. Die zwischen Fliesspapier getrockneten, blendend weissen Nadeln verloren bei 100° 21.28 pCt. Wasser (ber. 20.59). Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse

	Gefunden	Berechnet
C	27.22	27.91
H	2.78	2.33.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 770.

Beim Erhitzen gab sie Cyansäuredämpfe und zeigte alle sonstigen Reactionen der gewöhnlichen Cyanursäure.

Trägt man Silbercyanat unter Erwärmen in überschüssiges Isobutyljodid ein, indem man die etwa heftiger werdende Reaction durch Kühlen mässigt, so giebt das Produkt mit Aetznatron im Wesentlichen Isobutylamin.

Destillirt man Isobutyljodid über Silbercyanat, welches mit der mehrfachen Menge Sand vermischt ist, so verläuft die Reaction weniger stürmisch als ohne Sand und der um 110° siedende Antheil des Destillats besteht der Hauptsache nach aus Isobutylecyanat. Das letztere liess sich von dem Jodür noch nicht gänzlich befreien, aber durch Behandeln mit Salzsäure wurde daraus das salzsaure Salz eines Butylamins erhalten

	Gefunden	Berechnet
Cl	32.37 pCt.	32.38 pCt.,

welches alle Eigenschaften des Isobutylaminsalzes zeigte.

Ich werde die Details der angeführten Versuche an anderer Stelle mittheilen.

478. B. Brauner: Zur Kenntniss der Molekularumlagerung der Isobutylgruppe.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

Die Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe könnte in einem der folgenden Punkte der eben beschriebenen Reaction vor sich gehen 1) bei der Umwandlung des Jodürs in einen flüssigen Körper, 2) des flüssigen in einen festen Körper, oder 3) bei der Destillation des letzteren mit Kalihydrat.

Wie schon erwähnt, entstehen im ersten Punkte der Reaction zwischen Isobutyljodid und Silbercyanat, wenn man dieselbe möglichst heftig verlaufen lässt, tertiäres Butylecyanat, Cyansäure und Butylen. Das bei 85.5° siedende Cyanat ist, wie seine Reactionen zeigen, tertiäres Butylecyanat. Es ist nicht Isobutylecyanat, denn bei den Reactionen, durch welche seine Natur festgestellt wurde, findet keine Umlagerung statt. Ein vergleichender Versuch mit Isobutylecyanat zeigte nämlich, dass dieses mit Salzsäure wieder nur Isobutylamin liefert. Die Molekularumlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe findet demnach gleich in dem ersten Punkte der Reaction statt.

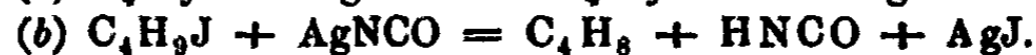
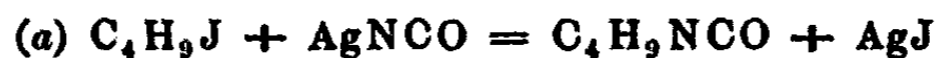
Wird aber die Reaction der zwei genannten Körper durch Anwendung eines Verdünnungsmittels oder durch Kühlung gemässigt, so ist ihr Verlauf im Ganzen ein normaler, und es bildet sich zum grösseren Theile ein Körper, der die Isobutylgruppe enthält und Iso-

butylamin liefert. Dieser Umstand dürfte auch erklären, warum ich bei Wiederholung der Versuche von Prof. Linnemann¹⁾ neben tertiärer Aminbase auch Isobutylamin erhielt, denn die heftige Reaction wurde damals durch Kühlen unterbrochen und nachher erst zu Ende geführt.

Tertiäres Butylcyanat spaltet sich bei höherer Temperatur vollständig zu Butylen und Cyansäure. Man könnte den Körper dieses Verhaltens wegen auch als „cyansaures Butylen“ bezeichnen. Diese Spaltung ist eine eigenthümliche Dissociation, da sich die Cyansäure zu Cyanursäure polymerisirt, und es demnach unentschieden bleibt, ob sich die beiden Dissociationsprodukte beim Erkalten zu der ursprünglichen Verbindung wieder vereinigen können. Dieser Fall ist jedoch unwahrscheinlich, da, wie ich gefunden habe, Butylen und Cyansäure bei 100° so wie bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen können, ohne sich zu vereinigen.

Was den Vorgang bei der angeführten Molekularumlagerung selbst betrifft, so könnte man sich denselben in zweierlei Weise vorstellen. Entweder nimmt man an, dass dabei nach Linnemann²⁾ eine Verschiebung des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffskelett von dem tertiären Kohlenstoffatom zu dem primären stattfindet, oder man hält sich für den vorliegenden Fall an die Ansicht von Heintz³⁾, Tscherniak⁴⁾, Meyer und Forster⁵⁾, derselben und Barbieri⁶⁾ u. A., wonach zuerst vorübergehend Butylen und Cyansäure entstehen würde und erst durch Vereinigung der beiden Körper das tertiäre Butylcyanat.

Sollte es erlaubt sein, sich für eine der angeführten Ansichten zu entscheiden, so würde ich bemerken, dass einige Gründe zu Gunsten der ersteren sprechen. Ich habe, wie erwähnt, gefunden, dass bei der Einwirkung des Butyljodürs auf Silbercyanat neben der Bildung von tertiärem Butylcyanat (a) auch eine zweite Reaction (b) verläuft, welche darin besteht, dass die Hälfte des angewandten Isobutyljodids sich in Butylen verwandelt und das letztere neben Cyansäure entweicht.



Aehnliches Verhalten beobachtete Wurtz⁷⁾ bei tertiärem Isoamyljodid. A. W. Hofmann⁸⁾ fand, dass bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbercyanat selbst bei 0° die Reaction aus-

¹⁾ l. s. cit.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 247; 162, 19 u. s. w.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 544.

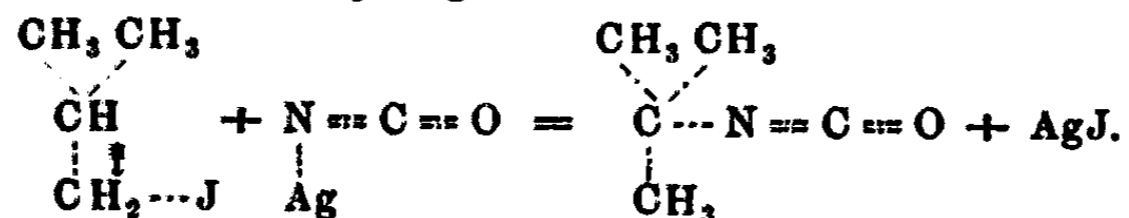
⁶⁾ Diese Berichte X, 157.

⁷⁾ Ann. chim. phys. (4) III, 23.

⁸⁾ Diese Berichte VII, 512.

schliesslich nach dem Schema (b) verläuft. Die angeführten Beobachtungen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass sich Cyansäure und Butylen bei ihrer Entstehung untereinander verbinden, obwohl dazu alle Bedingungen gegeben sind, und dass demnach das tertiäre Butylcyanat dieser Vereinigung seine Entstehung verdankt. Gegen eine solche Vereinigung spricht auch die Neigung des Cyanats, in Butylen und Cyansäure zu zerfallen.

Nach dem Angeführten kann man sich von der Reaction zwischen Isobutyljodid und Silbercyanat ungefähr folgende Vorstellung machen: Zunächst tritt eine Umlagerung ein nach dem Schema:



Ein anderer Theil der Körper setzt sich nach dem Schema (b) zu Butylen und Cyansäure um. Die Cyansäure und das Cyanat polymerisiren sich zuletzt zu festen Körpern. Ueber die Polymerisation des Cyanats sollen spätere Untersuchungen Aufschluss geben.

Es sei mir endlich erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Professor Linnemann, auf dessen Anregung diese Untersuchungen unternommen wurden, für seine freundliche Theilnahme und seine werthen Rathschläge meinen Dank zu sagen.

479. **Erwin Eichler: Beiträge zur Kenntniss der Octylderivate.**
 [Mittheilung aus d. Laborat. d. pharmaceutischen Instituts d. Univers. Breslau.]
 (Eingegangen am 19. September.)

Obgleich es seit der Entdeckung Zinckes,¹⁾ dass das ätherische Oel von *Heracleum Sphondylium* seiner Hauptmasse nach aus Essigsäureoctylester bestehe, verhältnismässig leicht ist, sich Material zum weiteren Ausbau der Octylderivate zu beschaffen, so sind dieselben dennoch bis jetzt noch nicht in grosser Anzahl dargestellt und studirt worden. Was wir durch die Untersuchungen von Zincke und v. Renesse über Octylverbindungen wissen, ist wenig genug und auch Möslinger hat sich auf die Beschreibung einer nicht allzu grossen Anzahl von Octylderivaten beschränken müssen. Ich habe demnach unter Anknüpfung an die Arbeit von Möslinger²⁾ in meiner Inauguraldissertation versucht, unsre Kenntniss der Octylverbindungen zu erweitern. Ich bemerke von vornherein, dass ich die Beobachtung von Möslinger bestätigen muss, dass im Allgemeinen die Reactions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 1 ff.

²⁾ Diese Berichte IX, 999.

fähigkeit des Octylalkohols die Darstellung seiner Derivate bedeutend erleichtert, dass es aber häufig schwer, wenn nicht gar unmöglich ist, dieselben vollkommen rein zu erhalten.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war natürlich der Alkohol selbst, welchen ich mir in bekannter Weise durch Verseifen aus dem Essigsäureoctylester darstellte. Das ätherische Heracleumöl habe ich von Hrn. Apotheker Pupke aus Neisse bezogen, wo dasselbe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Poleck dargestellt wird; das Oel war von vorzüglicher Beschaffenheit und gab eine sehr gute Ausbeute an Octylalkohol.

Als Ausgangspunkt für die meisten Reactionen diente das Octyljodid, welches ich daher in grösseren Mengen dargestellt habe. Ich habe mich hierbei mit bestem Erfolge der Linnemanu'schen Methode, der Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Octylalkohol, bedient und kann dieselbe, gleich Möslinger, bestens empfehlen. Wo, wie im vorliegenden Falle, die Darstellung von grösseren Mengen Jodid Hauptfrage ist, darf man sich durch den bedeutenderen Jodverbrauch nicht abschrecken lassen, diese wirklich vortreffliche Methode anzuwenden.

Zunächst habe ich versucht, einige metallorganische Octylverbindungen darzustellen.

a) Quecksilberdioctyl, $\text{Hg} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right.$

Dasselbe erhielt ich leicht nach der Methode von Frankland und Duppa¹⁾ durch Wechselwirkung von Jodoctyl und ganz verdünntem Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther. Wenn man so lange Amalgam zusetzt bis keine Erwärmung mehr eintritt, so ist die Umsetzung eine vollkommene. Man thut gut, das gebildete Quecksilberdioctyl dem Gemenge durch Aether zu entziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, den Kopf einnehmendem Geruche und dem spec. Gew. 1.342 bei 17° C; dieselbe lässt sich nicht destilliren, sondern zerfällt bei 200° C in Dioctyl und metallisches Quecksilber. Jedoch hindert die Unmöglichkeit der Destillation nicht die Reindarstellung des Präparates. Wenn man frische Jodoctyl, reines Essigäther und sehr verdünntes Natriumamalgam anwendet, so erhält man ein ganz reines, von Nebenprodukten freies Präparat. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.362 g Substanz gaben nach Frankland und Duppa's Methode²⁾ 0.263 g Wasser, 0.597 g Kohlensäure und 0.168 g Quecksilber;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 170.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 170.

- II. 0.332 g Substanz, nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0.213 g Wasser und 0.545 g Kohlensäure;
 III. 1.341 g Substanz gaben, mit Königswasser zerstört, mit phosphoriger Säure reducirt und auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet, 0.738 g Quecksilberchlorid.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₆	192	45.07 pCt.	44.96 pCt.	44.82 pCt.	—
H ₁₇	34	7.98 -	8.07 -	7.12 -	—
Hg	200	46.95 -	46.40 -	— -	46.67 pCt.
	426	100.00 pCt.			

Quecksilberdioctyl ist in Wasser unlöslich, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.



Bringt man Quecksilberdioctyl mit festem Jod zusammen und fügt Alkohol hinzu, so entsteht sofort ein weisser, seidenglänzender Niederschlag von Jodquecksilberoctyl, welcher in heissem Alkohol leicht löslich ist. Hieraus umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, ergab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0.421 g Substanz gaben 0.224 g Quecksilberchlorür und 0.224 g Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet
C ₈	96	21.82 pCt.	—
H ₁₇	17	3.87 -	—
Hg	200	45.45 -	45.13 pCt.
J	127	28.86 -	28.50 -
	440	100 pCt.	



Mit Quecksilberchlorid giebt Quecksilberdioctyl einen weissen Niederschlag von Chlorquecksilberoctyl, derselbe wurde in gleicher Weise wie die Jodverbindung behandelt und analysirt.

0.459 g Substanz gaben 0.311 g Quecksilberchlorür und 0.187 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
C ₈	96	27.50 pCt.	—
H ₁₇	17	4.87 -	—
Hg	200	57.44 -	57.51 pCt.
Cl	35.5	10.19 -	10.02 -
	348.5	100.00 pCt.	

Quecksilberoctylhydroxyd, $\text{Hg} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{OH} \end{array} \right.$.

Chlorquecksilberoctyl in heissem Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgewaschenen Silberoxyd 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, giebt mit Leichtigkeit Quecksilberoctylhydroxyd, $\text{Hg} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{OH} \end{array} \right.$. Dasselbe krystallisirt in schönen, gelben Blättchen, schmilzt bei 75°C constant, ist in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, dagegen ungemein leicht in kaltem Alkohol löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch, sie treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen und fällt Metallsalze, so wird Eisenchlorid, Kalialaun, Zinksulfat, Kupferacetat gefällt. Im letzteren Fall entsteht ein grauer Niederschlag und beim Erwärmen wird Kupfer reducirt, während der in einer Lösung von Kalialaun entstehende, voluminöse Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Aus kaltem Alkohol umkrystallisirt, abgepresst und getrocknet gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0.359 g Substanz gaben nach der Methode von Frankland und Duppa 0.376 g Kohlensäure, 0.187 g Wasser und 0.217 g Quecksilber,
- 2) 0.220 g Substanz, mit Königswasser zerstört und mit phosphoriger Säure reducirt, gaben auf bei 100° getrocknetem Filter 0.156 g Quecksilberchlorür.

C_8	96	29.09 pCt.	28.56 pCt.	—
H_{17}	18	5.45 -	5.60 -	—
Hg	200	60.60 -	60.47 -	60.00 pCt.
O	16	4.86 -	—	—
340		100.00 pCt.		

Dioctyl, $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right.$.

Es wurde ferner versucht, nach der Methode von Frankland und Duppa Zinkdioctyl darzustellen, d. h. durch directe Einwirkung von Zinkstaub auf Quecksilberdioctyl bei einer Temperatur von 180°C . Der Erfolg war ein negativer. Die Hauptmasse verharzte und es konnte bei der Destillation überhaupt keine zinkhaltige Fraction erhalten werden, anstatt dessen wurde ein bei $277-279^\circ \text{C}$ siedender, stark nach Calmus riechender Körper abgeschieden. Derselbe erstarrte in einer Kältemischung vollkommen zu einer strahlighkrystallinischen Masse, welche bei 14°C schmolz und dann ein leicht flüssiges Liquidum von dem spec. Gew. 0.7438 bei 15°C darstellte. Dieselben Eigenschaften besass der durch Erhitzen des Quecksilberoctyls im zugeschmolzenen Glasrohr bei 200° unter Abscheidung von metallischen Quecksilber erhaltene Körper. Beide stimmen bezüglich ihres Siede-

punktes und Verhaltens ziemlich mit dem von Tb. Zincke¹⁾ erhaltenen Dioctyl überein. Die Analysen stimmen auch leidlich mit der Formel $(C_8H_{17})_2$.

- 1) 0.318 g, Substanz durch Einwirkung von Zink auf Quecksilberoctyl erhalten, gaben nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt 0.986 g Kohlensäure und 8.445 g Wasser.
- 2) 0.489 g Substanz, durch Erhitzen des Quecksilberoctyls bei 200° erhalten, gaben, in derselben Weise behandelt, 1.536 g Kohlensäure und 0.668 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
C_{16}	192	84.96 pCt.		84.55 pCt.	85.63 pCt.
H_{34}	34	15.04 -		15.54 -	15.58 -
		226	100.00 pCt.		

Die zur Controle dieser Analysen ausgeführten Dampfdichtebestimmungen haben jedoch gezeigt, dass der Körper durch einen anderen von naheliegendem Siedepunkte und ähnlicher Zusammensetzung (vielleicht Dioctylen) verunreinigt war.

Diese Dampfdichtebestimmung der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen mit dem Hofmann'schen Apparat und im Anilindampf, gab folgende Daten:

- 1) $B = 756.83$ mm, $V = 74.3$ (corrig), $T = 182^\circ$ C, $t = 13^\circ$ C, $h = 590$ mm, $G = 83.4$ mg, $l = 265$ mm, $s = 11.77$ mm woraus sich unter Zugrundelegung der Hofmann'schen Formel die Dichte mit Beziehung auf Wasserstoff zu 96.01 berechnet.
- 2) $B = 754.58$ mm, $V = 73.3$ (corrig), $T = 183^\circ$ C, $t = 12^\circ$ C, $h = 580$ mm, $G = 83.5$ mg, $l = 260$ mm, $s = 12.13$ mm, woraus sich ganz in derselben Weise wie oben die Dampfdichte zu 99.26 berechnet, während die Formel des Dioctyls 113 fordert. Da ich momentan nicht mehr über genügendes Material verfüge, so behalte ich mir die Klarstellung dieser Angelegenheit vor.

b) Nitrooctan, $C_8H_{17}NO_2$.

Zur Darstellung des Nitrooctans bediente ich mich der Methode von V. Meyer¹⁾, nämlich der Einwirkung von Jodoctyl auf Silbernitrit. Das Produkt dieser Reaction ist eine hellgelbe, schwach den Kopf einnehmend riechende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Nitrooctan und Salpetersäureoctylester darstellt. Bei der fractionirten Destillation lassen sich hauptsächlich 2 Fractionen abscheiden, nämlich von 171—180° C und von 205—212° C; die Erstere gab beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 16.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 23.

Verseifen mit alkoholischem Kali Octylalkohol und Kaliumnitrit; die Letztere gab mit salpetriger Säure und alkoholischem Kali nach einander behandelt beim Ansäuern die von V. Meyer bei den primären Nitrokörpern bis zum Pentan bereits beobachtete Rothfärbung, welche durch einen Ueberschuss von Säure hinweggenommen, von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung wieder hervorgerufen werden konnte. Durch diese Reaction ist die bei 205—212° C siedende Fraction als primäres Nitrooctan charakterisirt; dieselbe war jedoch trotz dreissigmaligem Rectificiren nicht von constantem Siedepunkte zu erhalten. Zwei Analysen welche von dieser Fraction gemacht wurden, erwiesen dieselbe als unrein, wenn sie auch annähernd stimmen. Um wenigstens einen analytischen Anhalt zu haben, wurde frisches Jodoctyl mit überschüssigem Silbernitrat so lange behandelt bis sich die Substanz als jodfrei erwies, dann wurde mit Aether extrahirt, filtrirt, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende, hellgelb gefärbte Flüssigkeit analysirt. Dieselbe ergab folgende, mit der Formel $C_8H_{17}NO_2$ gut stimmende Zahlen:

- 1) 0.485 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1.077 g Kohlensäure und 0.437 g Wasser,
- 2) 0.378 g Substanz, in derselben Weise behandelt, gaben 0.832 g Kohlensäure und 0.369 g Wasser,
- 3) 0.641 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 51 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 743.3 mm Druck.

		Berechnet	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	60.37 pCt.	60.55 pCt.	60.02 pCt.	—
H_{17}	17	10.69 -	10.01 -	10.84 -	—
N	14	8.82 -	—	—	9.03 pCt.
O_2	32	20.12 -	—	—	—
		159 100.00 pCt.			

Diese Analysen entscheiden allerdings nicht, ob der gebildete Körper der Formel $C_8H_{17}NO_2$ oder $C_8H_{17}ONO$ entspricht. Bei der fractionirten Destillation eines Theils dieser Substanz wurden circa 10 pCt. zwischen 171—180° C siedende Antheile erhalten. Auf Grund der Annahme, dass Nitrooctan sich unzersetzt nicht destilliren lasse, und dass es andererseits nicht wahrscheinlich sei, dass die vorhandenen zehn Procente des Salpetrigsäureester die weiteren Reactionen stören würden, wurde bei allen noch zu beschreibenden Operationen die mit Aether extrahirte Substanz ausschliesslich angewandt.

Wässrige Kali- und Natronlösung wirken auf Nitrooctan gar nicht ein, von alkoholischem Kali wurde es jedoch mit rother Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Mit Benzol verdünnt und mit Natriumscheiben behandelt, erstarrte es unter schwacher

Gasentwicklung zu einer weissen Schmiere, welche sich in Alkohol löste, jedoch trotz mehrfacher Bemühungen nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es musste demnach auf die Analyse verzichtet werden. Auch andere Metallsalze wurden nicht erhalten.

Octylnitrolsäure.

Behufs Isolirung der Nitrolsäure wurden etwa 20 g der extrahirten Substanz mit der zehnfachen Menge Wasser vermischt, und salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurden die Oeltropfen rasch abgehoben, mit alkoholischem Kali versetzt und einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt; es trat, wie schon oben erwähnt, die durch Bildung von nitrolsaurem Kali bedingte Rothfärbung ein. Alsdann wurde Schwefelsäure zugefügt bis die Farbe verschwunden war und mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb nur ein weisser Syrup und keine Krystalle. Wiederholte Versuche führten zu demselben Resultat. Da dieser Syrup nicht füglich der Analyse unterworfen werden konnte, andererseits aber keine Mittel zu Gebot standen, eine so leicht zersetzbare Substanz, wie eine Nitrolsäure zu reinigen, so wurde zur Identificirung dieses Körpers derselbe Weg eingeschlagen, welchen Eugen Demole¹⁾ bei der Isobutylnitrolsäure benutzt hatte.

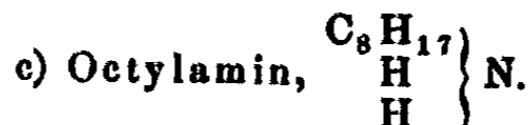
Als Nitrolsäure musste die Substanz beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von nitrosen Dämpfen in eine einbasische Säure von demselben Kohlenstoffgehalt zerfallen. Dies war in der That der Fall. In dieser Weise behandelt, gab die Octylnitrolsäure Octylsäure, und führte die Analyse ihres Silbersalzes zu nachstehenden Zahlen:

1) 0.382 g Substanz gaben geglüht 0.162 g Silber,

2) 0.412 g Substanz, 0.177 g Silber.

Berechnet f. $C_7H_{15}COOAg$	Gefunden	
	I.	II.
42.69 pCt.	42.40 pCt.	42.96 pCt.

Dadurch ist aber auch die oben beschriebene Substanz als Octylnitrolsäure charakterisirt und gleichzeitig bewiesen, dass die V. Meyer'sche Reaction auch für eine so kohlenstoffreiche Reihe, wie die Octylreihe, ihre volle Gültigkeit hat.²⁾



Diese Verbindung wurde durch Reduction von Nitrooctan mittelst Eisenfeile und Eisessig dargestellt. Dabei verhält sich dasselbe ganz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 147.

²⁾ cf. diese Berichte XII, 628.

analog den Nitroverbindungen niederer Radicale. Octylamin ist bereits von van Renesse allerdings auf andere Weise (durch Behandeln des Octyljodides mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren) erhalten worden, doch glaube ich, dass der von mir eingeschlagene Weg der bequemere ist. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und zweimalige Rectification des durch den Scheidetrichter getrennten Destillat erhielt ich mit grosser Leichtigkeit das constant zwischen 185 bis 187° C siedende Octylamin. Bei der Analyse des Platindoppelsalzes wurden nachstehende Zahlen erhalten:

- 1) 0.106 g Substanz gaben 0.030 g Platin,
- 2) 0.376 g Substanz, gaben in derselben Weise behandelt, 0.1095 g Platin.

Berechnet Platingehalt für (C ₈ H ₁₇ NH ₂ Cl) ₂ PtCl ₄	Gefunden Platingehalt	
	I.	II.
29.5 pCt.	28.3 pCt.	29.12.

Die Bildung von secundären und tertiären Aminen scheint bei dieser Methode angeschlossen.

Van Renesse hat nun ein eigenthümliches Verhalten bei seinem Octylamin beobachtet, ein Krystallisiren mit Wasser, eine Hydratbildung, wie er meint. Genannter Forscher hat sich zwar dieses Arbeitsgebiet vorbehalten, da er aber seit Jahren hierauf nicht zurückgekommen ist, so habe ich nicht gezögert, dieser Sache näher zu treten.

Ich habe nun eine Krystallisation des ungeschiedenen Destillates nicht bemerkt, wohl aber gelang es mir, Krystalle dadurch zu erhalten, dass ich einige Tropfen der Substanz auf ein Uhrglas goss, über dieses einen mit Wasserdämpfen beschlagenen Trichter stülpte und nun stehen liess; nach 6 Tagen war die Masse zu einem von Krystallen durchsetzten Brei erstarrt. Die Krystalle liessen sich leicht durch Fliesspapier appressen und aus Wasser umkrystallisiren. Ich suchte nun eine grössere Menge Substanz darzustellen, obgleich ich aber mein ganzes Material hierzu aufwandte, gelang es mir doch nicht mehr zu erhalten, als zu einer Stickstoffbestimmung und zu einigen qualitativen Reactionen hinreichte. Die erstere hätte mich fast veranlasst, die Behauptung von van Renesse zu bestätigen, die letzteren haben das directe Gegentheil leicht bewiesen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate.

0.1795 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 15 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 761.34 mm Druck; das entspricht einem Stickstoffgehalt von 9.80 pCt.; nun ist aber

Stickstoffgehalt berechnet für		Gefunden
C ₈ H ₁₇ NH ₂	C ₈ H ₁₇ NH ₂ + H ₂ O	
10.82 pCt.	9.65 pCt.	9.80 pCt.

Die Analyse würde demnach sehr gut auf die Formel



stimmen.

Ich war daher schon geneigt anzunehmen, dass die Ansicht von v. Renesse richtig sei, als mich folgende Reaction vom Gegentheil überzeugte.

Ich behandelte ein wenig der Substanz mit verdünnter Salzsäure und bemerkte dabei ein Aufbrausen; hiernach schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Substanz kohlen säurehaltig sei. Ein weiterer Versuch war sofort überzeugend. Die Krystalle gaben beim Erwärmen mit ausgekochtem und filtrirtem Kalkwasser eine milchige Trübung, welche sich leicht als ein Niederschlag von Calciumcarbonat charakterisiren liess.

Hätte ich genügend Substanz besessen, um eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu machen, so hätte mich wahrscheinlich schon die Analyse über die Natur der Substanz aufgeklärt; da ich jedoch nur eine Stickstoffbestimmung machen konnte, so wäre ich ohne jene Reaction wahrscheinlich in denselben Irrthum wie v. Renesse verfallen. Denn obige Analyse stimmt sowohl für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wie für $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$.

Denn:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$
N	9.8 pCt.	9.65 pCt.	9.27 pCt.

Das Plus würde also in beiden Fällen innerhalb der bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung gestatteten Fehlergrenzen liegen.

Ich meine jedoch, dass die oben angeführte Reaction überzeugend ist, dass wir es hier einfach mit einem Additionsprodukt oder, wenn man will, mit einem kohlen sauren Salze zu thun haben. Das Octylamin verhält sich also ganz analog dem Aethylamin, von welchem eine gleiche Verbindung mit gleichen Eigenschaften längst bekannt ist. Es ist also nicht der Wasser-, sondern der Kohlen säuregehalt der Luft, welcher die Krystallisation veranlasst und es hätten sich die Krystalle jedenfalls auch gebildet, wenn ich den Trichter nicht mit Wasserdämpfen hätte beschlagen lassen.

Dass van Renesse die Krystallisation schon im Scheidetrichter beobachtete, und ich nicht, hat jedenfalls darin seinen Grund, dass er wahrscheinlich einen offenen Trichter anwandte, während der meinige durch einen eingeriebenen Stopfen verschlossen war.

d) Salpetrigsäureoctylester, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}$.

Man erhält denselben leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in Octylalkohol und Erhitzen im geschlossenen Gefässe auf 100°C . Er siedet bei $175 - 177^\circ\text{C}$., hat ein specifisches Gewicht von 0.862 bei 17°C . und ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether

und Alkohol. Die Analyse ergab folgende, gut mit der Formel $C_8 H_{17} O N O$ stimmende Zahlen.

1) 0.462 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd nach Liebig verbrannt, 1.015 g Kohlensäure und 0.451 g Wasser.

2) 0.429 g Substanz gaben nach Dumas 34 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 746.68 mm Druck.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	60.38 pCt.	59.91	—
H_{17}	17	10.69 -	10.84	—
N	14	8.81 -	—	9.11 pCt.
O_2	32	20.12 -	—	—
		<hr/>		
		159 100.00 pCt.		

Octylecyanid, $C_8 H_{17} CN$.

Obgleich bereits Zincke und Franchimont ¹⁾ Octylecyanid erhalten haben, so haben sie dasselbe doch nicht näher untersucht und analysirt, sondern direct auf Nonylsäure verarbeitet. Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung zum Aufbau höherer Reihen habe ich es nicht für überflüssig gehalten, dieselbe rein darzustellen. Octylecyanid wird leicht durch Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalium im Ueberschuss im Condensationskolben oder am Rückflüsskühler auf 180° C. erhalten; es siedet constant zwischen 214—216° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0.786 bei 16° C. Es ist in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich analog den Cyaniden der kohlenstoffärmeren Radicale. Die Analysen der reinen Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0.448 g Substanz, nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1.251 g Kohlensäure und 0.472 g Wasser.

II. 0.403 g Substanz, nach Will und Varrentrapp mit Natronkalk verbrannt und das Ammoniak in titrirter Salzsäure aufgefangen, gaben 0.0459 g Ammoniak = 0.0378 g Stickstoff.

III. 0.367 g Substanz von einer späteren Darstellung, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1.041 g Kohlensäure und 0.401 g Wasser.

IV. 0.602 g Substanz gaben nach Dumas 54 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 745.55 mm Druck.

			I.	II.	III.	IV.
C_8	108	77.69 pCt.	76.75 pCt.	—	77.32	—
H_{17}	17	12.24 -	11.70 -	—	12.16	—
N	14	10.07 -	—	9.37	—	10.30
		<hr/>				
		139 100.00 pCt.				

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 333.

Die Analysen stimmen also ziemlich gut mit der Formel $C_8 H_{17} CN$.

Ein Versuch in die secundäre Reihe zu gelangen, missglückte gänzlich, da bei der Behandlung von Iodoctyl mit alkoholischem Kali nicht Octylen, sondern Octylalkohol gebildet wurde.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt worden. Die Anregung hierzu ging von Hrn. Prof. Poleck aus und spreche ich demselben, meinem hochverehrten Lehrer, hierdurch für seine freundliche Leitung und Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Breslau, den 12. April 1879.

480. Alexander Adler: Ueber die Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige neue Derivate des Chrysens¹⁾.

(Mittheilung aus d. Laborat. des pharmaceut. Instituts d. Univers. zu Breslau.)
(Eingegangen am 19. September.)

Die bedeutenden Braunkohlenlager, welche sich besonders in der Gegend zwischen Zeitz und Weissenfels in der Provinz Sachsen hinziehen, hatten schon lange die Idee angeregt, dieselben zu technischen Zwecken zu verwerthen. Nach vielen missglückten Versuchen gelang es endlich zu Anfang der fünfziger Jahre eine lohnende Verarbeitung derselben auf Photogen, Paraffin, Solaröl, Asphalt und Schmieröl aufzufinden. Als vorzüglichstes Rohmaterial dieser sächsischen Mineralöl- und Paraffinfabrikation dient eine zwar erdige, aber zur Erzeugung von Leuchtstoffen ganz vorzügliche Braunkohle, von Kenngott Pyropissit genannt. Dieses Mineral ist im trockenem Zustande gelblich weiss, leicht zerbröckelnd, von matt erdigem Bruche, bei 170° schmelzend und an der Lichtflamme entzündet, mit heller, russender Flamme brennend. Nach der Analyse von Grouven²⁾ enthielt es in 100 Theilen

66.24 pCt. C, 10.55 pCt. H, 13.34 pCt. O, 0.01 pCt. N und 9.86 pCt. Asche.

Die Schweiß- oder Paraffinkohle wird in stehenden oder liegenden Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Während man bei vorsichtiger Destillation aus Glasretorten bei reinstem Pyropissit im Mittel 66 pCt. Theer erhält, erzielt man aus dem jetzt zur Verfügung stehendem Rohmaterial bei gut geleitetem Process selten mehr als

¹⁾ Inauguraldissertation, Breslau im Juni 1879.

²⁾ Grotowsky, der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen. Separatabdruck aus der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. XXIV.

10 pCt. Theer. Die Zersetzung der Braunkohlen beginnt bei 112° C., bei 150—200° gewinnt man die grösste Menge Theer und es entwickeln sich weniger Gase. Man zieht die Destillation aus stehenden Retorten vor, da sie, abgesehen von der Raumersparniss, einen continuirlichen Betrieb bei leichterer Bedienung gestatten, ferner eine fünffach grössere Leistungsfähigkeit besitzen als die liegenden Retorten und eine grössere Theerausbeute von besserer Qualität gewähren.

Der aus dem Pyropissit erhaltene Theer ist von gelblich brauner Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur von fester, butterähnlicher Consistenz. Er schmilzt bei 15—30° und besitzt ein spez. Gewicht von 0.820—0.935. Der Theer wird nun zunächst entwässert und dann rectificirt, und zwar wird er entweder für sich destillirt und das erhaltene Paraffin mit Natron und dann mit Schwefelsäure gereinigt; oder man behandelt ihn mit Schwefelsäure, wäscht mit Wasser aus und destillirt dann über Kalk. Am vortheilhaftesten setzt man nach Grotowsky ¹⁾ dem Theer $\frac{1}{2}$ pCt. Calciumhydroxyd zu, unterwirft ihn einer einmaligen Destillation und behandelt den als Paraffinmasse übergehenden Antheil mit Schwefelsäure. Um die bei der Rectification stets auftretende Gasentwicklung zu beschränken, wird mit einfacher oder doppelter Dampfzuführung destillirt. Je nach der Qualität des Theers bleibt ein sehr kohlenstoffreicher Rückstand, 1—5 pCt., welcher meist als Brennmaterial Verwendung findet. Es setzt sich ferner theils im Retortenhalse, theils im Schlangenrohr ein Sublimationsrückstand ab, welcher jedesmal nach beendigter Destillation durch Eintreiben von Wasserdampf entfernt wird.

Dieser Sublimationsrückstand war Gegenstand meiner Untersuchung. Er stammte aus der Paraffinfabrik zu Köpsen bei Weissenfels in der Provinz Sachsen, deren Director, Herr Grotowsky, mit grosser Liberalität dem pharmaceutischen Institut der Universität in Breslau eine Reihe der in der genannten Fabrik erzeugten Produkte zur Verfügung gestellt hatte.

Dieser Rückstand war eine poröse, in grösseren Stücken oft harzige Masse von grüner Farbe und eigenthümlich theerähnlichen Geruch. Sie verbrannte auf dem Platinblech mit stark russender Flamme und hinterliess dabei einen nur unbedeutenden Rückstand. Was ihre Zusammensetzung anlangt, so bestand sie aus ca.

17 pCt. in kaltem Schwefelkohlenstoff löslichen Theilen,
78 pCt. einer gelben Substanz und
5 pCt. unlöslichen Rückstand.

Die siebzehn Procente in kaltem Schwefelkohlenstoff lösliche Theile waren harzige Massen, aus denen sich keine homogene Verbindung isoliren liess und die fünf Procente unlösliche Rückstände Kohle und zu meist anorganischer Natur.

¹⁾ l. c.

Die Hauptmasse stellte eine gelbe, in Nadeln krystallisierende Substanz dar, deren Identität mit Chrysen durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten, ferner durch die Elementaranalyse und durch die Darstellung einiger charakteristischer Substitutionsprodukte nachgewiesen werden konnte.

Der gelbe Körper löste sich fast gar nicht in Alkohol, äusserst schwer in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr lösten kochendes Benzol, Eisessig und heisser Schwefelkohlenstoff. Alle Lösungen fluorescirten schön blau. Aus Eisessig schied er sich in den von Liebermann ¹⁾ beschriebenen Krystallen von dieser Gestalt

◇ aus. Der Schmelzpunkt lag bei 247—248°. Sein chemisches Verhalten stimmte völlig mit dem von Liebermann beschriebenen Verhalten des Chrysens überein. Die von Berthelot als charakteristisch für das Chrysen beschriebene Doppelverbindung mit Pikrinsäure erhielt ich bei Anwendung einer Benzollösung in Gestalt von bräunlichorange gefärbten Nadeln.

Die Analysen gaben nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₈	94.73 pCt.	93.56	93.68 pCt.
H ₁₂	5.27 -	6.45	5.59 -

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieser Substanz mit Chrysen wurde das charakteristische Chinon dargestellt. Das nach den Angaben von Liebermann erhaltene Chrysochinon besass alle von diesem Forscher beschriebenen Eigenschaften, es löse sich, wenn auch nicht gerade leicht, so doch besser als das Chrysen in kochendem Alkohol, aus welchem es sich in rothen Nadeln ausschied, ferner in Eisessig und Benzol. In kalter Schwefelsäure löste es sich mit der charakteristischen, schönen, blauen Farbe. Der Schmelzpunkt schien zwischen 225 und 230° zu liegen.

Die Analyse gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₆	83.72 pCt.	84.34	82.89 pCt.
H ₁₀	3.88 -	4.25	4.31 -
O ₂	12.40 -	—	—

Bei der überaus schweren Verbrennlichkeit des Chrysens und Chrysochinons wurde bei den Analysen eine von Hrn. Gissmann vorgeschlagene Methode benutzt. Die Substanz wurde mit grob zerriebenem, eisenfreien Bergkrystall gut gemischt und dann im Sauerstoffstrom verbrannt. Man nimmt bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen eine ebenso lange Verbrennungsröhre, wie bei Anwendung von Kupferoxyd, bei leichter verbrennlichen genügt ein kürzeres Rohr.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 299 ff.

Man bringt an das hintere Ende des Rohrs einen Asbestpfropfen und eine 6—7 cm lange Quarzschicht, dann die mit Quarz innig gemischte Substanz und vor dieser eine 35—40 cm lange Quarzschicht und schliesslich wieder einen Asbestpfropfen. Man leitet nun Sauerstoff durch das Rohr, bis alle Luft verdrängt ist und erhitzt dann zunächst die vordere, den Absorptionsapparaten zunächst liegende Schicht und dann die hintere Quarzschicht zum Glühen, so dass der Sauerstoff heiss mit der Substanz in Berührung kommt. Man nähert sich nun mit der Flamme der Mischung, welche die Substanz erhält und diese verbrennt dann unter lebhaften Erglühen. Für gewöhnlich genügt ein Bunsen'scher Brenner zur vollständigen Verbrennung der Substanz und ihrer Regulirung. Die Verbrennung geht ganz gleichmässig von statten, es wird keine Kohlensäure mit fortgerissen, da in einem dem Kaliapparate vorgelegten Kölbchen keine Spur einer Trübung nachgewiesen werden konnte. Sie ist beendigt, wenn der Quarzsand völlig weiss gebrannt ist und der Sauerstoff gleichmässig durch die Kugeln des Kaliapparats hindurch geht. Die Methode ist für schwer verbrennliche Substanzen sehr zu empfehlen. Controlanalysen mit anderen Substanzen gaben gute Resultate.

Das nach den Methoden von Liebermann dargestellte Mono- und Tetranitrochrysen besaßen die von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften. Die Analyse, bei welcher die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und der Stickstoff als Gas gemessen wurde, bestätigten ihre Identität.

Mononitrochrysen.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	79.12 pCt.	78.72 pCt.
H ₁₁	4.03 -	4.75 -
N	5.42 -	5.42 -
O ₂	11.11 -	—

Tetranitrochrysen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.73 pCt.	14.09 pCt.

Ausgehend von diesen bekannten Derivaten des Chrysens versuchte ich einige neue darzustellen.

Bibromchrysochinon, C₁₈H₈Br₂O₂.

Liebermann ¹⁾ hatte gefunden, dass Brom in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht auf Chrysochinon einwirkt. Ich liess Brom ohne Verdünnung direct auf das Chinon einwirken. Es trat eine mässige

¹⁾ l. c.

Reaction ein und das Gemisch erwärmte sich merklich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach einiger Zeit wurde das überschüssige Brom durch Erwärmen im Wasserbade verjagt und das entstandene Substitutionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff, in welchem es sich nicht allzuschwer löste, aufgenommen.

Beim Verdunsten schieden sich kleine, rothe Krystallblättchen aus, welche sich in Alkohol, Benzol, weniger in Aether lösen. Beim Erhitzen zersetzte sich die Verbindung unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstand kein Chinon, aus der dunkelbraunen Lösung wurden durch Säuren rothe Flocken ausgefällt, welche jedoch in kalter, concentrirter Schwefelsäure sich nicht mit blauer Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löste das Bibromderivat mit schön rother Farbe, welche unter Zersetzung bald in schmutzig braun überging. Der Schmelzpunkt schien zwischen 160—165° zu liegen.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	51.92 pCt.	51.21 pCt.
H ₈	1.92 -	2.27 -
Br ₂	38.46 -	39.33 -
O ₂	7.69 -	—

Dinitrochrysochinon, C₁₈H₈(NO₂)₂O₂.

Ich versuchte zunächst auf Grund der Analyse des Chrysens mit dem Anthracen ein Mononitrochinon darzustellen, aber es gelang nicht, wie dies auch bereits Liebermann gefunden hatte. Da die Einwirkung von Salpetersäure auf in Alkohol gelöstes Chrysochinon eine sehr stürmische war und sich nur wenig Nitrochinon bildete, so lies ich reine Salpetersäure von sp. Gew. 1.4 direct auf Chrysochinon einwirken. Das Chinon löste sich darin mit prachtvoll rother Farbe völlig auf und aus dieser Lösung fällte Wasser eine orangefarbige Verbindung aus, welche sich in kochendem Alkohol und Eisessig nicht gerade leicht, aber noch schwieriger in Benzol und Aether löste. Aus der Lösung in Eisessig und Alkohol scheiden sich beim Verdunsten nadelförmige, rothe Krystalle aus, welche beim Trocknen aus Gelbroth ins Dunkelrothe übergingen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 230°. Erbitzt, sublimirten sie nur schwierig und verkohlten unter leichter Verpuffung.

Die Analyse, bei welcher der Stickstoff nach der Methode von Dumas bestimmt wurde, gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	61.06 pCt.	60.89 pCt.
H ₈	2.32 -	2.41 -
N ₂	8.04 -	7.04 -
O ₂	28.58 -	—

Tribrombinitrochrysen, $C_{18}H_7(NO)_2Br_3$.

Von der Thatsache ausgehend, dass in den aromatischen Verbindungen die Nitrogruppen durch die Halogene verdrängt werden, versuchte ich dies auch bei dem Tetranitrochrysen. Ich liess auf diese Verbindung Brom einwirken, ohne es mit Schwefelkohlenstoff zu verdünnen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die Substanz erwärmte sich ziemlich stark und es entwickelte sich Bromwasserstoff in ganz beträchtlicher Menge. Nach Verjagung des überschüssigen Broms löste sich das erhaltene Substitutionsprodukt ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in gelbrothen Nadeln ausschied. In Benzol und Aether war es weniger leicht löslich. Getrocknet sah die Verbindung roth aus. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. Durch alkoholische Kalilösung wurde sie nicht zerlegt.

Die Analyse, bei welcher der Stickstoff nach Dumas bestimmt wurde, gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	38.91 pCt.	39.52 pCt.
H_7	1.26 -	2.08 -
Br_3	43.20 -	{44.00} - {43.46} -
N_2	5.04 -	4.56 -
O_4	11.59 -	— .

Die Reductionsversuche der Nitroverbindungen gaben kein günstiges Resultat. Bei Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel auf Tetranitrochrysen verharzte stets die Substanz.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetranitrochrysen in alkoholischer Lösung wurden durch Säuren aus der dunkelbraunen Lösung rothbraune, wie frisch gefälltes Eisenhydroxyd aussehende Flocken ausgeschieden. Dieselben Flocken werden bei Behandlung des Tetranitrochrysens mit Kaliumhydroxyd erhalten, wobei eine lebhafte Ammoniakentwicklung constatirt wurde. Der so erhaltene Körper stellte ein braunes, in Alkohol sehr schwer lösliches, in Aether und Benzol fast unlösliches Pulver dar. Die Analyse wies einen stickstoffhaltigen Körper nach, für welchen jedoch keine Formel aufgestellt werden konnte.

Chrysochinonbisulfosaures Barium, $C_{18}H_8O_2(SO_2)_2Ba$.

Dieses Salz wurde erhalten durch Sättigen der betreffenden Sulfosäure mit Bariumcarbonat. Die Lösung wurde im luftverdünnten Raum concentrirt. Das Salz krystallisirte in regulären Oktaedern. Es war sehr unbeständig, zog an der Luft Wasser an und zersetzte sich unter Rothfärbung.

Die Analyse ergab nachstehenden Bariumgehalt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.74 pCt.	22.81 pCt.

Da monosulfosaures Barium 16.88 pCt. Barium enthält, so ist die Annahme wohl berechtigt, dass hier kein Gemisch von zwei Sulfosäuren, sondern nur chrysochinonbisulfonsaures Barium vorliegt, um so mehr als so schöne Krystalle erhalten worden waren. Es mangelte leider an Substanz, um die Analyse wiederholen zu können.

Vorstehende Untersuchung wurde im pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau und unter Leitung des Herrn Professor Poleck ausgeführt.

Breslau, im Juni 1879.

481. Robert Hare: Die Serpentinmasse bei Reichenstein und die darin vorkommenden Mineralien.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 19. September.)

In meiner Inauguraldissertation über vorstehend genannten Gegenstand, deren mineralogischer Theil im mineralogischen Museum der Universität, während der chemische Theil im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts ausgeführt wurde, habe ich einige Analysen von schlesischen Gebirgsarten und Mineralien veröffentlicht, deren Mittheilung auch an diesem Orte von Interesse sein dürfte.

Die Umgebung von Reichenstein im schlesischen Gebirge gleichen Namens ist durch die Mannigfaltigkeit der petrographischen Ausbildung ihrer Gesteine ausgezeichnet. Wie aus der geognostischen Karte von Beyrich, Rose u. s. w. ersichtlich ist, treten westlich von Reichenstein Hornblendeschiefer, Syenit und Gneiss wechsellagernd neben einander auf und werden nordwestlich von Granit und dem silurischen Grauwackengebirge und südöstlich von Glimmerschiefer begrenzt. G. Rose unterscheidet hier zwei Varietäten von Hornblendeschiefer und vier verschiedener Varietäten von Syenit nach Farbe, Glanz und Bestandtheilen und weist jeder derselben ein lokales, scharf begrenztes Vorkommen zu.

Ich habe nur durch meine Beobachtungen an zwei neu aufgeschlossenen Steinbrüchen im Syenit und in dem Hornblendeschiefer einmal nachgewiesen, dass alle von G. Rose aufgeführten Gesteinsvarietäten Uebergänge bilden, welche sich sämmtlich in einem und demselben Steinbruch nachweisen lassen, so zwar, dass der Syenit des erstgenannten Steinbruchs durch Zunahme der Hornblende und des Glimmers in ein dunkles, feinkörniges Gestein übergeht, welches in seinem Aussehen und seiner inneren Beschaffenheit der feinkörnigen

Varietät des Hornblendeschiefers von G. Rose völlig gleich ist, während an anderen Stellen die Hornblende oder der Glimmer zurücktritt und durch entsprechendes Vorwalten der feldspatartigen Bestandtheile Gesteine entstehen, denen man mit Recht den Namen Granit oder Gneiss beilegen könnte. Andererseits findet man sogar Stellen, welche fast nur aus Hornblende und Oligoklas bestehen.

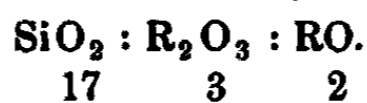
In dem anderen Steinbruch im Hornblendeschiefer lassen sich Stücke heraus schlagen, welche auf der einen Seite eine ganz feinkörnige, schiefrige, auf der anderen Seite eine fast regellose, grobkörnige Structur zeigen. Dem äusseren Aussehen nach ist die feinkörnige Varietät mit dem Hornblendeschiefer von G. Rose identisch, die grobkörnige mit seinem Syenit. So steht in einem anderen alten Steinbruch ein vollkommen gneissartiges Gestein mit dem Hornblendeschiefer in innigster Verbindung. Was im Kleinen im einzelnen Steinbruch diese Verhältnisse charakterisirt, findet sich im Grossen im ganzen Gebiete.

Da G. Rose in der Beschreibung des Hornblendeschiefers und des Syenits als Unterschied der beiden Gesteinsarten angiebt, dass der Hornblendeschiefer keinen Quarz enthalte, so analysirte ich beide Gesteine, um auch durch die chemische Analyse ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob die Ergebnisse der mikroskopischen Analyse in der That eine Verallgemeinerung in der Art gestatten, dass in allen Gesteinen die mehr oder weniger reichliche Gegenwart freier Kieselsäure (Quarz) angenommen werden dürfe. Zu den Analysen wurden aus den beiden erwähnten Steinbrüchen charakteristische Stücke von beiden Gesteinen genommen, welche als typisch gelten können.

2.0265 g des bei 100° getrockneten Hornblendeschiefers und 1.7020 g Syenit gaben in 100 Theilen nachstehende Resultate:

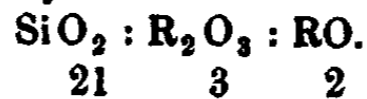
	Hornblendeschiefer	Syenit
H ₂ O . .	0.66 pCt.	0.95 pCt.
SiO ₂ . .	73.00 -	73.09 -
Fe ₂ O ₃ . .	7.16 -	4.07 -
Al ₂ O ₃ . .	12.33 -	14.64 -
CaO . .	3.40 -	2.32 -
MgO . .	1.60 -	1.34 -
Na ₂ O . .	1.69 -	2.45 -
K ₂ O . .	Spuren	— -
TiO ₂ . .	-	— -
	<hr/> 99.84 pCt.	<hr/> 98.86 pCt.

Die Kieselsäure des Hornblendeschiefers verhielt sich, ohne Berücksichtigung des kleinen Glühverlustes, wie



Nach Sättigung der Basen blieben 6 Moleküle Kieselsäure, 6 SiO_2 , frei oder ungebunden.

Die Kieselsäure des Syenits verhält sich wie



Nach Sättigung der Basen bleiben hier 10 Moleküle Kieselsäure, 10 SiO_2 , im freien Zustande.

In dem Hornblendeschiefer, in welchem die makro- und mikroskopische Analyse Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Glimmer, Hornblende und Augit nachgewiesen hatte, waltet der Kalk vor der Magnesia und den Alkalien vor. Im Syenit, in welchem auf demselben Wege als wesentliche Gemengtheile Orthoklas, Oligoklas, Hornblende, Magnesia-glimmer und Quarz neben accessorischem Titaneisen, Titanit, Pyrit etc. nachgewiesen wurden, walten die Alkalien vor dem Kalk vor, aber im Ganzen genommen besteht zwischen beiden Gesteinen kein wesentlicher Unterschied. Es giebt hier keinen quarzfreien Hornblendeschiefer und auch keine quarzfreie Varietät des Syenits.

Es ist daher für diese Gesteine schwer, einen für alle Varietäten gleichmässig zutreffenden richtigen Ausdruck zu finden. Hornblendeschiefer ist für kein Gestein passend, da im Allgemeinen der Glimmer stärker entwickelt ist, als die Hornblende, und der Quarz sich reichlich vorfindet. Für die am meisten vorherrschende Varietät würde wohl die Bezeichnung Augit-Hornblende-Gneiss passend erscheinen.

Südöstlich geht der Hornblendeschiefer und auch der Syenit in den Glimmerschiefer von Reichenstein über. Dieser besitzt hier im Ganzen eine ziemlich gleichartige Beschaffenheit. Im Allgemeinen überwiegt der Quarz den Glimmer, häufig tritt der Glimmer fast ganz zurück und das Gestein wird Quarzit ähnlich. Granaten fehlen vollständig. Nach L. v. Buch ist der Glimmerschiefer die wahre Lagerstätte aller einzelnen Lager der Gegend, namentlich der Hornblendeschiefer und des Kalksteins. Nach ihm bildet ein dunkles, gräulich-schwarzes Gestein, welches aus einem innigen Gemenge von Glimmer und Quarz besteht und daher grosse Härte und Festigkeit besitzt, den Uebergang zwischen dem Glimmerschiefer und dem Hornblendegestein. Der Glimmer tritt allmählig völlig gegen die Hornblende zurück, welche endlich vorwaltend wird. Es sind diese Uebergänge völlig analog den oben beim Hornblendegestein beschriebenen Verhältnissen.

In diesem Glimmerschiefer treten überall krystallinische Kalksteine zu Tage und mit ihnen setzen grosse Serpentinmassen die bekannte Erzlagerstätte von Arsenikalkies zusammen. Der Serpentin, und zwar eine dunkelschwarze Varietät bildet die Hauptmasse dieses Lagers. Nach einer Analyse von Wöhler rührt die schwarze Fär-

bung von innig beigemengtem Magneteisen her, was sich auch in den magnetischen Eigenschaften der dunklen Varietäten ausspricht.

Unter den Varietäten des Reichensteiner Serpentin, denen eine mehr oder weniger bestimmte krystallinische Ausbildung, wie sie sich in der Faserung des Chrysotils ausspricht, eigenthümlich ist, erscheint ausser diesem der Metaxit und Pikrolith einer besonderen Beachtung werth ¹⁾. Websky hat dieselben einer eingehenden mineralogisch-optischen Untersuchung unterworfen.

Der Chrysotil, welcher nirgends schöner wie in Reichenstein vorkommt, ist leicht kenntlich an dem asbestartigen Aussehen, bedingt durch die Aggregation fast vollkommen paralleler, feiner Fasern von lebhaftem, seidenähnlichen Glanze. Schnüre desselben durchziehen den Serpentin auf die mannigfachste Weise. Nach seinem optischen Verhalten müsste der Chrysotil dem rhombischen System angehören.

Der Pikrolith besitzt einen muschlichen, matten Bruch, erscheint fast ohne Structur, nur am Rande treten feine, lagenartige und etwas schiefasrige Absonderungen hervor. Seine Farbe ist im ganzen Stück tief lauchgrün. Nach der einen Seite in Ophit (Serpentin), nach der anderen in Chrysotil übergehend, bildet er die Ausfüllungsmasse kleiner Gänge von schalenartiger oder doch wenigstens durch bandartige Färbung markirter, aber immer schwer trennbarer Absonderung.

Die optische Untersuchung zeigt eine gleichartige, structurlose Grundmasse und ein an gewissen Stellen in derselben auftretendes Aggregat von feinen Fasern, welche eine kegelförmige oder vielleicht richtiger eine schraubenförmig oder spiralförmig gewundene Anordnung besitzen, für welche der Ausdruck sphärolithische Structur passend erscheint.

Der Metaxit, ein grünlichweisses, nur an den Kanten durchscheinendes Mineral, besteht aus Aggregaten von splittrigen, unregelmässigen Bündeln, welche sich leicht trennen lassen und bei geringem Druck in dünne Splitter zerfallen. Alle natürlichen Ablösungsflächen haben Fettglanz und werden schwer von Wasser benetzt. Dagegen saugt das Mineral beim Schleifen Wasser ein und wird dunkler.

In seinem optischen Verhalten, dessen specielle Erörterung nicht hierher gehört, ist der Metaxit dem sphärolithischen Theile des Pikroliths vollkommen gleich. Wenn man dasselbe mit dem Verhalten des Chrysotils vergleicht, so könnte man die optischen Erscheinungen etwa wie folgt deuten. In dem Chrysotil ist die krystallographische Individualisirung am vollkommensten oder wenigstens sind die Fasern wirklich der Ausdruck eines bestimmten, mineralogischen Verhaltens. Beim Metaxit dagegen ist die krystallographische Unvollkommenheit der faserigen Bildungen der Ausdruck einer schwankenden, nicht zu

¹⁾ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1858, Bd. X, S. 277.

einer festen chemischen Constitution vereinigten Gruppierung der Krystallmoleküle. Der Pikrolith ist nicht als ein Zwischenglied zwischen Metaxit und Chrysotil anzusehen, sondern als ein Uebergang zwischen Metaxit und gewöhnlicher Serpentin. Die Sphärolithe, welche in dem Pikrolith auftreten, sind Fasern von Metaxit, während die Grundmasse des Pikroliths amorpher Serpentin ist.

Diese Annahme findet eine unwiderlegliche Bestätigung in der Art des Vorkommens der drei Mineralien. Der Metaxit und Pikrolith kommen zusammen vor. Der Metaxit geht in Pikrolith über, der Pikrolith von fester Beschaffenheit und lauchgrüner Farbe in gewöhnlichen Serpentin. Der Metaxit erscheint am Rande des Pikroliths und geht allmählig in denselben über. Der letztere zeigt eine bandartige Structur, welche durch die fortwährende Umwandlung des Metaxits an seinem Rande hervorgebracht wird. Der Chrysotil erscheint immer in selbständigen Schnüren und steht niemals in Verbindung mit Metaxit und Pikrolith. Diese beiden letzteren sind Stadien in der Zersetzung des Feldspaths zu Serpentin. Der Chrysotil ist keiner weiteren Zersetzung fähig, und ist erst, nachdem sich die ganze, vorstehend erwähnte Umwandlung vollzogen hat, entstanden.

Die aus dem optischen Verhalten und dem Vorkommen dieser Mineralien bezüglich ihrer Entstehung gezogenen Schlüsse werden durch die chemische Analyse bestätigt.

Die von mir ausgeführten Analysen des Metaxits, Pikroliths und Chrysotils sind mit der Analyse des Metaxits von Delesse und des Serpentin von Wöhler nachstehend zusammengestellt.

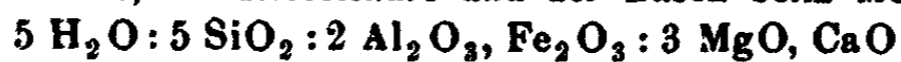
	Metaxit (Hare)	Metaxit (Delesse)	Pikrolith (Hare)	Chrysotil ¹⁾ (Hare)	Schwarzer Serpentin (Wöhler)
H ₂ O	10.86 pCt.	13.06 pCt.	12.01 pCt.	11.00 pCt.	12.15 pCt.
SiO ₂	43.87 -	42.10 -	44.48 -	43.05 -	37.16 -
Al ₂ O ₃	23.44 -	0.40 -	16.97 -	0.86 -	1.43 -
Fe ₂ O ₃	5.37 -	(FeO 3.00) -	3.01 -	(FeO 2.26) -	10.66 -
					(FeO + Fe ₂ O ₃)
CaO	1.24 -	— -	0.61 -	1.54 -	— pCt.
MgO	15.18 -	41.90 -	23.16 -	41.29 -	36.24 -
FeAs	— -	— -	— -	— -	2.70 -
	99.96 pCt.	100.46 pCt.	100.24 pCt.	100.00 pCt.	100.34 pCt.

Die Analyse des Metaxits von Delesse steht dem Chrysotil so nahe, dass ein Zweifel an der Identität derselben nicht obwalten kann.

Die nachstehenden Formeln für Metaxit und Pikrolith sollen dieselben nicht etwa als selbständige Mineralien charakterisiren, sondern

¹⁾ Diese Analyse ist, mit Ausnahme der Kieselsäure, von Hrn. Neugebauer, sowie die Bestimmung der Alkalien in der später mitzutheilenden Analyse des Leukotils von Hrn. Gissmann ausgeführt.

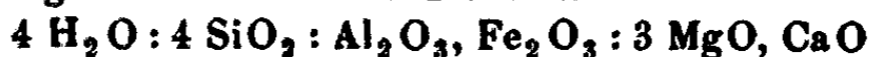
nur den Ausdruck für ihre chemische Structur geben. Das Verhältniss des Wassers, der Kieselsäure und der Basen beim Metaxit



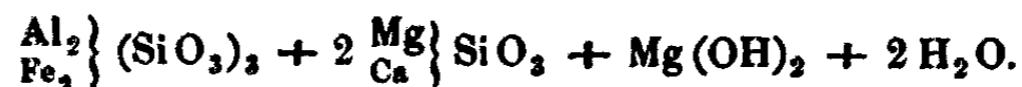
führt ungezwungen zu der Formel



und das analoge Verhältniss beim Pikrolith

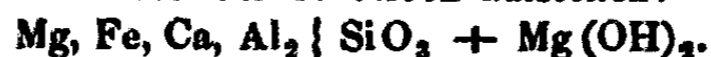


zu der Formel



Die hier aufgestellten Formeln des Metaxits und des Pikroliths drücken aber mehr als die chemische Structur der beiden Substanzen aus, sie lassen den Gang der vorstehend geschilderten Zersetzung mit aller Bestimmtheit verfolgen. Das Aluminiumsilikat geht zuerst in Aluminiumhydroxyd über, dieses wird dann fortgeführt. In der Analyse des schwarzen Serpentin von Wöhler ist das zweite Molekül des Aluminiumsilikats auch verschwunden.

So lässt sich aus der hier mitgetheilten Analyse des Chrysotils eine sehr einfache Formel für denselben aufstellen:



Das auf optischem und chemischem Wege erhaltene Resultat der gegenwärtigen Untersuchungen kann daher dahin ausgedrückt werden:

Chrysotil und Metaxit sind die Endglieder einer ganzen Reihe wasserhaltiger Aluminium-Magnesium-Silikate, von denen der Chrysotil das an Magnesium reichste, der Metaxit das an Aluminium reichste Glied darstellen.

Dass übrigens auch noch andere Mineralien, welche nach ihrer Zusammensetzung zweifellos zu dieser Uebergangsreihe gehören, sich finden und doch von den bereits bekannten in der Zusammensetzung und äusserer Erscheinung bestimmt abweichen, beweist das nachstehend beschriebene Mineral

Leukotil.

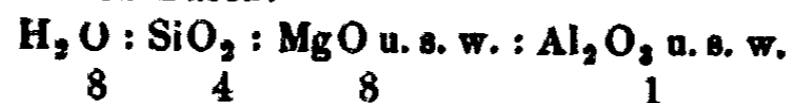
Der Leukotil findet sich auf dunklem, ophitartigen Serpentin, welcher auf Ablösungsflächen von stenglichem Diopsid erscheint. Die zur Untersuchung dienenden Stücke befinden sich im mineralogischen Museum der Breslauer Universität und waren von Prof. M. Websky als „noch zu untersuchen“ bezeichnet.

Die stark seidenglänzenden Fasern lassen das Mineral auf den ersten Blick von gewöhnlichem Chrysotil verschieden erscheinen, sie sind vor Allem durch den prächtigen, vollkommen silberartigen Seidenglanz im reflektirten Licht charakterisirt, während sie im durchfallenden Licht mit grüner Farbe erscheinen. Die Fasern sind parallel ihrer Längsaxe in zwei, auf einander senkrecht stehenden Richtungen

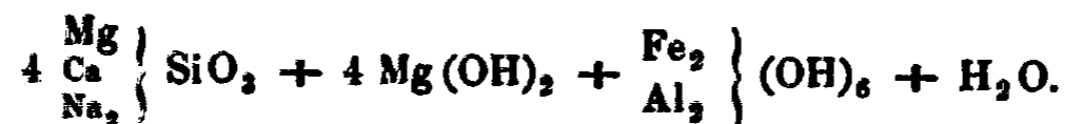
deutlich spaltbar. Die eine dieser Spaltbarkeiten erscheint vollkommener als die andere, auf der ersteren erscheint vorzugsweise der Silberglanz. Vielleicht ist noch eine dritte Spaltbarkeit senkrecht zur Faserung anzunehmen. Die optische Untersuchung lässt das Mineral am wahrscheinlichsten für rhombisch halten. Die chemische Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung:

Glühverlust	H ₂ O	17.29 pCt.
-	SiO ₂	28.98 -
-	Al ₂ O ₃	6.99 -
-	Fe ₂ O ₃	8.16 -
-	CaO	7.37 -
-	MgO	29.78 -
-	Na ₂ O	1.32 -
-	K ₂ O	Spuren
		99.89 pCt.

Daraus ergibt sich nachstehendes Verhältniss des Wassers zur Kieselsäure und den Basen:



und die Formel



Das Mineral ist leicht in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure löslich. Vor dem Löthrohr schmelzen die Fasern kuglich an und werden erst schwach gelb, dann gelblich-braun, in der Phosphorsalzperle heiss grün, in der Kälte farblos, geben also in beiden Fällen die Reaction auf Eisen.

Die Fasern des Leukotils kommen nicht wie die des Chrysotils in paralleler Stellung vereinigt, sondern regellos durch einander gewachsen vor. Dieser Unterschied in der Art des Vorkommens der beiden Mineralien hat wohl zuerst die Aufmerksamkeit auf dasselbe gelenkt. Der dafür vorgeschlagene Name Leukotil leitet sich von dem weissen, silberartigen Seidenglanz ab und erinnert gleichzeitig an das gemeinschaftliche Vorkommen des Chrysotils.

Bezüglich der Entstehung des Serpentinlagers von Reichenstein folgen hier nur die Resultate der geognostischen und petrographischen Untersuchung des Verfassers:

- 1) Der Serpentin ist den Glimmerschieferschichten concordant eingeschaltet.
- 2) Das ursprüngliche Gestein, aus dem er durch lokale Umwandlung hervorgegangen, war ein durch vorherrschende Entwicklung der Mineralien aus der Pyroxen-Amphibol-Gruppe ausgezeichnetes Glied „Augithornblendegneiss“ des grossen Schichtencomplexes der dortigen krystallinischen Schiefer.

- 3) Die verschiedenen Stadien der Umwandlung lassen sich in dem Gesteine deutlich verfolgen. Aehnliche Anfänge solcher Umwandlung zeigen auch die übrigen als Augitsyenitgneiss zu bezeichnenden, petrographischen Varietäten der naheliegenden Gneiss- und Glimmerschieferformation.

Breslau, im März 1879.

482. Th. Poleck: Analyse des Oberbrunnens in Flinsberg am Iserkamm in Schlesien.

(Mittheilung aus d. Laborat. des pharmaceut. Instituts d. Univers. zu Breslau.)
(Eingegangen am 19. September.)

Die Kenntniss der Zusammensetzung einer Mineralquelle hat eine doppelte Bedeutung, einmal eine therapeutische, dann eine chemisch-geologische. Die im Laufe des Sommers 1875 von mir ausgeführte chemische Analyse des Oberbrunnens in Flinsberg, hat in beiden Beziehungen zu interessanten Resultaten geführt, von denen jedoch an dieser Stelle nur die letzteren in Betracht kommen können. Ihre Veröffentlichung findet etwas spät statt, weil es mir erst in letzterer Zeit möglich wurde, die Analyse der Quelle durch jene ihres Absatzes zu ergänzen.

Flinsberg, im Queisthal, 502 m über dem Spiegel der Nordsee am nördlichen Abhange der Tafelfichte, des höchsten Punktes des schlesischen Iserkammes, in gesunder und schöner Lage gelegen, besitzt mehrere Eisensäuerlinge, von denen der Oberbrunnen bereits 1572 als „heiliger Brunnen“ von Thurneysser in dem Werke „Pison oder von kalten, warmen, mineralischen und metallischen Wassern“ erwähnt und bereits 1764 von dem Reichsgrafen Schafgottsch zum Kurgebrauch eingerichtet wurde. Diese Quelle wurde im Jahre 1876 vertieft und mit einem in unmittelbarer Nähe aufgedeckten Quellstrange in Verbindung gesetzt. Auf ihr Wasser bezieht sich die nachstehende Analyse.

Der Oberbrunnen quillt reichlich aus einem in Zersetzung begriffenen Gneiss, er liefert in einer Stunde ca. 1000 l Wasser. Sein Wasser ist klar, farblos, stark perlend, von eisenhaftem Geschmack und frei von jedem fremdartigen Geruch und enthält keinen Schwefelwasserstoff. Bei einer Lufttemperatur von 14.5° C. war die Temperatur der Quelle 7° C. Lackmuspapier wird schwach geröthet, nach längerem Kochen reagirt das Wasser stark alkalisch.

Die Gasentwicklung der Quelle war eine sehr lebhaft, schon drei Meter über dem Wasserspiegel erlosch ein brennendes Licht. Die in Wasser gelösten Gase wurden nach der Methode von Bunsen

durch Auskochen im luftleeren Raum bestimmt und zu dem Zweck mehrere Ballons unter dem Wasserspiegel gefüllt, während die sich frei entwickelnden Gase in kleinen, zugeschmolzenen Ballons nach dem Laboratorium transportirt wurden. In beiden Fällen wurden die Gase vollständig von Kaliumhydroxyd absorbiert, sie waren reine Kohlensäure. Die Gesamtmenge der im Wasser vorhandenen Kohlensäure, deren Entnahme wegen des tiefen Brunnenschachts mit einigen Schwierigkeiten verknüpft war, wurde nach der vortrefflichen Methode von Fresenius gewichtsanalytisch bestimmt. In zwei Versuchen wurden 2.7583 g und 2.7696 g Kohlensäure im Liter Wasser gefunden.

Der Eisengehalt wurde durch Titrieren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung an der Quelle bestimmt. In drei mit einander übereinstimmenden Versuchen wurden 0.0250 g Ferrocyanat im Liter gefunden. Die spätere Gewichtsanalyse ergab in zwei Versuchen 0.0172 g und 0.0164 g Fe_2O_3 im Mittel, entsprechend 0.0244 g FeCO_3 im Liter.

Die weitere Analyse gab nachstehende Originalzahlen.

1) 679.7 g und 697.6 g Wasser gaben 0.1953 g und 0.1990 g. Bei 180° getrockneter Rückstand, im Liter daher 0.2873 g und 0.2863 g.

2) 2000 g Wasser lieferten in zwei Versuchen 0.0096 g und 0.0102 g Chlor.

3) 2000 g Wasser gaben 0.0275 g und 5690 g Wasser, 0.0805 g BaSO_4 , entsprechend im Liter 0.0057 g und 0.0058 g SO_4 .

4) a. 2363 g Wasser lieferten 0.0935 g SiO_2 , 0.0388 g Fe_2O_3 , 0.2266 g CaCO_3 und 0.226 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend im Liter 0.0396 g SiO_2 , 0.0164 g Fe_2O_3 , 0.0959 g CaCO_3 und 0.0724 g MgCO_3 .

b. 2268 g Wasser lieferten 0.0915 g SiO_2 , 0.0391 g Fe_2O_3 , 0.2201 g CaCO_3 und 0.2175 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend im Liter 0.0403 g SiO_2 , 0.172 g Fe_2O_3 , 0.097 g CaCO_3 und 0.0725 g MgCO_3 .

5) 3500 g Wasser gaben 0.2455 g KCl und NaCl und 0.1315 g PtCl_4 2 KCl .

6) 2000 g Wasser, mit Salzsäure abgedampft und gelinde geglüht, erforderten nach Abzug der dem Chlorgehalt des Wassers entsprechenden Silberlösung 17.95 ccm $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung, woraus sich 0.0475 g Na_2CO_3 im Liter berechnen.

7) In 1000 ccm Wasser wurden durch Destillation auf colorimetrischem Wege mit Nessler'scher Lösung in zwei Versuchen 0.36 und 0.4 mg Ammoniak gefunden.

8) 50 l Wasser lieferten 0.0533 g Li_3PO_4 , 0.0225 g Mn_2O_4 , 0.040 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0256 g P_2O_5 und 0.013 g TiO_2 .

Die Titansäure wurde sowohl hier, wie im Ocker der Quelle dadurch bestimmt, dass der in Salzsäure unlösliche Rückstand mit Flusssäure behandelt und nach vollständiger Beseitigung der Kieselsäure mit der 10—15fachen Menge Monokaliumsulfat geschmolzen, die kalt aufgenommene, stark verdünnte und filtrirte Lösung der Schmelze in eine Platinschale gekocht und die dabei ausfallende Titansäure nach dem Auswaschen und Trocknen stark geglüht wurde. Dabei lief jedesmal der Boden der Platinschale in der für Titansäure charakteristischen Weise bunt an. In der salzsauren Lösung des Abdampfrückstands von 50 l Wasser konnte keine Titansäure nachgewiesen werden, wohl aber war dieselbe in geringer Menge in dem salzsauren Auszuge von 100 g des Ockers der Quelle vorhanden, während die Hauptmasse derselben auch hier in der vorstehend beschriebenen Weise gefunden und bestimmt wurde.

In dem Abdampfrückstand von 50 l Wasser konnten noch mit voller Sicherheit nachgewiesen, jedoch nicht quantitativ bestimmt werden:

Jod, Borsäure, Arsensäure, Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth, Nickel, Aluminium, Strontium und Barium. Dagegen wurden nicht aufgefunden resp. waren nicht vorhanden: Fluor, Kobalt, Cäsium, Rubidium und Thallium. Von organischen Substanzen konnten nur minimale Mengen nachgewiesen werden.

Aus diesen Zahlen berechnet sich nachstehende Zusammensetzung des Mineralwassers in gewohnter Zusammenstellung der Bestandtheile, deren Berechtigung bei den alkalischen Eisenwassern kaum streitig ist. Die kohlensauern Salze sind als einfache Carbonate berechnet.

In 10 l des Mineralwassers sind enthalten:

Natriumchlorid	0.0618 g
Kaliumchlorid	0.0253 g
Kaliumsulfat	0.1041 g
Natriumcarbonat	0.4705 g
Lithium	0.0101 g
Ammonium	0.0107 g
Calcium	0.9648 g
Magnesium	0.7245 g
Eisen	0.2442 g
Mangan	0.0067 g
Aluminiumphosphat	0.0087 g
Kieselsäure	0.3995 g
Titansäure	0.0026 g
Summe der Bestandtheile	3.0356 g
Halbgebundene Kohlensäure	0.1055 g

Freie Kohlensäure 25.429 g entsprechend bei 7° C. 13229 ccm Kohlensäure. Nach dem Absorptionsgesetz würde bei dem mitt-

leren Barometerstände von 714 mm in Flinsberg und der Quellentemperatur von 7° C. die freie Kohlensäure des Wassers 12534 ccm betragen. Die Quelle ist daher eine mit Kohlensäure übersättigte Lösung.

In unwägbarer Menge sind vorhanden: Jod, Borsäure, Arsensäure, Antimon, Zinn, Nickel, Kupfer, Wismuth, Barium und Strontium.

In 100 Theilen des lufttrockenen Ockerabsatzes der Quelle wurde nachgewiesen:

Wasser (bei 120° entwichen) . . .	32.15 pCt.
Eisenoxyd	43.75 -
Calciumcarbonat	0.57 -
Magnesiumcarbonat	0.30 -
Bariumsulfat	0.014 -
Mangen	0.027 -
Kupfer	0.015 -
Nickel	0.003 -
Wismuth	0.003 -
Phosphorsäure	1.43 -
Kieselsäure	3.16 -
Titansäure	3.13 -
Unlöslicher Rückstand, Sand u. s. w.	7.86 -
Glühverlust	7.35 -
Aluminium	nicht bestimmt.

In unwägbarer Menge waren vorhanden: Arsensäure, Antimon und Zinn. Strontium konnte in dem Ocker nicht nachgewiesen werden, obwohl es im Wasser vorhanden war, eine Beobachtung, welche auch bei anderen Quellen gemacht worden ist.

In chemisch geologischer Beziehung ist die Quelle dadurch interessant, dass sie, bei ihrem geringen Gehalt an festen Bestandtheilen, wodurch sie sich, abgesehen von ihrem Eisencarbonatgehalt, fast in die Reihe der indifferenten Mineralquellen stellt, in kleinen Mengen fast alle Bestandtheile der Mineralien enthält, welche im Isergebirge gefunden worden sind. Diese sind im Wasser direct nachgewiesen und zum Theil in diesen, zum Theil in seinen Absätzen quantitativ bestimmt worden. Der Gehalt der Quelle an Phosphaten, an Lithion und Borsäure weist auf die Apatite und Turmaline, ihr Kupfer-, Arsen-, Nickel-, Antimon- und Wismuthgehalt auch Nickelantimon- und Nickelwismuthglanz und der Zinngehalt findet seine natürliche Erklärung in dem Zinnsäuregehalt der Iserine und in dem alten schlesischen Zinn- und Kobaltbergbau in der Nähe von Flinsberg, in Querbach und Giessen, dem Mineralogen wohl bekannte Fundorte.

Besonders interessant ist die vielleicht zum erstenmal in einem Mineralwasser quantitativ bestimmte Titansäure, 0.0026 g in 10 l. Der Quellabsatz enthält bedeutende Mengen, über 3 pCt. dieser Säure,

deren Vorkommen sich in ungezwungener Weise auf die Eisentitanate, die Iserine des Iserkammes, an dessen Fuss die Quelle entspringt, zurückführen lässt. Spuren von Titansäure sind bis jetzt, so viel mir bekannt, im Karlsbader Sprudel, in den Absätzen der Mineralquelle von Pyrmont (Fresenius) und in einem eisenhaltigen Mineralwasser von Neyrai, Dep. d'Ardèche, (Mazade u. O. Henry, Jahresbericht für Chemie 1853, S. 717) gefunden worden.

Der Nickelgehalt darf nicht überraschen. Nickel ist ein häufiger Begleiter des Eisens, wie dies schon früher von Fresenius bei zahlreichen Eisenanalysen beobachtet worden ist ¹⁾. Ich selbst habe in ober-schlesischen Grubenwassern ²⁾ 20—24 mg Nickelsulfat in 10 l Wasser gefunden, ferner Nickelcarbonat in deren Ansätzen, in ober-schlesischen Eisenerzen und erst unlängst in dem Eisensäuerling von Nieder-Langenu in der Grafschaft Glatz.

Breslau, im August 1879.

483. Ferd. Tiemann und C. Preusse: Ueber den Nachweis der organischen Substanzen in Wasser.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXI; eingegangen am 1. Sept.)

Die Berathungen der vom deutschen Verein für öffentliche Gesundheitspflege zur Prüfung der Methoden zur Wasseranalyse berufenen Commission haben uns veranlasst, auf den häufig discutirten Nachweis der organischen Substanzen in Wasser zurückzukommen.

Ehe wir auf diesen Gegenstand eingehen, haben wir zu erörtern, welchen Zweck man bei dem Nachweis der organischen Stoffe in Wasser verfolgt.

Nach der zur Zeit herrschenden Ansicht ist faulende, organische Materie der geeignetste Boden zur Entwicklung von Krankheitsfermenten. Diese können ausser durch die sich willkürlich fortbewegenden Menschen und Thiere durch die Luft und das Wasser weiter verbreitet werden. Das Wasser verdient in dieser Hinsicht besondere Beachtung, weil in demselben häufig günstige Bedingungen zur Fortentwicklung von Fermenten gegeben sind. Eine stattgehabte Berührung des Wassers mit faulender, organischer Materie lässt sich an der Anwesenheit gewisser Verbindungen in demselben erkennen, welche in einem, auf die angegebene Weise nicht verunreinigten Wasser entweder ganz fehlen oder darin doch nur in geringer Menge vorkommen. Das Wasser löst bei Berührung mit faulenden, organischen Stoffen (Fäces, Urin, Abfällen aus der Küche und aus Fabriken u. s. f.) nicht

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 1866, S. 226.

²⁾ Th. Poleck: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderungen fließender Gewässer. 1869. Habilitationsschrift.

nur leicht lösliche Salze, wie Kochsalz, Sulfate etc. auf, welche diese Substanzen gewöhnlich begleiten, sondern belädt sich auch mit den bei der Fäulniss gebildeten Verbindungen, sowie denjenigen, welche bei der Einwirkung der Fäulnisprodukte auf die Bestandtheile des Erdbodens erzeugt werden. Organische Körper, Bicarbonate, Sulfate, Nitrate und Nitrite der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums etc. kommen hierbei in Frage. Von den die Berührung des Wassers mit faulender, organischer Materie kennzeichnenden Verbindungen sind die mineralischen leicht zu erkennen und quantitativ zu bestimmen; der Nachweis der organischen Verbindungen und noch weit mehr die Ermittlung der Menge derselben bieten dagegen die grössten Schwierigkeiten dar.

Wenn man über die Methoden urtheilen will, deren man sich zu diesem Zwecke bis jetzt bedient hat, muss man wenigstens versuchen, sich eine Anschauung von der Natur und der Mannichfaltigkeit der organischen Verbindungen zu verschaffen, welche aus faulenden, pflanzlichen und thierischen Ueberresten in das Wasser gelangen. Es sind zumal die aus eiweissartigen Substanzen, Fetten und Kohlehydraten durch Fermentationen entstehenden Körper, welche man in dieser Beziehung zu beachten hat.

Die Produkte der Fäulniss von eiweissartigen Stoffen sind allerdings nur unvollständig bekannt; bis jetzt hat man dabei die folgenden organischen Verbindungen nachgewiesen:

Peptone, Amidoderivate von ein- und zweibasischen Säuren der fetten Reihe (Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure etc.), Säuren der fetten Reihe (Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.), Trimethylamin, und endlich die nachstehenden der aromatischen Reihe angehörigen Substanzen: Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Tyrosin, Hydroparacumarsäure, Paroxyalphenylsäure, Hydrozimmtsäure und Alphenylsäure.

Die Fette zerfallen in Glycerin und kohlenstoffreiche Fettsäuren, welche durch die gleichzeitig oder später im porösen Erdboden verlaufenden Oxydationsprocesse, wie es scheint, rasch in Säuren niederer Kohlenstoffreihen umgewandelt werden. Durch Gährung entstehen aus den Kohlehydraten eine grosse Anzahl von Alkoholen, (Aldehyden) und Säuren der fetten Reihe.

Ausser diesen Substanzen können in natürliche Wässer, welche in Verbindung mit Senkgruben etc. stehen, die Bestandtheile des menschlichen und thierischen Harns und deren Zersetzungsprodukte gelangen.

Ueberall da, wo die Ueberreste einer Vegetation in den oberen Schichten des Erdbodens langsam verwesen, wird sich das Wasser endlich mit den löslichen Antheilen der wenig charakterisirten, leicht veränderlichen und doch nur schwierig vollständig zu oxydirenden Stoffe beladen, welche gewöhnlich unter dem Namen Humussub-

stanzen zusammengefasst werden und meist nur geringe Mengen von Stickstoff enthalten.

Wir theilen die obige Uebersicht, welche übrigens durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen soll, mit, um zu zeigen, dass es Verbindungen von unendlich verschiedenen Eigenschaften sind, welche man bei dem Nachweis der organischen Substanzen in Wasser zu berücksichtigen hat. Leicht veränderliche und rasch oxydirbare, organische Körper können darin neben sehr beständigen Verbindungen, flüchtige, organische Stoffe neben nicht flüchtigen vorkommen u. s. f.

Die flüchtigen, organischen Verbindungen, welche meist den niederen Kohlenstoffreihen angehören, werden allerdings durch die in dem porösen Boden eintretenden Oxydationsprocesse rasch in mineralische Verbindungen umgewandelt; ein mit Fäulnisprodukten verunreinigtes Wasser wird davon umso mehr enthalten, je kürzer der Weg ist, welchen es in dem Erdboden zurückgelegt hat.

Nach den gegebenen Erläuterungen ist es ohne Weiteres verständlich, dass es eine einfache Methode nicht giebt und nicht geben kann, welche gestattet, die Gesamtmenge der organischen Substanzen in Wasser zu bestimmen.

Die Methoden, deren man sich bis jetzt bedient hat, um Aufschluss über die in den natürlichen Wassern vorhandenen organischen Stoffe zu gewinnen, sind die folgenden:

I. Bestimmung der organischen Substanzen durch Glühen des bei einer bestimmten Temperatur getrockneten Abdampfungsrückstandes.

Die in Wasser vorkommenden, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Stoffe schwärzen den Abdampfungsrückstand beim Glühen; die stickstoffhaltigen organischen Körper geben sich dabei durch Verbreitung des charakteristischen Geruches nach brennenden Haaren zu erkennen.

Man hat versucht, die Menge der nicht flüchtigen organischen Stoffe durch Glühen des bei 180° getrockneten Abdampfungsrückstandes bei Zutritt der Luft zu bestimmen. Dabei erzeugter Aetzkalk wird durch kohlenreiches Ammon in Calciumcarbonat zurückverwandelt und der Unterschied zwischen den Gewichten des getrockneten und des auf die soeben angegebene Weise behandelten, geglühten Rückstandes als von organischen Substanzen herrührend angesprochen.

Abgesehen davon 1) dass die nicht flüchtigen organischen Stoffe sich während des Verdampfens theilweise zersetzen können, 2) dass die anwesenden Mineralsubstanzen bei 180° wechselnde Mengen von Wasser zurückhalten, 3) dass vorhandene Kieselsäure Kohlensäure austreiben kann, welche bei dem Befeuchten mit Ammoniumcarbonat nicht wieder aufgenommen wird, 4) dass kleine Mengen von Alkali-

chloriden sich bei der hohen Temperatur verflüchtigen, ist diese Bestimmung auch deshalb unzuverlässig, weil die organischen Stoffe bei dem Glühen häufig auf die Mineralsubstanz einwirken, Nitrate und Nitrite zerstören, selbst theilweise in Cyanate oder Cyanide umgewandelt werden und so eine Gewichtsänderung des Rückstandes beim Glühen veranlassen, welche in keinem geraden Verhältniss zu den in dem untersuchten Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Stoffen steht.

II. Methode von Frankland und Armstrong ¹⁾.

Nach dem von diesen Autoren angegebenen Verfahren wird eine gemessene Quantität des zu untersuchenden Wassers (0.5 bis 1 Liter) zur Zerstörung der darin vorhandenen Carbonate, Nitrate und Nitrite mit etwa 30 ccm einer gesättigten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man fügt eine kleine Menge Natriumsulfid hinzu, um etwa erzeugte freie Schwefelsäure zu binden und verdampft danach die Flüssigkeit unter sorgfältiger Abhaltung des in der Luft vorhandenen Staubes zur Trockne. Man mischt den Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt dieselbe ausserdem mit granulirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hilfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer und bewirkt die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen in gewöhnlicher Weise. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und in seltenen Fällen auch Kohlenoxyd) werden mittelst der Luftpumpe in ein Eudiometer übergeführt. In dem Gasmisch bestimmt man die Bestandtheile nach gasvolumetrischen Methoden und berechnet aus den gefundenen Mengen von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der in der untersuchten Wasserprobe anwesenden, nicht flüchtigen organischen Stoffe.

Der etwas complicirte Apparat, dessen man zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf, sowie die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln sind in Sutton's Volumetric Analysis sec. edit. S. 259 ausführlich beschrieben.

Wie ersichtlich, berücksichtigen die Autoren dieser Methode die in Wasser vorhandenen, in saurer Lösung flüchtigen organischen Substanzen nicht; auch sehen sie von den Zersetzungen ab, welche die nicht flüchtigen organischen Körper unter der Einwirkung der schwefligen Säure und des gebildeten Eisenchlorürs bei dem Eindampfen des Wassers erleiden können.

¹⁾ Journ. chem. Soc. VI, 77. Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 488.

Da der Gehalt verschiedener organischer Verbindungen an Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, so geben die gefundenen Zahlen über die in dem untersuchten Wasser vorhandene absolute Menge von nicht flüchtigen organischen Stoffen keinen Aufschluss, und die bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Wasser mittelst dieser Methode erhaltenen Resultate werden sich nur dann wie die Mengen der in den betreffenden Wassern anwesenden nicht flüchtigen organischen Stoffe verhalten, wenn das in den verschiedenen Wassern befindliche Gemisch organischer Verbindungen ein gleichartiges ist.

Die Methode giebt dagegen Auskunft darüber, ob stickstoffhaltige, in saurer Lösung nicht flüchtige organische Substanzen in dem betreffenden Wasser zugegen sind.

III. Methode von Dittmar und Robinson¹⁾.

Die genannten Autoren führen die Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts der vorhandenen organischen Stoffe in dem von Nitraten und Carbonaten befreiten Abdampfungsrückstand des Wassers gesondert aus.

a) Für die Zwecke der Kohlenstoffbestimmung wird die mit schwefliger Säure versetzte Wasserprobe in einer schiefstehenden Flasche rasch bis auf ein geringes Volum eingekocht. Man verjagt die Reste des Wassers durch Eindampfen in einer Glasschale und unterwirft den Rückstand der Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Die Absorption der entwickelten, von beigemengtem Wasser befreiten Kohlensäure geschieht in einem kleinen, mit Natronkalk beschickten Röhrchen. Aus der Gewichtszunahme desselben ergibt sich die Menge der gebildeten Kohlensäure.

b) Die Bestimmung des Stickstoffs in den nicht flüchtigen organischen Substanzen wird mit der Bestimmung des in dem Wasser vorhandenen Ammoniaks verbunden. Zu dem Ende werden ca. 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem, mit Kübler versehenen Kolben rasch bis auf etwa 25 ccm abdestillirt. In dem Destillat bestimmt man das Ammoniak colorimetrisch mit Nessler'schem Reagens. Die in dem Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure, sowie Eisenchlorid und, wenn das Wasser einen nur geringen Rückstand hinterlässt, mit etwas Kaliumsulfat versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Stickstoffgehalt der organischen Stoffe wird bestimmt, indem man den mit Aetzbaryt und Natronkalk gemischten Rückstand in einem Glasrohre im Wasserstoffstrom glüht und das dabei entwickelte Ammoniak in stark verdünnter Salzsäure auffängt. Der Ammoniakgehalt der salzsauren Lösung wird colorimetrisch durch Nessler'sches Reagens ermittelt.

¹⁾ Chem. News 1877, Vol. XXXVI, 26.

Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens verweisen wir auf die oben angezogene Originalabhandlung. Dasselbe lässt sich in etwas kürzerer Zeit und mit etwas einfacheren Hilfsmitteln, als die Methode von Frankland und Armstrong ausführen. Die Verfasser sind damit auf Vorschläge zurückgekommen, welche früher F. Schulze ¹⁾ und F. Bellamy ²⁾ in Betreff des Nachweises der organischen Stoffe in Wasser gemacht haben.

Die bezüglich der Resultate der Methode von Frankland und Armstrong gemachten Bemerkungen treffen auch bei den Ergebnissen dieses Verfahrens zu.

IV. Nachweis der organischen Stoffe in Wasser durch Chamäleonlösung.

Die in Wasser löslichen, organischen Verbindungen wirken fast ohne Ausnahme reducierend auf Kaliumpermanganat ein; die vollständige Reduction des vorhandenen Kaliumpermanganats ist an der Entfärbung der ursprünglich rothvioletten Lösung leicht zu erkennen.

Man hat auf dieses Verhalten verschiedene Methoden zum Nachweis der organischen Substanzen in Wasser gegründet.

a) Methode von Kubel ³⁾.

Eine abgemessene Menge des zu untersuchenden Wassers wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssiger, ca. $\frac{1}{100}$ normaler Chamäleonlösung 10 Minuten lang gekocht. Man fügt darauf zur Zersetzung des überschüssigen Kaliumpermanganats $\frac{1}{100}$ normale Oxalsäurelösung hinzu und titirt mit Chamäleonlösung aus. Wenn man von der Gesamtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche zur Oxydation der hinzugesetzten Oxalsäure erforderlich ist, so ergibt sich direct die durch die organischen Substanzen des Wassers zerstörte Menge Kaliumpermanganat, aus welcher sich die Menge des auf die organischen Substanzen übertragenen Sauerstoffs leicht berechnen lässt.

b) Methode von Schulze ⁴⁾.

Man versetzt ein bestimmtes Volum des zu untersuchenden Wassers mit einer kleinen Menge Natriumhydrat, fügt überschüssige, ca. $\frac{1}{100}$ normale Chamäleonlösung hinzu und kocht 10 Minuten lang.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. VIII, 494.

²⁾ Ibid. VIII, 496.

³⁾ Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Aufl. Seite 104.

⁴⁾ Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Auflage, S. 102.

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zerstört man das überschüssige Kaliumpermanganat durch $\frac{1}{100}$ normale Oxalsäurelösung und ermittelt im Uebrigen genau, wie bei dem Verfahren von Kubel, die durch die organischen Substanzen des Wassers zerstörte Menge Kaliumpermanganat, resp. die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge.

c) Methode nach Tidy²⁾.

Man versetzt ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Wassers nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt und überlässt das Gemisch 2 resp. 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das nach Ablauf obiger Zeiten unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat wird bestimmt, indem man Jodkalium in die Lösung bringt und das durch das überschüssige Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natrium aus- titirt. Wenn man von der Gesamtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche dem in Freiheit gesetzten Jod entspricht, so ergibt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers zersetzte Menge Kaliumpermanganat, woraus sich wiederum die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge leicht berechnen lässt.

Die auf der Reduction von Kaliumpermanganat beruhenden Methoden zum Nachweis der organischen Stoffe in Wasser haben vor den vorher erörterten Verfahren den Vortheil voraus, dass dabei, nicht wie bei diesen nur ein Theil (die nichtflüchtigen organischen Stoffe), sondern sämtliche, in Wasser vorkommende, organische Verbindungen (die flüchtigen, wie die nichtflüchtigen) berücksichtigt werden.

Von den drei hierher gehörigen Methoden ist die Kubel'sche entschieden die einfachste und am meisten frei von Fehlerquellen. Dieselbe gestattet am leichtesten, bei verschiedenen Versuchen stets die nämlichen Bedingungen innezuhalten.

Für das Verfahren von Schulze hat man geltend gemacht, dass die organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung stärker reducirend, als in saurer Lösung einwirken und daher durch diese Methode schärfer, als durch das Kubel'sche Verfahren angezeigt werden. Nach zahlreichen, von uns gemachten Beobachtungen weichen jedoch die Resultate beider Methoden nur sehr unerheblich von einander ab; wir geben daher dem einfacheren Kubel'schen Verfahren den Vorzug.

²⁾ Journ. chemic. soc. 1879, 66.

Bei der Methode von Tidy wird die gleiche Menge derselben organischen Verbindung in gleichen Zeiten bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduciren, je nachdem die herrschende Zimmertemperatur höher oder niedriger ist. Die Bestimmung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Hinzufügen von Jodkaliumlösung und Austitriren des in Freiheit gesetzten Jods mit unterschwefligsaurem Natrium ist complicirt; das Verfahren wird dadurch mit einer Reihe von Fehlerquellen versehen.

Gegen die Anwendung des Kaliumpermanganats zum Nachweis der organischen Stoffe in Wasser ist wiederholt der Einwand erhoben worden, dass die organischen Verbindungen durch eine verdünnte Chamäleonlösung häufig nicht vollständig zu mineralischen Verbindungen oxydirt werden, und dass die verbrauchte Menge Kaliumpermanganatlösung daher keinen Rückschluss auf die Menge der im Wasser anwesenden organischen Stoffe gestatte.

Dieser Umstand ist wohl für den scharfen qualitativen Nachweis, aber durchaus nicht für die quantitative Schätzung der letzteren von Bedeutung; denn selbst wenn man mittelst einer verdünnten Chamäleonlösung die organischen Stoffe der natürlichen Wasser vollständig in mineralische Verbindungen: Kohlensäure, Wasser und Stickstoff umwandeln könnte, so würde doch die dazu verbrauchte Menge von Kaliumpermanganat durchaus keinen Aufschluss über die absolute Quantität der vorhandenen organischen Verbindungen geben. Es leuchtet dies ohne Weiteres ein, wenn man erwägt, dass verschiedene organische Verbindungen sehr wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten und daher zu ihrer vollständigen Oxydation von einander abweichende Mengen von Sauerstoff oder von irgend einem Oxydationsmittel bedürfen. Umgekehrt würden bei vollständiger Oxydation der organischen Substanzen gleichen Mengen des Oxydationsmittels sehr wechselnde Mengen von organischen Verbindungen in verschiedenen Wassern entsprechen können.

Da manche organische Verbindungen Kaliumpermanganat nur langsam und schwierig reduciren, hat man auch Versuche gemacht, dieses Reagens bei der Prüfung auf organische Substanzen in Wasser durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen.

V. Methode von Fleck¹⁾.

Ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers wird 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, mit Natriumhydrat ver-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. IV, 364. — Kubel-Tiemann Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Aufl. 107.

setzten Lösung von Silbernitrat in unterschwefligsaurem Natrium gekocht, welche man zuvor auf eine $\frac{1}{10}$ normale Jodkaliumlösung gestellt hat. Mit Hülfe der letzteren bestimmt man nach beendigter Reaction die Menge des in Lösung gebliebenen Silbers. Aus dem Unterschiede zwischen der dabei gefundenen und der zum Versuche angewandten Silbermenge ergibt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers reducirte Silbermenge, aus der sich die auf die organischen Stoffe übertragene Menge Sauerstoff leicht berechnen lässt. Die Endreaction bei dem Titriren der alkalischen Silberlösung mit der $\frac{1}{10}$ normalen Jodkaliumlösung wird durch Tüpfeln mit einer Lösung aus gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung erkannt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden beim Tüpfeln zusammengebrachten Tropfen eine blaue Färbung.

Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden, titrirten Lösungen sind sehr veränderlich; die Endreaction wird dabei, wie bei allen Tüpfelanalysen, leicht überschritten, wodurch häufig Wiederholungen des Versuches nothwendig werden.

Um festzustellen, ob organische Substanzen im Allgemeinen besser durch Chamäleonlösung oder eine alkalische Silberlösung angezeigt werden, haben wir uns wässrige Auflösungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen im Verhältniss von 1:100 000 (1 mg in 100 ccm) bereitet und bestimmt, wieviel Sauerstoff unter den bei dem Kubel'schen und dem Fleck'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen auf 1 mg des betreffenden organischen Körpers übertragen wird. Wir stellen in der folgenden Tabelle den gefundenen Werthen diejenigen Mengen Sauerstoff gegenüber, welche zur vollständigen Oxydation der angewandten organischen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, resp. zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff erforderlich sein würden.

1 mg Substanz	mg Sauerstoff		
	abgegeben von der Chamäleon- lösung	alkalischen Silberlösung	zur vollständi- gen Oxydation erforderlich
Weinsäure $C_4H_6O_6$	0.40	0.24	0.533
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	0.457	0.44	1.066
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	0.605	0.28	1.123
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	0.043	0.28	1.967
Phenol C_6H_6O	0.980	—	2.383
Schwefelsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8aq$	0.719	0.20	1.798
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7NHCl	0.228	0.00	1.472
Aethenyldiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_2$	1.852	0.20	2.666
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	1.302	0.08	1.915
Asparagin $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$	0.112	0.00	0.96
Harnstoff CH_4N_2O	0.00	0.00	0.800
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0.023	0.00	0.810
Leucin $C_6H_{12}NO_2$	0.217	0.12	2.015
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0.510	0.12	1.812

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich ist, wirkt die gleiche Menge derselben organischen Substanz im Allgemeinen stärker reduzierend auf die Kaliumpermanganatlösung, als auf die alkalische Silberlösung ein und ist daher durch das erstere Reagens besser, als durch das letztere nachzuweisen.

Fleck hat als Vortheil seiner Methode hervorgehoben, dass durch dieselbe flüchtige organische Verbindungen besonders scharf angezeigt

werden. Um auch nach dieser Richtung das Fleck'sche Verfahren mit dem von Kubel angegebenen zu vergleichen, haben wir mittelst beider Methoden ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Leuchtgas gesättigtes Wasser untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten. Es wurden an 100 ccm des betreffenden Wassers abgegeben:

	von der Chamäleon- lösung	von der alkalischen Silberlösung
mg Sauerstoff	1.25	1.12.

Die Chamäleonlösung zeigt mithin noch etwas schärfer als die alkalische Silberlösung die Verunreinigung des Wassers mit Leuchtgas an.

Aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen glauben wir zum Nachweis der organischen Substanzen in Wasser das Kubel'sche Verfahren den übrigen bis jetzt erörterten Methoden vorziehen zu sollen.

Bei Innehaltung der bei dem Kubel'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen wird auf gleiche Mengen derselben organischen Verbindungen bei verschiedenen Versuchen stets dieselbe Menge Sauerstoff übertragen; gleiche Mengen verschiedener organischer Verbindungen nehmen aber, wie aus der mitgetheilten Tabelle ersichtlich ist, verschiedene Mengen von Sauerstoff auf. Die von verschiedenen Wassern reducirten Mengen von Kaliumpermanganat werden sich daher nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten organischen Substanzen verhalten, wenn in den betreffenden Wassern gleichartige Gemenge von organischen Verbindungen vorkommen.

Wir haben bereits früher erwähnt, dass auch die nach der Methode von Frankland und Armstrong in verschiedenen Wassern bestimmten Mengen organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs sich nur dann wie die Mengen der organischen Substanzen verhalten, deren Bestandtheile sie bilden, wenn die soeben erwähnte Voraussetzung zutrifft.

Nun sind in gewissen abgegrenzten Bezirken des Erdbodens (z. B. dem Untergrunde bebauten Landes, dem Untergrunde von Städten etc.) in der That häufig dieselben Bedingungen zur Verunreinigung des Wassers gegeben, und die ein und demselben Bezirk entstammenden Wasser werden aus dem Erdboden desselben daher im Grossen und Ganzen auch gleichartige Gemische organischer Verbindungen aufnehmen. Die aufgenommene Menge des Gemisches wird immer erheblich schwanken, da die organischen Ueberreste meist ungleich im Erdboden vertheilt sind. Zu diesen mehr gewöhnlichen organischen Verunreinigungen können sich aussergewöhnliche gesellen, wenn das Wasser z. B. directe Zuflüsse von Latrinen etc. erhält. Die Gleichartigkeit der in verschiedenen Wassern desselben Bezirks vorhandenen Gemische von organischen Substanzen kann dadurch sofort

erheblich gestört werden. Die Reduction einer erheblichen Menge Kaliumpermanganat kann mithin bei zwei verschiedenen Wassern in dem einen durch eine grössere Menge schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, in dem zweiten durch eine kleinere Menge leicht zersetzbarer organischer Körper veranlasst sein.

Es fragt sich nun, ob in beiden Fällen eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers angezeigt wird.

Die Anwesenheit grosser Mengen, selbst schwierig oxydirbarer organischer Substanzen in Wasser verdient Berücksichtigung, weil dieselben nur in Oberflächenwasser aus einem Erdboden, der reich an organischen Ueberresten ist, gelangen. Die Anwesenheit kleinerer Mengen von stark reducirenden organischen Verbindungen wird ebenso zu beachten sein, wenn organische Fäulnissproducte im Allgemeinen Kaliumpermanganat stärker reduciren, als die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Um der letzteren Frage näher zu treten, haben wir eine verdünnte Eiweisslösung, in frischem Zustande und nachdem dieselbe in Fäulniss übergegangen war, mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Von der Chamäleonlösung wurden abgegeben:

an 100 ccm	mg Sauerstoff
1) frischer Eiweisslösung am 17. Mai 1877	0.329
2) derselben in Fäulniss übergegangenen Lösung am 29. Mai 1877	0.335
3) derselben gefaulten Lösung am 26. Juni 1877	0.409
4) derselben gefaulten Lösung am 13. Juli 1877	0.391.

Das verdampfte Wasser wurde bei den obigen Versuchen sorgfältig ergänzt. Wie ersichtlich ist, reagirten die gefaulten Lösungen in der That etwas stärker, als die frische Lösung mit Kaliumpermanganat.

Einige von O. Schottler ¹⁾ gemachte Beobachtungen scheinen mit diesem Ergebniss im Einklang zu stehen. Derselbe hat gefunden, dass verunreinigte Trinkwasser nach längerem Stehen zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat als im frischen Zustande bedürfen.

Wir haben als einen Vortheil des Kubel'schen Verfahrens wiederholt hervorgehoben, dass dabei auch die flüchtigen organischen Substanzen berücksichtigt werden. Von verschiedenen Seiten ist dagegen betont worden, dass flüchtige organische Verbindungen in verunreinigten Wassern überhaupt nicht vorkommen.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1877, 360.

Um zur Entscheidung auch dieser Frage beizutragen, haben wir eine Anzahl verunreinigter Wasser der Destillation unterworfen. Wir benutzten dazu eine circa 600 ccm fassende, mit Glastubus versehene Retorte, deren Hals unter einem stumpfen Winkel gebogen und an dem einen Ende ausgezogen war. Dieselbe wurde mit einem Kühler verbunden. Die beschriebene Einrichtung gestattet, das Wasser aus einer zunächst aufwärts gerichteten Retorte rasch zu destillieren, ohne dass dabei Antheile desselben überspritzen. Zum Versuch wurden stets 500 ccm filtrirtes Wasser angewandt. Eine erste Probe des zu untersuchenden Wassers wurde für sich allein, eine zweite nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) und eine dritte nach Hinzufügen von 5 ccm Sodalösung (1:10) der Destillation unterworfen.

Wir ermittelten zunächst, wieviel Kaliumpermanganat von 100 ccm des betreffenden Wassers reducirt wird, und untersuchten dann in gleicher Weise die zu erst, zu zweit, zu dritt und zu viert übergehenden 100 ccm des Destillats.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Pankewasser ¹⁾.

100 ccm des Wassers reducirten 41.98 mg Kaliumpermanganat oder bedurften zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 10.62 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red.	5.05 mg KMnO_4	od. nahm.	1.28 mg O	auf
- zweiten - - - -	2.59 -	- - -	0.65 -	- - -
- dritten - - - -	1.56 -	- - -	0.39 -	- - -
- vierten - - - -	1.06 -	- - -	0.27 -	- - -

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red.	4.51 mg KMnO_4	od. nahm.	1.14 mg O	auf
- zweiten - - - -	2.73 -	- - -	0.69 -	- - -
- dritten - - - -	1.78 -	- - -	0.45 -	- - -
- vierten - - - -	1.61 -	- - -	0.40 -	- - -

Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red.	4.28 mg KMnO_4	od. nahm.	1.08 mg O	auf
- zweiten - - - -	1.92 -	- - -	0.48 -	- - -
- dritten - - - -	1.07 -	- - -	0.27 -	- - -
- vierten - - - -	1.04 -	- - -	0.26 -	- - -

¹⁾ Die Panke ist ein Bach, welcher den nordwestlichen Theil Berlins durchströmt und dabei stark verunreinigt wird.

II. Spreewasser am Kupfergraben in Berlin geschöpft.

100 ccm des Wassers reducirten 5.13 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 1.29 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0.39 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.10 ccm O auf.

Die danach überdestillirenden 300 ccm wurden mit einander vereinigt.

100 ccm des Gemisches reducirten 0.16 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.04 mg O auf.

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 1.20 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.30 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0.43 mg K MnO_4 oder nahmen 0.11 mg O auf.

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 0.60 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.15 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0.30 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.07 mg O auf.

III. Brunnenwasser aus der Georgenstrasse.

100 ccm des Wassers reducirten 1.96 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Verbindungen 0.49 mg Sauerstoff.

In diesem Falle wurde nur das Destillat des neutralen Wassers untersucht.

Die zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats reducirten 0.13 mg KaMnO_4 oder nahmen 0.03 mg Sauerstoff auf.

Die danach übergehenden Antheile des Destillats übten auf Chämälionlösung nicht mehr eine reducirende Wirkung aus.

Wir haben die Destillation in neutraler, saurer und alkalischer Lösung vorgenommen, um dem Einwande zu begegnen, dass die reducirende Einwirkung der Destillate ausschliesslich auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Ammoniak beruhe.

In den untersuchten Fällen waren keine oder nur ganz unerhebliche Mengen von salpetriger Säure vorhanden. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kaliumpermanganat ist bekannt.

Die Destillate der neutralen und alkalisch gemachten Wasser enthielten dagegen erheblichere Mengen von Ammoniak. Um den Einfluss festzustellen, welchen diese Verbindung auf verdünnte Chamäleonlösung ausübt, haben wir eine Anzahl reiner Ammoniaksalzlösungen mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 10 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.11 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.03 mg Sauerstoff auf.

2) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 20 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.21 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.05 mg Sauerstoff auf.

3) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 50 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.47 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.12 Theile Sauerstoff auf.

4) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 100 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.91 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.24 mg Sauerstoff auf.

5) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 1 mg Ammoniak enthielten, übten auf Chamäleonlösung keine reducirende Wirkung mehr aus. Ein so hoher Ammoniakgehalt aber wird nur selten, selbst in Destillaten verunreinigter Wasser gefunden.

Die obigen Zahlen zeigen mithin deutlich, dass man bei der Untersuchung der natürlichen Wasser auf organische Substanzen auch darin vorhandene flüchtige organische Verbindungen zu berücksichtigen hat.

Nach unseren Erfahrungen gewährt sogar die Prüfung des Wassers auf flüchtige organische Verbindungen, welche, wie aus den angeführten Versuchen ersichtlich ist, sich unschwer ausführen lässt, einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob das Wasser directe Zuflüsse von Fäulnisheerden erhalten hat.

Das Kubel'sche Verfahren hat den Nachtheil, dass dadurch die im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe nicht besonders gekennzeichnet werden. Diese Aufgabe wird bis zu einem gewissen Grade durch ein von Wanklyn, Chapman und Smith¹⁾ angegebenes Verfahren gelöst, welches man daher bei der Wasseruntersuchung zweckmässig anwenden kann, um die Resultate der Kubel'schen Methode zu ergänzen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. N. S. V, 591. Wanklyn, Water Analysis. IV. edit. 25. Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl. II. Theil. 172.

IV. Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith.

Dasselbe beruht darauf, dass aus vielen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, namentlich den bei Fäulnisprocessen gebildeten, unter dem Einflusse einer alkalischen Lösung von mangansaurem Kalium Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Behufs Bestimmung desselben werden 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Apparat, wie wir ihn für die Prüfung des Wassers auf flüchtige organische Verbindungen beschrieben haben, der raschen Destillation unterworfen. Die zuerst übergegangenen 200 ccm des Destillats enthalten das im Wasser vorhandene freie Ammoniak, welches darin durch die bekannte colorimetrische Probe mittelst Nessler'scher Lösung bestimmt werden kann. Sobald 200 ccm übergegangen sind, unterbricht man einen Augenblick die Destillation, fügt zu der Flüssigkeit in der Retorte 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 200 g Kaliumhydrat und 8 g Kaliumpermanganat enthält und durch vorheriges längeres Erhitzen von jeder Spur von Ammoniak befreit worden ist, und destillirt von Neuem, bis nochmals 150—200 ccm übergegangen sind. Dieses Destillat enthält das von den im Wasser anwesenden stickstoffhaltigen Verbindungen herstammende Ammoniak, dessen Menge wiederum auf colorimetrischem Wege mit Hilfe von Nessler'schem Reagens ermittelt wird.

Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens verweisen wir auf die angezogenen Beschreibungen desselben.

Die Methode ist einfach und leicht auszuführen; sie giebt gleichmässige Resultate, wenn man streng die dabei vorgeschriebenen Bedingungen innehält. Da vor dem Zusatz der Kaliummanganatlösung 200 ccm Wasser überdestillirt werden, so können kleine Antheile sehr flüchtiger, organischer Stickstoffverbindungen sich der Reaction entziehen.

Es ist nicht ganz leicht, eine völlig von Ammoniak freie Kaliummanganatlösung zu bereiten, welcher Umstand zuweilen zu einer beachtenswerthen Fehlerquelle der obigen Methode wird und Controlversuche mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nothwendig macht.

Wir haben auch mittelst dieses Verfahrens die früher erwähnten, im Verhältniss von 1:100000 hergestellten Lösungen geprüft, welche stickstoffhaltige, organische Verbindungen enthalten und stellen in der folgenden Uebersicht den gefundenen Ammoniakmengen diejenigen gegenüber, welche man finden müsste, wenn der gesammte Stickstoff der betreffenden Verbindungen in der Form von Ammoniak austräte.

Aus 1 mg der nachstehenden organischen Verbindungen	sind entwickelt mg Ammoniak	sollten entwickelt werden mg Ammoniak
Chininsulfat (C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂) ₂ H ₂ SO ₄ + 8 aq	0.04	0.08
Salzsaures Aethylamin C ₂ H ₇ N, HCl	0.08	0.21
Salzsaures Dimethylamin C ₂ H ₇ N, HCl	0.08	0.26
Aethenyldiphenyldiamin C ₁₄ H ₁₄ N ₂	0.12	0.16
Salzsaures Anilin C ₆ H ₇ N, HCl	0.08	0.13
Asparaginsäure C ₄ H ₇ NO ₄	0.12	0.13
Harnstoff CH ₄ N ₂ O	0.60	0.57
Allantoin C ₄ H ₆ N ₂ O ₂	0.20	0.43
Leucin C ₆ H ₁₃ NO ₂	0.13	0.13
Tyrosin C ₉ H ₁₁ NO ₂	0.09	0.11.

Wie aus der vorstehenden Tabelle erhellt, wird durchaus nicht immer die Gesamtmenge des in den betreffenden organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickelt; es ist jedoch bemerkenswerth, dass dies bei einigen Körpern, wie Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, welche sich durch Zersetzung eiweissartiger Körper bilden, ziemlich vollständig geschieht.

Eine möglichst vollständige Entwicklung des Stickstoffs der in Wasser vorhandenen, organischen Verbindungen in der Form von Ammoniak ist natürlich nur insofern von Interesse, als dadurch ein deutlicherer, qualitativer Nachweis der letzteren ermöglicht wird.

Die Resultate der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith gestatten jedoch keinen Rückschluss auf die im Wasser vorhandene, absolute Menge stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, und die bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Wasser mittelst dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich wiederum nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten, stick-

stoffhaltigen Verbindungen verhalten, wenn in den verschiedenen Wassern gleichartige Gemische organischer Verbindungen zugegen sind.

Wir haben die Richtigkeit dieser Sätze bereits bei Besprechung der Methoden von Frankland und Armstrong, sowie von Kabel begründet und brauchen daher an dieser Stelle darauf nicht nochmals zurückzukommen.

Im Vorstehenden haben wir die in dem natürlichen Wasser vorkommenden, mikroskopischen Organismen absichtlich nicht erwähnt, weil deren Auffindung Aufgabe der mikroskopischen und nicht der chemischen Untersuchung des Wassers ist.

Noch bitten wir jedoch eine kurze Bemerkung über die Schlüsse machen zu dürfen, welche häufig aus den Resultaten der chemischen Analyse des Wassers gezogen werden.

Abgesehen von ästhetischen und industriellen Rücksichten ist bei der Beurtheilung, ob ein Wasser als Gebrauchswasser tauglich sei oder nicht, in letzterer Zeit vorzüglich die im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilte Ansicht von der Verbreitung von Krankheitsfermenten massgebend gewesen und noch massgebend. Die Richtigkeit dieser Ansicht vorausgesetzt, ist es wahrscheinlicher, dass Krankheitsfermente in einem verunreinigten als in einem reinen Wasser zugegen sind, und dieser grösseren Wahrscheinlichkeit wegen werden namentlich die mit Fäulnisprodukten beladenen Wasser vom Gebrauch als Trinkwasser ausgeschlossen. Dies hat umso mehr zu geschehen, weil zur Zeit auch die Frage noch nicht entschieden ist, ob sich unter Umständen bei Fäulnisprocessen chemische Verbindungen bilden, welche selbst in grosser Verdünnung gesundheitschädlich wirken können.

Es ist jedoch durchaus kein Postulat der obigen Ansicht von der Verbreitung von Krankheitsfermenten, dass jedes verunreinigte Wasser schädlich wirke. Wann dieser Fall eintreten wird, vermag zur Zeit weder der Arzt noch der Chemiker im Voraus zu bestimmen; man kann von beiden immer nur verlangen, dass sie entscheiden, ob ein Wasser im Sinne der obigen Ansicht verdächtig sei oder nicht.

Wie dies nicht anders erwartet werden kann, ist im Laufe der letzten dreissig Jahre eine ganze Reihe von Fällen bekannt geworden, in denen stark verunreinigte Wasser von Menschen und Thieren lange Zeit hindurch ohne Schaden genossen worden sind; auch hat man des Oefteren mit Sicherheit constatirt, dass sich epidemische Krankheiten verbreitet haben, ohne dass eine Verunreinigung des Wassers nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtungen sind sicherlich ein gewichtiger Grund für die beteiligten Kreise, die Verbreitung epidemischer Krankheiten auch auf noch anderen Wegen als durch das Wasser zu suchen; sie haben aber thatsächlich Veranlassung dazu gegeben, dass Manche den Verunreinigungen der natürlichen Wasser

die nöthige Beachtung entzogen und durch ihre Meinungsäusserung die öffentliche Wachsamkeit einzuschläfern versucht haben.

Dem gegenüber glauben wir von Neuem hervorheben zu sollen, dass eine grosse Anzahl wohl constatirter Thatsachen in der Literatur verzeichnet ist, welche zur Zeit keine andere Erklärung in Betreff der Entstehung und Verbreitung von epidemischen Krankheiten zulassen, als dass das Wasser davon die Ursache gewesen ist.

Diese Erwägungen, welche, wie man sieht, durch die erwähnten anderweitigen Beobachtungen nicht an Bedeutung verlieren, müssen nach wie vor namentlich die sanitätlichen Behörden veranlassen, die Verwendung stark verunreinigter Wasser, besonders zu Genusszwecken, nach Möglichkeit zu verhindern.

Correspondenzen.

484. Wilhelm Michler aus Zürich, den 12. August 1879.

Sitzung am 19. Mai und 21. Juli 1879.

Hr. E. Schulze machte eine Mittheilung über die Amidosäuren, welche sich nach einer von ihm unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführten Untersuchung in den Lupinenkeimlingen neben Asparagin vorfinden. Zur Darstellung derselben wurden die getrockneten Lupinenkeimlinge in der Wärme mit Weingeist extrahirt, die Extrakte durch Ausfällen mit Bleiessig etc. gereinigt, dann eingedunstet. Es liess sich in solcher Weise eine geringe Menge von Leucin gewinnen; auch Tyrosin war vorhanden, aber nur in Spuren. Ausserdem fand sich in etwas grösserer Menge eine dem Anschein nach neue Amidosäure vor, welche sich durch Ueberführung in die Kupferverbindung vom Leucin trennen liess. Sie enthielt annähernd 64 pCt. Kohlenstoff, 7 pCt. Wasserstoff und 9 pCt. Stickstoff. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zerfiel sie in einen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand und einen leicht flüchtigen, im kälteren Theile des Röhrchens in öligen, zu Krystallblättern erstarrenden Tropfen sich absetzenden Körper; die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure gab auf Zusatz von Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag. Ausführlichere Mittheilungen über diese Amidosäure verschieben die Verfasser, bis sie nach Beschaffung grösserer Mengen von Material die Zersetzungsprodukte derselben genauer untersucht haben werden.

Auch aus den Kartoffelknollen, (welche nach früheren Untersuchungen ziemlich viel Asparagin enthalten) vermochten die Verfasser Leucin und Tyrosin in geringer Menge abzuscheiden.

Versuche, welche die HH. Merz und Weith veranlasst haben, zeigen, dass eine directe Ueberführung der einwerthigen Phenole in die entsprechenden Aether möglich ist, so liefert gewöhnliches Phenol, wenn es mit überschüssigem Chlorzink auf 350—400° erhitzt wird, Diphenyloxyd.

Es soll in ähnlicher Weise die Darstellung auch anderer solcher Aether, sowie überhaupt die Einführung von Phenolresten in aromatische Substanzen probirt werden.

Da manche aromatische Nitrohalogenkohlenwasserstoffe grosses Reaktionsvermögen aufweisen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie auch mit dem Natracetessigäther wechselwirken werden. Dabei kämen nun, vorausgesetzt, dass das eliminirte Halogenatom zu einer Nitrogruppe die Orthostellung inne hatte, Körper in Sicht, welche, nach sonst vorliegender Erfahrung, wenn sie der Einwirkung von concentrirter Lauge und von Reductionsmitteln unterzogen werden, nahe Derivate des Indigos oder der Analoga des Indigos (amidirte Oxindole und Analoga) liefern müssen.

Hr. Mainzer hat nun auf Wunsch der HH. Merz und Weith das Verhalten des Dinitrochlorbenzols (1Cl:2NO₂:4NO₂) zu Natracetessigäther in alkoholischer Lösung zu studiren angefangen. Er erbielt als das Hauptprodukt der leicht erfolgenden Reaction eine gelbliche krystallisirende Substanz, welche die Zusammensetzungsverhältnisse des Aethyläthers einer Dinitrophenyllessigsäure:



aufweist. Sie soll einlässlich untersucht werden. Auch werden Versuche mit anderen Nitrohalogenverbindungen vorbehalten.

Ausserdem wurden noch Vorträge gehalten von den HH. V. Meyer über Dampfdichtebestimmungen und über das Chlor, von Lunge über das Verhalten von Schwefelsäure zu Untersalpetersäure und von Michler über substituirte Harnstoffe, worüber schon direkt berichtet wurde.

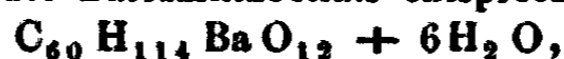
485. H. Schiff, aus Turin, 6. September 1879.

Zwei Dissertationen von G. Roster enthalten Mittheilungen über Lithofellinsäure und über eine neben dieser in den orientalischen Bezoaren sich befindlichen Verbindung, welche als Lithobilinsäure bezeichnet wird. Wird die vorläufig mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte, rohe Lithofellinsäure in das Natriumsalz übergeführt und dessen warme, wässrige Lösung mit Chlorbarium versetzt, so löst sich das Bariumlithofellat, während das Bariumsalz der Lithobilinsäure sich als unlösliche, harzige Masse ausscheidet. Aus den gereinigten und krystallisirten Bariumsalzen werden dann die reinen Säuren abgeschieden.

Bezüglich der Eigenschaften der Lithofellinsäure werden die vorhandenen Angaben bestätigt, namentlich auch der Schmelzpunkt 204—205° der krystallisirten und 105—110° der überschmolzenen, glasartigen Säure. Die ausgeführten Elementaranalysen entsprechen der von Wöhler aufgestellten Formel $C_{20}H_{36}O_4$, aber aus 33 procentigem Alkohol krystallisirt die Säure mit einem Molekül Wasser. — Das Bariumsalz enthält $Ba(C_{20}H_{36}O_4)_2 + 10H_2O$. Es verliert $4H_2O$ an trockner Luft, fast den ganzen Wassergehalt bei 100°, aber ein kleiner Rest entweicht erst gegen 150°. — Die Krystallformen der Säure und des Bariumsalzes werden nach von G. Grattarola ausgeführten Messungen beschrieben und abgebildet. Die alkoholische Lösung der Säure, sowie die wässerige des Natron- und des Barytsalzes, sind rechtsdrehend. Für die Linie D wurden folgende specifische Drehungsvermögen gefunden:

für die Säure	+ 13.76°,
für das Natronsalz	+ 18.16°,
für das Barytsalz	+ 19.68°.

Die Analysen des Bariumlithobilats entsprechen der Formel:



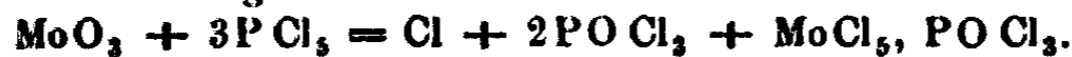
es ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in kochendem Alkohol. Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 199°, erstarrt glasig, schmilzt aber wieder bei derselben Temperatur. Die Lösungen sind ebenfalls rechtsdrehend. Die Krystallform der in mikroskopischen Krystallen sich abscheidenden Säure, sowie Messungen des Barytsalzes sind nach Angaben von G. Grattarola mitgetheilt.

Beide Säuren gaben die Pettenkofer'sche Gallenreaktion und erzeugen mit warmer, concentrirter Salzsäure eine intensive, rothviolette Färbung. Die Alkalisalze können, nach Art der Seifen, durch concentrirte, kaustische Laugen oder auch durch Kochsalzlösung abgeschieden werden. Die Abhandlungen enthalten nichts, was etwa über die chemische Natur dieser Säuren Aufschluss oder Anhaltspunkte geben könnte.

G. Roster bestimmt Schmelzpunkte in einem kleinen Luftbad, gebildet aus zwei concentrisch in einander befestigten und mit Glasfenster versehenen Messingröhren. Die Substanz wird auf die Thermometerkugel gebracht und das Thermometer horizontal in das ebenso liegende Röhrensystem eingeschoben.

Im Anschluss an Untersuchungen über die Chloride und Oxychloride des Wolframs, welche ich in den Annalen der Chemie 197, 185 mitgetheilt habe, hat A. Piutti die Einwirkung von überschüssigem Phosphorchlorid auf Molybdänsäureanhydrid untersucht. Wendet man auf 1 Molekül des Letzteren 3—4 Moleküle des Ersteren an und erhitzt im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 170°, so erhält man bei langsamem Erkalten eine rothbraune Flüssigkeit und

ziemlich grosse, übereinander gelagerte, säulenförmige, schwarzgrüne Krystalle, welche sich an der Luft rasch zersetzen. Mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, schmelzen die Krystalle bei 125—127°, lösen sich in Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Chloroform und Benzol. Die Bestimmung des Molybdäns, des Phosphors und des Chlors in vier gut übereinstimmenden Analysen führte Piutti zur Zusammensetzung $\text{MoCl}_5, \text{POCl}_3$. Bei 170° und in geschlossenem Rohr erfolgt also die Einwirkung nach der Gleichung:



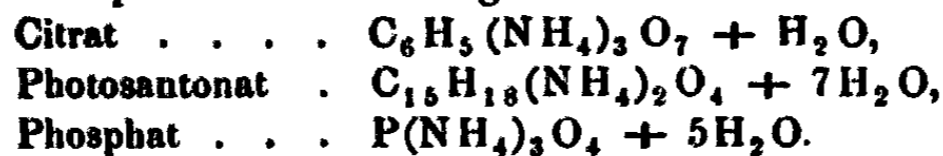
Wird die geschmolzene Verbindung bis gegen 170° erhitzt, so siedet sie und zersetzt sich in POCl_3 und in sublimirendes Molybdänpentachlorid. Auch letzteres ist von Piutti analysirt worden.

P. Spica (Gazz. chim.) zeigt in einer vorläufigen Notiz an, dass er aus *Satureja juliana* zwei neue, krystallisirbare Körper erhalten habe. Wir kommen auf dieselben zurück, sobald ausführlichere Mittheilungen vorliegen.

A. Funaro (Gazz. chim.) giebt die Zusammensetzung verschiedener, aus den Mutterlaugen der Saline von Volterra dargestellten Salzmassen und bespricht deren Anwendung als Düngsalze.

N. Pellegrini (Gazz. chim.) giebt Analysen der verschiedenen Schichten eines Kieselmalachits von Chili. Von aussen nach innen nimmt der Gehalt an Wasser und Kieselsäure zu, während der Gehalt an Kupferoxyd auf die Hälfte herabsinkt.

F. Sestini (Gazz. chim.) hat einige schwierig zu erhaltende, neutrale Ammoniaksalze im krystallisirten Zustand erhalten, indem er die betreffenden Lösungen in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk verdunsten liess. Er giebt genauere Angaben über die gleichzeitige Bestimmung von Ammoniak und Krystallwasser. Seine Analysen entsprechen den nachfolgenden Formeln:



P. Freda hat früher die Ansicht entwickelt, die Gallussäure könne durch die geringsten Mengen anhängender Arsensäure derart verändert werden, dass sie sämtliche Eigenschaften der Gerbsäure zeige. Er ist nun geneigt (Gazz. chim.) für diese Verbindung eher einen constanten Arsengehalt von etwa 8 pCt. anzunehmen. Er findet diese Constante von etwa 8 pCt. Arsen auch in dem mittelst umgewandelter Gallussäure dargestellten Chininsalz, ohne darauf zu achten, dass sich dann für die im Chininsalz enthaltene Säure der Arsengehalt auf 11—12 pCt. berechnen würde. Wird das Chininsalz in wenig Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt, so bleibt ein Theil der Arsensäure in Lösung, während das fast unlösliche Chinin-

salz gänzlich herausfällt. Trotzdem hat Freda in einem solchen Falle, nach seinen Analysen, eine Erhöhung des Arsengehalts von 7.37 pCt. auf 8.39 pCt. constatiren können. Während ihm früher Spuren von Arsensäure zur Umwandlung der Gallussäure genügten, kann er jetzt nur Spuren des Umwandlungsprodukts erhalten, auch selbst dann, wenn er die gelöste Gallussäure mit bis zu 5 pCt. an Arsensäure kochen lässt, während es mir gelingt, unter diesen Verhältnissen eine nicht unbedeutende Menge von Digallussäure zu erhalten. Den Schmelzpunkt von 210° , welchen Freda früher bei aus Aether fractionirt krystallisirter Gallussäure in allen Fractionen constant gefunden hatte, betrachtet er nun als eine irrthümliche Angabe. Neuere Bestimmungen haben ihm zwischen 238° und 252° schwankende Schmelzpunkte ergeben. Andere Widersprüche, welche ich in den früheren Angaben Freda's nachgewiesen hatte (vgl. diese Berichte XII, 33 und Gazz. chim. 1879, S. 1), lässt er ohne weitere Aufklärung, da er nicht die Absicht habe, sich fernerhin mit diesem Gegenstand zu beschäftigen. Ich behalte mir vor, demnächst darzulegen, in welcher Weise Freda die von ihm dargestellte Digallussäure bei der Reinigung wieder zerlegt hat und welche Verbindung seiner aus Aether fractionirten Gallussäure beigemischt war.

R. Panebianco (Gazz. chim.) giebt Krystallmessungen und Angabe über die optischen Eigenschaften von Nitro- 1, 2, 3, -tribrombenzol, Dinitro- 1, 2, 4, -tribrombenzol, Bromacetanilid 1, 4, Nitroparatoluidin, Nitroiodbenzol 1, 3, Kaliumparanitrophenolsulfonat, Methylumbellsäure und der bimorphen 1, 4 Acetotoluide. Abbildungen sind beigegeben.

S. Speciale (Gazz. chim.) giebt Analysen eruptiver Gesteine aus der Umgegend von Rom.

Um Nitrate neben Nitriten aufzufinden, empfiehlt A. Piccini (Gazz. chim.) in der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung das Nitrat zunächst durch Harnstoff zu zerstören. Die Nitrate werden dann in der sauren Flüssigkeit durch Jodkaliumkleister und einige Zinkstücke nachgewiesen.

Ein Jahresbericht der Versuchsstation für Käseerei zu Lodi bringt einschlägige, chemische Untersuchungen, ausgeführt von G. Musso, zum Theil in Gemeinschaft mit A. Menozzi und A. Bignamini. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Eiweiskörper der Milch, auf die bei der Coagulation eintretenden Erscheinungen, auf Analyse von verschiedenen Produkten der Milchwirtschaft, auf die Produkte der Gährung des Käses, auf Alkohol- und Milchsäuregährung der Milch u. s. w. Der Bericht enthält viele Einzelheiten über die eingeschlagenen Methoden und giebt eine Fülle von Untersuchungsmaterial, worauf wir die für diesen Gegenstand sich interessirenden Chemiker verweisen müssen.

In einer in Florenz gedruckten, längeren Abhandlung giebt D. Tommasi Angaben über die Bereitung der Eisenoxydhydrate. Das Trihydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, ist nach seinem Dafürhalten bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Er erörtert die Existenz zweier isomerer Monohydrate $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ und Bihydrate $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$, nämlich rother und gelber. Er beschreibt ausführlich, wie dieselben von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind und giebt folgende Unterschiede.

Das rothe Bihydrat ist stabil bis 50° , das gelbe bis 105° ; das rothe Monohydrat ist stabil bis 92° , das gelbe bis 150° ; die rothen Hydrate zeigen nach dem Entwässern die bekannte Erscheinung des Verglimmens und lassen ein braunes Oxyd von der Dichte 5.1, die gelben Hydrate zeigen jene Erscheinung nicht und lassen ein rothes oder rothgelbes Oxyd von der Dichte 3.95 zurück.

Die rothen Hydrate lösen sich auch in verdünnten Säuren, die gelben aber selbst in concentrirten nur wenig.

Die rothen Hydrate lösen sich leicht in Eisenchloridlösung und diese Lösung giebt auf Zusatz von Natriumsulfat oder von Schwefelsäure eine Fällung von Oxydhydrat. Die gelben Hydrate sind in Eisenchlorid nicht löslich.

Die rothen Hydrate werden beim Kochen mit Wasser vollständig entwässert, während sich die gelben nur zu Monohydrat reduciren.

Die Verbindungen der Eisenoxydhydrate mit den Eisenoxydsalzen betrachtet Tommasi nur als Gemenge, auch selbst da, wo einfache Molekularverhältnisse der Componenten vorliegen. Er hält sich an die älteren, complicirteren Formeln derartiger Verbindungen, und auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln hinweisend, glaubt er damit auch die Existenz der Verbindungen selbst in Frage stellen zu dürfen. Die neueren Ansichten bezüglich der Formulirung basischer und mehrsauriger Salze sind in der ganzen Abhandlung nirgends erkennbar und es fehlt auch jegliche Hinweisung auf das in dieser Beziehung bereits von Anderen Geleistete. — Im letzten Dritttheil der Abhandlung sucht Tommasi darzulegen, wie er sich die isomeren Hydrate constituirt denkt und welche isomere Salzreihen von denselben abgeleitet werden können. Die Verkettungslehre wird hierbei in einer Weise angewandt, welche von der jetzt allgemein angenommenen Auffassung in hohem Grade abweicht. Valenz, Aequivalenz und Sättigung müssen für den Autor eine ganz verschiedene und ihm eigenthümliche Bedeutung haben und auch dem mit der Verkettungslehre in näherer Beziehung stehenden Theil der Verwandtschaftslehre ist in keiner Weise Rechnung getragen. — Die Abhandlung enthält viele Analysen. Da dieselben aber nicht auf Centesimalbeträge berechnet sind, so lässt sich nicht wohl erkennen, wie die Analysen unter sich übereinstimmen und welchen Grad der Reinheit die analysirten Substanzen besaßen.

Eine Abhandlung von R. Schiff (Gazz. chim.) über Derivate des Piperidins und eine zweite von R. Schiff und S. Speciale über Einwirkung des Cyankaliums auf Amidoderivate des Chlorals lasse ich zunächst unberührt, da die Autoren wohl direct in diesen Berichten Mittheilungen machen werden.

B e r i c h t i g u n g e n .

- Jahrgang XI, Seite 1445, Zeile 1 v. o. lies: „Gerstendarrmalz“ statt „Gerstenluftmalz“.
- - 1445, - 4 v. u. ist rechts „H₂O“ zu streichen.
- - 1445, - 1 v. u. ist links „H₂O“ hinzuzufügen.
- - 1446, Colonne 4 lies: „Jodreaction“ statt „Farbreaction“.
- - 1447, Zeile 8 v. o. lies: „Paschutin“ statt „Saschutin“.
- - 1447, - 8 v. o. lies: „Ptyalin“ statt „Pyalin“.
- - 1447, - 14 v. o. lies: „Gerstendarrmalz“ statt „Gerstenluftmalz“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. October 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 13. October 1879.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vicepräsident.

Der Vorsitzende begrüsst die Gesellschaft bei ihrer ersten Sitzung in dem Locale der Bauacademie, welches den Wünschen der Mitglieder wohl nach jeder Richtung und namentlich seiner centralen Lage nach entsprechen möchte, und drückt dem Herrn Rector der Technischen Hochschule für die gütige Gewährung des Sitzungssaales den Dank der Gesellschaft aus.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht alsdann der Gesellschaft von dem Verluste Mittheilung, welchen die chemische Wissenschaft und mit ihr die Gesellschaft durch den Tod zweier hervorragender Forscher, der Professoren Neubauer in Wiesbaden und Mohr in Bonn, erlitten habe, und giebt einen kurzen Abriss ihres Lebens und ihrer Werke.

Carl Theodor Ludwig Neubauer erlag am 2. Juni d. J. einem Lungenleiden, welches ihn einige Wochen zuvor befallen hatte. Er war am 26. October 1830 zu Lüchow in Hannover geboren und hatte sich zunächst dem Apothekerfache gewidmet, dem er aber, vom Drange nach wissenschaftlicher Thätigkeit getrieben, entsagte, um (1853) als Assistent in Fresenius' Laboratorium in Wiesbaden einzutreten. Diesem Institut, an welchem er seit 1862 als Docent mitwirkte, ist er trotz mehrfacher Berufungen bis an sein Lebensende treu geblieben, und von hier aus hat er durch Vorlesungen über theoretische, organische, pharmaceutische Chemie und über Physik auf weite Kreise von Schülern und Zuhörern gewirkt. Schon ein Jahr nach dem Eintritt in seine neue Stellung (1854) gab er seine

„Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns“ heraus, welche in 25 Jahren sieben Auflagen erlebte und noch heute in allgemeinem Gebrauch ist. 1868 zum Vorsteher der agrikultur-chemischen und önologischen Versuchsstation in Wiesbaden ernannt, beschäftigte er sich eingehend mit Studien über die Chemie des Weines, die er durch zahlreiche werthvolle Beobachtungen bereicherte und über welche er 1869 eine Monographie herausgab. In der „Zeitschrift für analytische Chemie“ erstattete er 17 Jahre lang (1862—1879) den Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie. Vielfache eigene Untersuchungen aus verschiedenen Gebieten der Chemie hat er in zahlreichen Abhandlungen niedergelegt.

Karl Friedrich Mohr, 1806 zu Koblenz geboren, starb im Alter von 72 Jahren am 5. Oktober zu Bonn in Folge eines Lungenschlages. — Mohr gehörte zu jenen eigenartigen und universelleren Geistern, deren Thätigkeit sich nicht auf ein einzelnes Gebiet der Naturwissenschaft beschränkt. Wenn seine vorzugsweise anerkannten Leistungen auch auf dem Felde der Chemie liegen, so müssen doch auch die Physik und die Geologie ihm einen ehrenvollen Platz unter ihren begabteren Forschern einräumen. Einer eingehenderen Studie als sie hier beabsichtigt, wird daher die unparteiische Würdigung von Mohr's Verdiensten um die Wissenschaft vorbehalten bleiben müssen. Für die Fachgenossen bedarf es kaum der Erwähnung, dass wesentlich mit durch Mohr's hervorragende Verdienste die Titrimethode zu dem unschätzbaren Hilfsmittel wurde, welches sie heute in den Händen der Wissenschaft wie der Technik ist. Fast sämtliche grösseren Werke Mohr's: sein Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, dasjenige der chemisch analytischen Titrimethode, seine Commentare zur preussischen und deutschen Pharmakopöe sind bei ihrem Erscheinen epochemachend gewesen und haben vielfache Auflagen erlebt. Nicht ganz so ungetheilt war die Anerkennung, welche Mohr's theoretische Ansichten auf verschiedenen naturwissenschaftlichen Gebieten fanden; Ansichten, die oft in starkem Widerspruch zu den herrschenden, bisweilen ziemlich schroff vorgetragen wurden, und ihm mannigfache Gegnerschaften zuzogen.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt:

Carl Meyer, Dr. phil., Assistent am agricultur-chemischen
Laboratorium, Kiel, Kronshagener Weg 3;

Dr. Rolof Jürgensen, Heidelberg, Chem. Univ.-Laborat.

Wilh. Roser, stud. chem., Marburg;

Rudolf Leukhart, Leipzig, Univ.-Laborat.

- Dr. Rud. Emmerich, Assist. a. d. medic. Poliklinik, }
 Heiner Riemerschmidt, } stud. chem., } Laborat. d. kgl.
 H. Zarniko, } } Akademie der
 Ludw. Roser, } Assistent, } Wissenschaften,
 Clemens Zimmermann, } } München;
 Alexander Ulich, Assist. a. technol. Inst. in St. Petersburg;
 L. Gleichmann, } stud. chem., Braunschweig, chem-
 C. Brink, } } techn. Laborat.;
 L. Schulze, } }
 F. J. M. Page, B. Sc. Assist. a. physiol. Laborat. d. University
 College, London;
 Carl Feuerlein, Chem. Institut, } Halle a. S.;
 Emil Löwenhardt, Weidenplan 4, } }
 Emil Diekhoff, Groner Str., } Göttingen;
 Max Bielefeldt, Pauliner Str., } }
 Gustav Ebert, Strassburg i. E.; chem. Institut;
 Joseph Fletcher, Dublin, 51—54 Watling Street;
 Max Landsberg, stud. chem., Univ.- }
 Laborat., } Königsberg i. Pr.;
 Felix Weger, stud. phil., Stein- }
 damm 61, } }
 Dr. Emil Wohlwill, Hamburg, Rotherbaum;
 William Ashwell Shenstone, The Grammar School,
 Exeter;
 John Granville Grenfell, Clifton College, Bristol;
 Adolf Jenny, Chemiker und Colorist in Ennenda (Glarus,
 Schweiz);
 R. C. Garton, Woolston bei Southampton;
 Victor Felmayer, Chemiker der Kettenhofer Druckfabrik,
 Schwechat bei Wien;
 Dr. Otto Rhausopaulos, Chem. Laborat. d. techn. Hoch-
 schule, Hannover;
 Hans Schreib, stud. chem., Hannover, Misburgerdamm 20;
 Aimé Schöllkopf, Thann i. E.;
 Helena Stallo (care of J. B. Stallo), Cincinnati.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Carl Böhringer, Chemiker, Bönningheim [Württemberg]
 (durch V. Meyer und W. Michler);
 Wyndham Rowland Dunstan, 16 Errington Road,
 St. Peters Park, London W. (durch J. Williams und
 J. Marzell);

- O. Kraft, Fabrikdirector in St. Petersburg, Wassili Ostrow
(durch W. v. Schneider und H. Bührig);
 Charles Violette, Prof. de Chimie à Lille (durch A. Wurtz
und F. Tiemann);
 Carlos Serzedello, Lissabon, Traversa do Cotovello No. 37
(durch C. v. Bonhorst und F. Tiemann);
 Ernst Krause, Lehrer f. Chemie u. Physik a. d. Kgl. Ge-
werbeschule in Saarbrücken (durch E. Baumann und
F. Tiemann);
 Alois Svoboda, } am k. k. Polytechnicum in Prag
stud. chem., } (durch B. Rayman und
Wenzel Kolár, } F. Tiemann);
Assistent,
 Dr. Hake, Queenwood college, Hampshire (durch H. Bernthsen
und A. Pinner);
 Jules Naville, Usine du Pland'Aren, Fos par Istres, Bouches
du Rhone (durch F. Reverdin und E. Nölting);
 Dr. William Conrad, Würzburg, Chem. Institut (durch
R. Friedrich und F. Herrmann).
 Eg. Wild, stud. chem., Eidgenöss. Polytechnikum (durch
C. Hell und F. Gantler);
 Prof. J. M. Maisch. Philadelphia college of Pharmacy,
145 North 10 Str., Philadelphia (durch S. Sadtler und
E. F. Smith);
 v. Knapp, Chem. Univ. Laborat., Berlin, Georgenstr. 34/36
(durch E. Baumann und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Vom American Institute of Mining Engineers.

- Kent, William. On some curious phenomena observed in making a test of a
piece of Bessemer steel.
 — On an apparatus for testing the resistance of metals to repeated shocks.
 Shinn, Will. P. Pittsburgh-its resources and surroundings.
 Kempton, C. W. Sketches on the new mining district at Sullivan, Maine.
 Whiterbee, T. F. The working of three hearth at Cedar point furnace, Port
Henry, N. T.
 Wait, Chas. E. The Antimony deposits of Arkansas.
 Coxe, E. C. Note on the wear of an iron steel.
 Pittsburgh Meeting, Proceedings of — .
 Holley, A. L. The Tessié Gas producer.
 Church, John A. Accidents in the Comstock mines and their relation to deep mining.
 Hartman, John M. Regenerative Stoves — a sketch of their history and notes on
their use.
 Steel rails, Discussion of Dr. Chas. B. Dudley's papers on — , read at the
lake George meeting, October 1877.
 Reverdin, F. et E. Nölting. Les progrès de l'industrie chimique à l'exposition
universelle de Paris en 1878. Genève 1879.
 Schulz, Hugo. Untersuchungen über Arsenverbindungen. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

- Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. II Band 2. Abthlg. Braunschweig 1879.
- Benjamin, M. Writings of the Graduates in the Course of Analytical and applied chemistry at the School of Mines, Columbia College. New York 1879.
- Bolton, Carrington H. The behavior of natural sulfides with Jodine and other reagents. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Henry, Louis. Recherches sur les dérivés glycériques. a) Sur les dérivés diallyliques. b) Sur les composés propargyliques.
- Sur l'éthérisation des acides organiques en général et de l'acide azotique.
- Études de chimie moléculaire. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Meyer, Loth. Ueber Transpiration von Dämpfen. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Schrauf, A. Ueber Phosphorkupfererze. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Barilowski, J. Sur les azodévirés du toluol. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Benjamin, M. An improved water-bath and oven. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Lieben, A. Relazione sulle analisi di quattro acque potabili mandate dal municipio di Torino. Agosto 1879. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Mittheilungen.

486. E. Demole: Partielle Synthese des Milchzuckers und Beitrag zur Synthese des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 29. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Schützenberger¹⁾ die Bildung eines äusserst interessanten Körpers beobachtet als er die Einwirkung des Essigsäureanhydrides auf die Dextroglucose studirte. Es verketteten sich nämlich 2 Mol. Glucose unter Wasserabspaltung um eine Art Diglucose,²⁾ in welcher 8 Wasserstoffatome durch 8 Acetylene vertreten sind, zu bilden. Dieser Körper ist somit ein Octacetyläther der Diglucose, welchen Schützenberger als identisch mit dem Octacetyläther der Saccharose betrachtet, ich werde aber weiter unten zeigen, dass diese beiden Aether nicht identisch sind.

A. Gautier³⁾ scheint den nämlichen Zucker mittelst einer ähnlichen Reaction (Einwirkung trockener Salzsäure auf eine alkoholische Glucoselösung) erhalten zu haben.

¹⁾ Schützenberger und Naudin, Annales de Chimie et de Physique, t. XXI, p. 235; 1870.

²⁾ Ich schlage die Namen Diglucose, Dilevulose u. s. w. vor für die Zucker, welche durch Vereinigung zweier Mol. Glucose, Levulose u. s. w. erhalten werden, da jede Analogie zwischen der Glucose und den Diglucosen einerseits und den von Wurtz entdeckten Glycolen und Diglycolen andererseits existirt.

³⁾ A. Gautier, Bulletin soc. chim. de Paris, t. XXII, p. 145.

Indem ich von dem ganz einfachen Gedanken ausging, dass die Glucosemoleküle des Rohr- und des Milchzuckers verschieden sind, habe ich versucht, durch Vereinigung der Levulose mit der Dextroglucose einerseits und der Gallactose mit der Lactoglucose andererseits, einen Schritt weiter zu gehen in der Synthese dieser Zucker. Im ersteren Falle ist mir der Versuch nicht gelungen, wohl dagegen im zweiten.

Zuerst habe ich die Octacetyldiglucose mit der Octacetylsaccharose verglichen und gefunden, dass die beiden Körper grosse Aehnlichkeiten besitzen. Der Schmelzpunkt beider Verbindungen liegt zwischen 39—40° C., ihr spec. Gew. ist das nämliche, 1.27 bei 16° C., und in Wasser sind sie beinahe unlöslich. Neben diesen ähnlichen Eigenschaften giebt es aber einige, die sie gänzlich von einander trennen.

	Octacetyl- saccharose.	Octacetyl- diglucose.
1 Thl. Alkohol (spec. Gew. 0.95) löst bei 10° C.	0.00878 Thl.	0.00946 Thl.
- - - - - 8° C.	0.00623 -	0.00870 -
Spec. Drehungsvermögen bei 16—17° C.	$[\alpha]_D = +38.36^\circ$	$[\alpha]_D = +54.62^\circ$

Verseifungsprodukte. Octacetylsaccharose giebt mit Alkalien behandelt Rohrzucker, der aber schwierig zur Krystallisation zu bringen ist.

Octacetyldiglucose giebt unter ähnlichen Verhältnissen einen Zucker, der alle Eigenschaften des von Gautier erhaltenen besitzt, somit Diglucose ist.

Der Unterschied zwischen diesen 2 Körpern ist bedeutend und wir können bestimmt sagen, dass 2 Mol. Dextroglucose durch Verkettung unter Wasserabspaltung keineswegs den Rohrzucker wieder bilden können.

Mit dem Milchzucker, der sich unter dem Einflusse verdünnter Säuren in 2 isomere Körper, in Galactose $[\alpha]_D = +99.74^\circ$ und in Lactoglucose $[\alpha]_D = +67.53$,¹⁾ verwandelt, waren die Resultate günstiger. Das Produkt dieser Reaction wurde nach vorheriger Entfernung der Säure abgedampft und sorgfältig getrocknet; dasselbe besitzt alle Eigenschaften eines Gemisches gleicher Mol. Galactose und Lactoglucose. Das besagte Gemisch wurde nun mit 3 Thl. Essigsäureanhydrid (Sdpkt. 146—150°) in einem mit Rückflusskühler versehenem Apparate bis zur vollständigen Lösung der Masse zum Sieden erhitzt. Nach dem Behandeln mit Wasser wurde dann ein klebriger Aether erhalten, der weiter behandelt wurde ganz so wie Schützenberger es für den Octacetylmilchzucker angiebt.

Der erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften dieses Octacetylmilchzuckers, wie Folgendes beweist. Die Analysen führen zu der Formel $C_{28}H_{38}O_{19}$. Der Schmelzpunkt liegt gegen 52°.

¹⁾ Fudakowsky, Bulletin soc. chim. de Paris 1866—1867, t. VI, p. 238 und t. VIII, p. 120.

Das natürliche Octacetat besitzt nach Schützenberger das spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = + 31^\circ.$$

Das synthetische Octacetat besitzt das nämliche spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = 30.82^\circ.$$

Die beiden Aether verlieren leicht Essigsäure wenn sie der Luft angesetzt sind.

Ein Versuch, der die beiden Körper vollständiger identificirt, besteht in ihrer Verseifung durch Alkalien.¹⁾ Wird eine alkoholische Lösung des synthetischen Aethers bei 90° in eine Barytlösung gegossen und während ungefähr 5 Minuten erhitzt, so erhält man eine reichliche Entwicklung von Essigsäureäther. Nachdem die schwach bräunlich gewordene Flüssigkeit mit titrirter Schwefelsäure genau neutralisirt worden, wird zur Trockne abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen und nun unter Zuhilfenahme von Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Es kommt oft vor, dass, wenn das Octacetat nicht vollständig verseift ist, sich eine kleine Menge Mono- oder Diacetatlactose bildet, was der Krystallisation hinderlich ist.

Der erhaltene Körper ist Milchzucker mit allen seinen Eigenschaften. In dünnen Schichten durch Abkühlung rasch zur Krystallisation gebracht, bildet er eine baumförmige Masse, während man bei langsamer Abkühlung oder Verdunstung schöne Krystalle des orthorhombischen Systems erhält,²⁾ welche bei noch höherer Temperatur einen starken Caramelgeruch verbreiten. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist schwach und in Alkohol so zu sagen Null. Die wässerigen Lösungen haben folgende polarimetrische Zahlen ergeben:

$$1^\circ. S = 0.27360, V = 30 \text{ ccm}, T = 0.2 \text{ g}, \alpha = 1.04.$$

$$2^\circ. S = 0.65685, V = 69 \text{ ccm}, T = 0.4 \text{ g}, \alpha = 2.15.$$

Das Mittel dieser 2 Versuche ergibt die Zahl

$$(\alpha)_D = + 56.7^\circ,$$

während die natürliche Lactose giebt:

$$(\alpha)_D = + 56.4^\circ.$$

Der pulverisirte und während 2 Stunden auf 140—145° erhitzte Körper liefert eine Verbindung, der die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zukommt und die mit wasserfreier Lactose identisch ist. Wirklich hat auch eine Lösung der Verbindung ergeben für

$$(\alpha)_D = + 60.05^\circ.$$

¹⁾ Der Octacetylmilchzucker liefert, mit Alkalien behandelt, unveränderten Milchzucker.

²⁾ Farblose Krystalle, schwach süßlich schmeckend, unter den Zähnen knirschend.

Für wasserfreie Lactose wurden folgende Werthe gefunden:

$$[\alpha]_D = + 59.3^\circ \text{ (Berthelot),}$$

$$[\alpha]_D = + 60.28^\circ \text{ (Biot).}$$

Hieraus folgt, dass zwischen den 2 Octacetyläthern und den daraus resultirenden Zuckern vollständige Identität existirt.

Die Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Glucose muss man auf folgende Weise zu erklären.

Wenn 2 verschiedene oder ähnliche Moleküle Glucose sich in Gegenwart eines Entwässerungsmittels befinden, so verwandeln sie sich in ihre Anhydride (Glucosen u. s. w.). Die darauf folgende Einwirkung dieser Glucoseanhydride auf Essigsäureanhydrid würde dann zu einem Aether des Diglucosen führen, ganz auf ähnliche Weise wie Aethylenoxyd (2 Mol.) Essigsäureanhydrid (1 Mol.) aufnimmt um einen Diglycoläther zu bilden, wie dies Wurtz gezeigt hat.

Vevey, September 1879.

487. J. Moritz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wendet man in den weinbautreibenden Ländern pulverisirten Schwefel als Mittel gegen die sogenannte Traubenkrankheit (*Oidium Tuckeri*) mit günstigem Erfolge an. Ueber die Art der Wirksamkeit dieses Mittels war man bisher durchaus im Unklaren und entbehrten die aufgestellten Ansichten jeden experimentellen Beweises.

Es lag nun die Frage nahe, ob sich unter den beim Schwefeln der Reben obwaltenden Verhältnissen schweflige Säure bilden kann. Hierüber in diesem Sommer von mir angestellte Versuche haben nun in der That ergeben, dass aus pulverisirtem, lebende Weintrauben bedeckendem Schwefel bei einer Temperatur von 20—30° C. schweflige Säuren entsteht.

Ueber die Art der Versuchsanstellung u. s. w. wird an anderem Orte eingehend berichtet werden.

488. A. P. N. Franchimont: Ueber Kohlehydrate.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ueber thierische Cellulose.

Zufälliger Weise im Besitz einer kleiner Menge von Tunicatenmantel, habe ich eine schon vor sechs Jahren angefangene Untersuchung über thierische Cellulose fortgesetzt.

Es schien mir nämlich wünschenswerth zu untersuchen, welcher Zucker daraus gebildet wird, denn Berthelot und Schäfer geben wohl an, dass ein süß schmeckender, Fehling'sche Lösung reduzierender Körper entsteht, aber nicht einmal ob dieser links- oder rechtsdrehend wirkt. Berthelot hat bei der Gährung Alkohol erhalten. Ich hegte die Hoffnung, welche aber nicht erfüllt wurde, in der thierischen Cellulose ein Isomeres der Pflanzencellulose zu finden, welches in derselben Beziehung zur Laevulose entstehen würde wie die Pflanzencellulose zur Dextrose.

Nachdem ich die Mäntel durch Behandeln mit Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt hatte, habe ich sie in Kupferoxydammoniak gelöst, durch Salzsäure niedergeschlagen und nun wieder durch Waschen mit verdünnten Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt und schliesslich getrocknet. Die hornige Masse wurde gepulvert und etwa 5 g mit dem anderthalbfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser zusammengerieben und während 24 Stunden sich selbst überlassen¹⁾. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde nun im Polarimeter untersucht und zeigte bedeutende Rechtsdrehung. Sie wurde nun 48 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, dann heiss mit Bariumcarbonat gesättigt, filtrirt und eingedampft. Nach drei bis vier Tagen begann die Krystallisation und war nach einigen Wochen beendet.

Die krystallisirte Substanz hatte ganz das Aussehen der gewöhnlichen Glucose wie ich dieselbe zum Vergleich aus auf dieselbe Weise behandelte Pflanzencellulose (schwedisches Filtrirpapier) dargestellt habe. Der Schmelzpunkt der durch Abpressen zwischen Papier vollständig weiss erhaltenen Substanz war nicht genau zu bestimmen, wie dies auch Tollens schon bemerkt hat. Sie zeigt in Lösung gleiche Erscheinungen wie die Glucose; die Drehung der wässerigen Lösung verminderte sich innerhalb einiger Stunden bis nahe zur Hälfte.

Ich glaube vorläufig den erhaltenen Zucker als gewöhnliche Glucose ansprechen zu dürfen, werde aber nicht versäumen, noch weitere Beweise beizubringen.

Die Frage nach der Identität der thierischen Cellulose (Tunicin) mit der Pflanzencellulose ist damit noch keineswegs erledigt. Die Möglichkeit existirt noch immer, dass die Molekulargrösse des Tunicins eine andere ist als die der Cellulose, und dass ihre Verschiedenheit, wenn solche überhaupt existiren, auf Polymerie beruht, oder auch dass die Gruppen $C_6H_{10}O_5$, obgleich in beiden in derselben Anzahl vorhanden, auf verschiedene Weisen zusammen getreten sind,

¹⁾ Diese Vorschrift, von Braconnet herrührend, hatte sich mir bei Vorversuchen mit Pflanzencellulose als die beste bewährt.

der Grund der Verschiedenheit also in wirklicher Isomerie liegt. Ich werde diese Untersuchung weiter fortsetzen.

II. Ueber Glucose.

Als Liebermann im vorigen Jahre seine Acetylierungsmethode für Phenole mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat publicirte, hatte ich diese auf die Glucose in meinen Vorlesungen statt Acetylchlorid angewandt um die alkoholische Natur der Glucose zu zeigen. Erwärmt man nämlich Glucose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Wasserhade, so tritt nach wenigen Sekunden eine heftige, bald beendete Reaction ein. Giesst man nun das Produkt in Wasser, so schlägt sich eine weisse Substanz nieder, welche in Aether leicht löslich ist und daraus beim Verdunsten krystallisirt. Ich hatte sie für ein Acetylderivat der Glucose gehalten und nicht weiter untersucht. Jetzt aber habe ich den Körper, welcher sich mit weniger als ein Gramm Glucose noch leicht erhalten lässt, wiederholte Male in grösserer Menge dargestellt und einer näheren Untersuchung unterworfen. Die Ausbeute beträgt etwa das gleiche Gewicht der angewandten Glucose. Das Uebrige bleibt in dem essigsäurehaltigen Wasser. Aus heiss gesättigter, ätherischer Lösung krystallisirt die Verbindung in blendend weissen, harten, blumenkohlartig vereinigten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Die kalt gesättigte, ätherische Lösung ist stark rechtsdrehend.

Die Analyse ergab:

C	49.51 pCt.	H	5.83 pCt.
---	------------	---	-----------

Diese Zahlen stimmen auf den von Schützenberger, allerdings nur im amorphen Zustande erhaltenen Körper, welchen er für eine Octacetylsaccharose (Diglucose) erklärt. Dieser verlangt:

C	49.55 pCt.	H	5.60 pCt.
---	------------	---	-----------

Hier konnte nur die Acetylbestimmung Aufschluss geben, bei welcher sich aber grosse Schwierigkeiten zeigten. Die von Schützenberger angewandten Methoden führten zu keinem Resultat durch zu starke Färbung der Flüssigkeit¹⁾, die Schiff'sche Methode mit Magnesia konnte nicht angewandt werden, weil die Glucose eine Magnesiaverbindung analog der Kalkverbindung giebt, Erhitzen mit Alkalien, selbst kohlen-sauren, giebt starke Färbung. Schliesslich habe ich nach folgender Methode gearbeitet, welche mir gute Resultate lieferte.

In einem langhalsigen Kolben wurde das Acetylderivat mit wenig concentrirter Schwefelsäure übergossen, so dass es vollständig benetzt war, und 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich alles zu einer dunkel violettbraunen Flüssigkeit gelöst, welche ich dann mit so viel Wasser verdünnte, dass eine ungefähr einprocentige

¹⁾ Erhitzen mit Wasser oder Normalschwefelsäure auf 150°.

Schwefelsäure entstand. Die Essigsäure wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und im Destillat durch Titrieren mit Natronlauge bestimmt. Verschiedene, auf diese Weise gemachte Bestimmungen lieferten scharf unter sich stimmende Zahlen, im Mittel 70.8 pCt. Essigsäure, also nur wenig mehr als die Theorie erfordert (70.79 pCt.), welcher Fehler vielleicht auf Rechnung von Spuren Ameisensäure, welche sich gebildet haben, geschoben werden muss. Der Körper ist also durch Elementaranalyse und Acetylbestimmung als Octacetyldiglycose anzusprechen. Beim Sieden mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Eisessig wird er fast garnicht angegriffen, während die Glucose unter diesen Umständen sehr leicht vollständig oxydirt wird. Die Aldehydnatur der Glucose scheint also verschwunden zu sein, und es muss deshalb, wenn die Glucose ein wahrer Aldehyd ist, ausser dem Austritt des Wassers noch Polymerisation stattgefunden haben.

Phosphorpentachlorid wirkt auf dieses Acetylderivat sehr ruhig ein, es bilden sich Phosphoroxychlorid und ein chlorhaltiger Körper, den ich bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten habe.

Ansichten über die Structur der Glucose, welche ich mir seit einiger Zeit gebildet habe, erklären dies Verhalten viel besser als die gewöhnlich angenommene. Ich halte sie aber noch zurück, bis ich durch weitere Arbeiten, welche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, die nöthigen Beweise beibringen kann.

Ueber Pflanzencellulose.

Ich versuchte die Liebermann'sche Acetylmethode auch mit schwedischem Filtrirpapier, beobachtete aber keine Reaction, selbst nicht beim Kochen, wenigsten löste sich das Papier nicht. Da ich mir vorstellte, dass das Natriumacetat als schwaches, wasserentziehendes Mittel wirke, so versuchte ich hier ein stärkeres anzuwenden und fügte einige Tropfen Schwefelsäure zu. Sofort trat eine heftige Reaction ein, das Papier löste sich unmittelbar in dem von selbst in stürmisches Kochen gerathendem Essigsäureanhydrid und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Ich goss sie gleich in Wasser aus und erhielt einen weissen Niederschlag, der sich nicht klar absetzte. Selbst nach 24stündigem Stehen war die Flüssigkeit schlecht zu filtriren, das Filtrat noch immer getrübt. Nach dem Abwaschen und Trocknen an der Luft wurde der Körper mit kaltem Alkohol behandelt, worin sich nur ein Theil mit gelber Farbe löste. Der nun vollständig weisse Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Abkühlen in blendend weissen, mikroskopisch feinen Prismen oder flachen Nadeln, welche nun noch mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Der erhaltene Körper, welchen ich nachher noch verschiedene Male auf obige Weise dargestellt habe, ist schwer löslich in kaltem Alkohol,

noch weniger in Aether, unlöslich in Wasser, ohne allen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 212°.

Die Analyse ergab C 49.64 H 5.91 pCt. Die Acetylbestimmung wurde auf die beim Acetylderivat der Glucose angegebene Weise ausgeführt und ergab 68.5 pCt. Essigsäure.

Nach diesen Zahlen will es mir scheinen, dass die Verbindung eine elffach acetylierte Triglucose, also ein Acetylderivat eines Körpers, der aus 3 Molekülen Glucose durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden ist. Dieses Acetylderivat, $C_{40}H_{54}O_{27}$, verlangt C 49.68 H 5.59 und würde 68.32 pCt. Essigsäure liefern, Zahlen, welche mit den gefundenen genügend übereinstimmen.

Dies ist aber nicht der einzige Körper, welcher in obiger Reaction entsteht. In dem kalten, alkoholischen Auszug bleibt noch ein in Aether wenig oder garnicht löslicher Körper, welcher sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abscheiden, aber nicht niederschlagen lässt.

Die Flüssigkeit wird milchig, setzt aber nach einigen Wochen nichts ab und lässt sich nicht filtriren. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt ein amorpher Körper zurück, den ich bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten konnte. Durch Aether lässt er sich aus der alkoholischen Lösung nicht niederschlagen.

Es scheint mir, dass in der ursprünglichen, wässrigen Flüssigkeit noch ein dritter Körper in kleiner Menge vorhanden ist, der sich mit Aether ausziehen lässt und daraus krystallisirt.

Die Schwefelsäure hat also eine Spaltung verursacht und der erwähnte, krystallisirte Körper ist das Acetylderivat eines dieser Spaltungsprodukte. Die Ausbeute ist keine ergiebige, ich bekam nur ein Drittel des Gewichts der angewandten Cellulose. Ich werde auch die übrigen Spaltungsprodukte untersuchen und die Mengen bestimmen.

Ich habe die hier beschriebene Reaction, sowie die Liebermann'sche, schon mit vielen Kohlehydraten, wie Inulin, Saccharose, Amylum und Dextrin versucht, und werde ich die Resultate, welche noch zu keinen krystallisirten Körper geführt haben, später im Zusammenhang mittheilen.

Organ.-chem. Laboratorium zu Leyden, im September 1879.

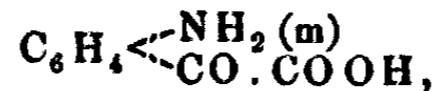
489. L. Claisen und C. M. Thompson: Ueber Metaisatinsäure (Metaamidophenylglyoxylsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 2. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor einiger Zeit in diesen Berichten¹⁾ beschriebene Umwandlung der Orthonitrobenzoësäure resp. ihres Cyanids in Isatin legte es

¹⁾ Diese Berichte XII, 350.

nahe, auch die Darstellung der entsprechenden Metaverbindungen, des Metanitrobenzoylcyanids, sowie der Metanitro- und Metaamidophenylglyoxylsäure zu versuchen. Die Ausdehnung der damals beschriebenen Reactionen auf die Metareihe schien uns namentlich deshalb von Interesse, weil hier, statt eines isatinartigen Anhydrids (Metaisatins), die freie, in der Orthoreihe unbekannte Amidoketonsäure (Metaisatinsäure),



als Endglied zu erwarten stand. Nachdem es uns gelungen, diese durch die Stellung bedingte Verschiedenheit beider Reihen experimentell zu bestätigen, erlauben wir uns, die Resultate der Untersuchung als weiteren Beitrag zur Kenntniss der substituirten Phenylglyoxylsäuren im Auszuge der Gesellschaft mitzutheilen.

Zur Darstellung des Metanitrobenzoylchlorids vermischt man Nitrobenzoesäure allmählig mit der äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid, destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab und reinigt das rückständige Säurechlorid durch einmaliges Fractioniren im luftverdünnten Raume, wobei es ohne jegliche Zersetzung als schwach gelbes, in der Vorlage soglich krystallinisch erstarrendes Oel übergeht¹⁾. So gereinigt, bildet es eine fast weisse, kompakte, krystallinische Masse, welche bei 33 bis 34° schmilzt und bei 183—184° (unter einem Drucke von 50—55 mm) siedet; aus der geschmolzenen und langsam erkaltenden Flüssigkeit schießt das Chlorid in prachtvollen, diamantglänzenden, anscheinend rhombischen Pyramiden, seltener in langen, feinen Prismen wieder an.

Die Umwandlung des Chlorids in das Cyanid,
 $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_m \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$,

geschieht — ebenso wie in der Orthoreihe — durch Erhitzen des ersteren mit Cyansilber, erfordert aber höhere Temperatur. Längeres Erhitzen des Gemisches in geschlossenen Röhren auf 100° bewirkt keine Umsetzung; dieselbe erfolgt aber leicht und vollständig, wenn man das Chlorid — zweckmässig unter vermindertem Drucke — über Cyansilber destillirt.²⁾ Nachdem man die letzten Spuren unangegriffenen Chlorids durch abermalige Destillation über etwas Cyansilber beseitigt, ist das Produkt so gut wie chemisch rein, so dass es bei

¹⁾ Destillation unter gewöhnlichem Druck, wie sie Cahours (Ann. chem. phys. [3] 33 p. 339) vorschreibt, bewirkt starke Zersetzung; ein derartig zersetztes Produkt scheint Cahours, seiner abweichenden Beschreibung gemäss, in Händen gehabt zu haben. — Orthonitrobenzoylchlorid ist selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sich noch unterhalb seines Siedepunktes mit explosionsartiger Heftigkeit.

²⁾ Cyanquecksilber ist deshalb nicht anwendbar, weil bei der hohen Siedetemperatur des Chlorids das gebildete Chlorquecksilber mit überdestillirt und die Röhren verstopft.

nunmehrigen Fractioniren fast vom ersten bis zum letzten Tropfen constant siedet. Die Ausbeute ist eine befriedigende und beträgt bei gut geleiteten Operationen gegen zwei Drittel vom Gewichte des angewandten Chlorids.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	97	54.55	54.76
H ₄	4	2.27	2.44
N ₂	28	15.91	15.95
O ₃	48	27.27	—
	176	100.00.	

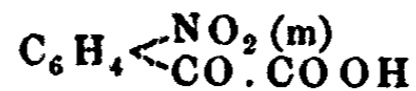
Das Cyanid bildet ein dickliches, hellgelbes Liquidum von sehr schwachem, an Benzoylcyanid erinnernden Geruche; es siedet unter 142—147 mm Druck bei 230—231.5° und wird selbst bei andauerndem, starken Abkühlen (auf -17°) nicht fest, sondern nur höchst zähflüssig. Es ist mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in concentrirter Kalilauge unter Bildung von nitrobenzoesäurem Salz und Cyankalium.

Durch längeres (etwa 12stündiges) Zusammenstehen mit höchst-concentrirter, rauchender Salzsäure verwandelt sich das Cyanid in eine kompakte, krystallinische Masse, ein Gemisch des Ketonsäureamids, C₈H₄(NO₂)_m.CO.CO.NH₂, mit etwas Nitrobenzoesäure. Die Trennung von letzterem gelingt leicht durch Behandeln des Reactionsproduktes mit kalter, verdünnter Kalilauge und Sättigen der gelblichen, alkalischen Lösung mit Kohlensäure, wobei sich alles Amid als weisser oder schwachröthlicher Niederschlag abscheidet. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt, aus welchem sich das Amid beim Erkalten in hübschen, flachen Prismen abscheidet. Verörennung und Stickstoffbestimmung ergaben folgende, mit der Formel C₈H₆O₄N₂ übereinstimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	49.48	49.46
H ₆	6	3.09	3.20
N ₂	28	14.44	14.54
O ₄	64	32.99	—
	194	100.00.	

Auf erwähnte Weise gereinigt, bildet das Amid weisse oder schwach gelbliche Prismen, die bei 151—152° schmelzen, in kaltem Wasser kaum, in Aether nur mässig, in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser leichter löslich sind. Von Kalilauge, selbst stark verdünnter, wird es mit Leichtigkeit gelöst und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren und selbst durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Zur Darstellung der Nitrosäure



erwärmt man die ziemlich verdünnte, alkalische Lösung des Amids auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs, lässt erkalten, versetzt mit Salzsäure und schütteln die theils gelöste, theils als Oel abgeschiedene Säure mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als gelblicher, ganz zähflüssiger Syrup, der nach langem Stehen im Exsiccator allmählig zu einer krystallinischen, aus kleinen, kurzen Prismen bestehenden Masse erstarrt. Nach Beseitigung anhaftenden Oeles durch Absaugen auf porösen Platten ist die Säure fast rein:

	Berechnet		Gefunden
C ₆	96	49.23	49.34
H ₅	5	2.56	3.03
N	14	7.18	—
O ₅	80	41.03	—
	195	100.00.	

In ihren Eigenschaften¹⁾ schliesst sie sich ganz an die Phenylglyoxylsäure an. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt nach vorhergehendem Erweichen (von etwa 65° ab), bei 77—78° und erzeugt, mit Benzol und Schwefelsäure versetzt, dieselbe charakteristische und intensive, anfangs carmoisin-, später violettrothe Färbung wie die Phenylglyoxylsäure.²⁾ Ihr eigentümlich ist ein stark bitterer, auch ihren Salzen zukommender Geschmack.

Die meist gut charakterisirten Salze gleichen im Allgemeinen denen der Phenylglyoxylsäure, besitzen ziemlich dieselben Löslichkeitsverhältnisse und werden, wie jene, durch Essigsäure nicht zerlegt.

Das Kalisalz, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine, flache Prismen.

Das Bariumsalz, leicht aus dem Amid durch Erwärmen mit Barytwasser zu erhalten, ist schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in warzig gruppirten Prismen ab. Das lufttrockene Salz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$,

¹⁾ Zum Vergleich und zur Ergänzung früherer Angaben seien hier auch noch die Eigenschaften der von Shadwell nachträglich dargestellten Orthonitrophenylglyoxylsäure mitgetheilt. Aus dem in analoger Weise dargestellten Kalisalz scheidet sie sich auf Salzsäurezusatz als schwachgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus; mässig warmes Wasser löst sie, wie es scheint, in jedem Verhältniss und scheidet sie, oft erst nach längerem Stehen, in langen, haarfeinen, starkglänzenden Prismen wieder aus. Die gefällte oder aus Wasser umkrystallisirte Säure enthält Krystallwasser, schmilzt bei 46—47° und geht bei längerem Verweilen im Exsiccator in die wasserfreie, unter Zersetzung bei 122—123° schmelzende Säure über.

²⁾ Die gleiche Reaction kommt dem Cyanid, nicht aber dem Amid zu, welches auch nach längerem Stehen nur eine undeutliche, schmutzigbraune Färbung annimmt.

verliert sein Wasser langsam schon über Schwefelsäure, rascher bei 100°; bei 150° erleidet das trockene Salz noch keine Zersetzung, höher erhitzt verpufft es.

Das Silbersalz, $C_8H_4NO_5 \cdot Ag$, aus dem Kalisalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, weissen Warzen. (Gefunden und berechnet: 35.76 pCt. Ag).

In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Eisenchlorid einen gelbrothen, Mercuronitrat einen weissen, neutrales Bleiacetat gleichfalls einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag; Quecksilberchlorid, Ferro- und Kupfersulfat erzeugen keine Fällung.

Den Aethyläther, $C_8H_4NO_5 \cdot C_2H_5$,

erhält man, gemengt mit beträchtlichen Quantitäten Amid, durch Sättigen einer stark abgekühlten, alkoholischen Lösung des Cyanids mit Salzsäuregas, längeres Stehen und endliches Eintragen des krystallinischen Reactionsproduktes in Wasser. Zur Entfernung des Amids wird das Produkt mit verdünnter Kalilauge digerirt, der Rückstand mit etwas Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet, wobei der Säureäther als dickölige, im Exsiccator allmählig erstarrende Masse zurückbleibt. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	53.81	54.04
H_9	9	4.03	3.91
N	14	6.28	—
O_5	80	35.88	—
	223	100.00.	

Zur Umwandlung der Nitro- in die Amidosaure,

$C_8H_4(NH_2) \cdot CO \cdot COOH$,

diente uns mit geringen Abänderungen die nämliche, so überaus bequeme Methode, wie wir sie zur Darstellung des Isatins aus der Orthonitroketonsäure angewandt: Reduction der alkalischen Säurelösung mit Eisenvitriol. Man erwärmt das in viel Wasser suspendirte Amid der Nitrosäure einige Zeit bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit annähernd der berechneten, zur Bildung des Bariumsalzes nöthigen Menge Baryhydrat, fügt hierauf zu der noch warmen Flüssigkeit die berechnete Menge Eisenvitriollösung, endlich Barytwasser bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaction und erwärmt nun das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag die braunrothe Farbe des Eisenoxyds angenommen. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird darauf abfiltrirt, etwa vorhandenes

Baryhydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amidosäure enthält, eingedampft. Aus der eingedampften, noch heißen Lösung dieses Salzes scheidet man die Säure durch Zusatz von Salzsäure ab, einen Ueberschuss der letzteren möglichst vermeidend, da diese die Säure, unter Bildung salzsauren Salzes, gleich wieder löst; zweckmässig fügt man daher die Salzsäure in kleinen Portionen allmählig hinzu, lässt nach jedem Zusatze erkalten, filtrirt von dem oft erst nach längerem Stehen erscheinenden, krystallinischen Niederschlage ab und fährt in dieser Weise fort, bis auch nach längerem Stehen nichts mehr auskrystallisirt. Die gewöhnliche Methode zur Abscheidung der Amidosäuren, Zusatz von Essigsäure, ist hier nicht anwendbar, da die Salze der Metaisatinsäure dadurch ebenso wenig zerlegt werden wie die der Nitrosäure.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, lieferte sie bei der Analyse nach längerem Trocknen im Exsiccator folgende Zahlen:

C ₈	96	58.18	57.95
H ₇	7	4.24	4.27
N	14	8.48	8.23
O ₃	48	29.10	—
	165	100.00.	

Die Säure, somit in der That die erwartete Amidoketonsäure (Metaisatinsäure),



besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen, starkglänzenden, farblosen Prismen und Nadeln ab; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich von etwa 160° ab gelblich, wird dann immer bräunlicher, schmilzt — unter Zersetzung — partiell bei 270—280°, ist aber selbst bei 300° noch nicht ganz verflüssigt. Sie ist eine starke Säure, bläut Lackmus und löst sich schon in der Kälte unter Aufbrausen in Natriumcarbonat. Ihr Bariumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem in jedem Verhältniss löslich. Das Silbersalz fällt als schwachgelblicher, in Wasser schwer löslicher, anfangs käsiger Niederschlag, der sich nach kurzem Stehen unter der Flüssigkeit in ein dichtes, krystallinisches Pulver verwandelt; eine Silberbestimmung ergab folgenden Werth:

	Berechnet		Gefunden
C ₈ H ₆ NO ₃	164	60.29	—
Ag	108	39.71	39.75
	272	100.00.	

Das Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot COOH, HCl$, bildet leicht lösliche, concentrisch gruppirte, flache Prismen; aus seinen mit Platinchlorid versetzten Lösung schießt beim Verdunsten ein Platindoppelsalz in prismatisch zusammengesetzten, gelbbrannen Warzen an.

Mit Benzol und Schwefelsäure vermischt, zeigt auch Metaisatin-säure das für die Derivate der Phenylglyoxylsäure so äussert charakteristische Verhalten, sich nach kurzem Schütteln und Stehen intensiv dunkelroth, nachher blaviolett zu färben.

490. W. Demel: Bemerkung zu der Mittheilung des Hrn. O. Pawel: „Ueber das Roussin'sche Salz“.

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezug auf dieses Salz theilt Hr. O. Pawel auf Seite 1410 dieser Berichte mit, dass „Roussin, Rosenberg und Hr. Demel, welche ein aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelammonium dargestelltes Salz zur Analyse verwendeten, ein unreines und zersetztes Gemenge von Kalium- und Ammoniumsalz in der Hand hatten“.

Die von mir auf Seite 461 dieser Berichte gegebene Mittheilung ist (was übrigens daselbst bemerkt ist) nur ein Auszug aus meiner ursprünglichen Abhandlung: „Ueber Roussin's Binitrosulfuret des Eisens“ (Ber. d. Wiener Akad. 78, 2. Abth. Octoberheft 1878), und es ist sehr zu bedauern, dass Hr. O. Pawel, bevor er die oben citirten Zeilen geschrieben, nicht diese eben angeführte Abhandlung gelesen hat.

In der genannten Abhandlung nämlich bringe ich Zahlen von Analysen, welche so übereinstimmen, dass der Gedanke an ein „unreines und zersetztes Gemenge“ wohl ausgeschlossen sein dürfte. Ich lasse diese Zahlen hier folgen und bemerke überdies, dass dies Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen sind.

Fe	37.138	37.114 pCt.
S	21.417	21.345 -
N	18.555	18.503 -
H	1.491	1.479 - .

Was das Kalium betrifft, so kann ich mittheilen, dass sich dieses in dem von mir dargestellten Salze nicht befindet, wie dies zahlreiche versuchte Bestimmungen erwiesen haben. Ob nun aber das mittelst Schwefelammonium dargestellte Salz wirklich ein Ammoniumsalz ist oder nicht, darüber kann wohl Hr. O. Pawel, seinen Erfahrungen nach, nicht urtheilen, da er eine mittelst Schwefelalkali dargestellte Substanz untersuchte.

Zum Schlusse bemerke ich, dass es mir gegenwärtig leider nicht möglich ist, diese Untersuchung fortzusetzen.

491. W. Demel: Entgegnung auf Hrn. H. Salkowski's Bemerkung.

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. H. Salkowsky bemerkt auf S. 1446 dieser Berichte, dass er die in meiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums“¹⁾ enthaltenen Verbindungen $10\text{ZnO}, 4\text{As}_2\text{O}_5 + 11\text{H}_2\text{O}$ und $10\text{CdO}, 4\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$, ebenso auch $6\text{CdO}, 4\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ schon vor längerer Zeit kennen gelehrt habe. Es war mir nicht unbekannt, dass Hr. H. Salkowsky in seiner Abhandlung: „Ueber einige arsensaure Salze und eine neue Bestimmungsmethode des Wismuths“²⁾, die Verbindungen $5\text{ZnO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{HO}$ oder $5\text{ZnO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{HO}$, ferner $5\text{CdO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{HO}$, sowie $2(3\text{CdO}, \text{As}_2\text{O}_5) + 3\text{HO}$ beschrieben hat; da ich jedoch die Verbindung $10\text{ZnO}, 4\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$, sowie die entsprechende Cadmiumverbindung als Zersetzungsprodukte der ursprünglichen einfach sauren, arsensauren Salze mittelst Wasser erhielt, so glaubte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Reaction lenken zu müssen.

Durch ein Versehen ist es geschehen, dass ich nur bei der Verbindung $3\text{ZnO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ die oben angeführte Abhandlung der Hrn. H. Salkowsky genannt habe; es lag nicht in meiner Absicht dessen Priorität zu verletzen.

492. O. Pawel: Ueber Roussin'sche Salze.

(Eingegangen am 7. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz über das Roussin'sche Salz³⁾ habe ich gezeigt, dass die als Stickoxyd-Schwefeleisen beschriebene Verbindung ein mit Schwefel verunreinigtes Gemenge mehrerer Salze ist und dass sie stets ein Alkalimetall enthält.

Das nach den Angaben von L. Roussin, J. O. Rosenberg und Demel dargestellte Salz ist ein Gemenge von Kalium-, Ammonium- und, wie es scheint, selbst Eisensalz, das nach Z. Roussin erhaltene ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Eisensalz, während die nach Porczynsky gewonnene Verbindung neben dem Natriumsalze mehr oder weniger vom Eisensalze und fast immer etwas Calciumsalz enthält. Das Calciumsalz stammt aus dem Schwefelnatrium bezw. aus dem Aetznatron, aus welchem das Schwefelnatrium dargestellt ist.

Die Verunreinigung mit etwas Lithium und mit Spuren von Rubidium ist natürlich bedeutungslos.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1279.

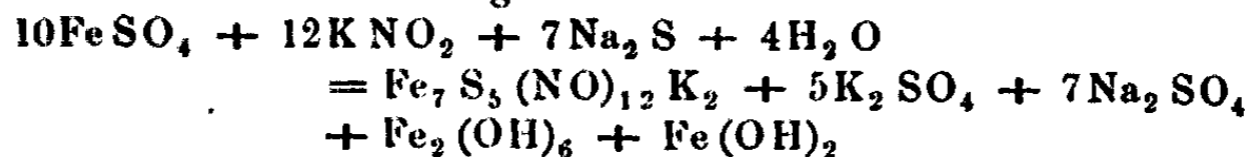
²⁾ Journ. pr. Ch. 104, 129.

³⁾ Diese Berichte XII, 1407.

Das Kaliumsalz, nach meiner Analyse



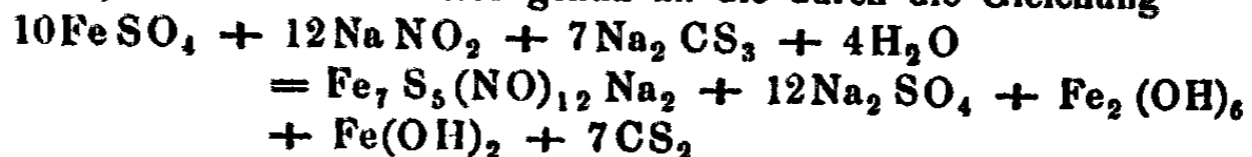
stellt man am bequemsten aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelkalium oder Schwefelnatrium dar, indem man entweder 0.02 der durch die Gleichung:



angezeigten Quantitäten der reinen Salze auf 1 l Wasser vertheilt auf einander wirken lässt, oder zu einer heissen Lösung von 80 g gewöhnlichem, etwa 50 procentigen Kaliumnitrit in ungefähr 600 ccm Wasser eine Lösung von 40 g Schwefelnatrium in beiläufig 300 ccm Wasser zusetzt und darauf eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in etwa 300 ccm Wasser einträgt¹⁾. Selbstverständlich muss, wenn man gewöhnliches, Aetzkali enthaltendes Kaliumnitrit verwendet, dessen Wirkungswerth vorher bestimmt werden. Denn schon ein geringer Ueberschuss von Eisenvitriol giebt zur Bildung von Eisensalzen Anlass und ein grösserer zerstört beim Erwärmen alle Roussin'schen Salze; dieselbe Wirkung hat ein grösserer Ueberschuss von salpetrigsauren Salzen, während man beim Ueberschuss von Schwefelalkali schliesslich wohl einen bedeutenden, grösstentheils aus einem unlöslichen Doppelsulfide des Eisens und Alkalimetalls bestehenden Rückstand, aber kein Roussin'sches Salz in Lösung erhält.

Hält man sich an die angegebenen Verhältnisse und reinigt das Salz auf die in meiner Notiz beschriebene Weise, dann gelingt es, das Kaliumsalz rein darzustellen. Das Natriumsalz bildet sich durch analoge Reactionen wie die Kaliumverbindung. Am leichtesten erhält man es aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Natrium und Schwefelnatrium durch vorsichtiges Erhitzen der Lösungen über dem Wasserbade. Man versetzt das heisse Filtrat mit Sodalösung, presst die aus der filtrirten Flüssigkeit nach einigen Tagen anschliessenden, büschelförmig gruppirten' Nadeln von der Mutterlauge, welche meist etwas vom noch löslicheren Eisensalze enthält, ab, trocknet rasch, zieht mit Schwefelkohlenstoff aus und lässt die concentrirte, alkoholische Lösung des trockenen Salzes über Aetzkali, anfangs im Vacuum stehen.

Das Schwefelnatrium kann durch Natriumsulfocarbonat ersetzt werden; doch muss man sich genau an die durch die Gleichung



angegebenen Verhältnisse halten und darf nur allmählig und gelinde

¹⁾ Ich wiederhole diese Zahlen, weil sich in meine erste Mittheilung unliebsame Fehler eingeschlichen haben.

unter wiederholtem Schütteln über dem Wasserbade erwärmen und nur so lange als Schwefelkohlenstoff entweicht.

Das auf diese Weise dargestellte Salz ist erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus alkalischen Lösungen frei von Eisensalz zu erhalten.

Am reinsten bekommt man die Natriumverbindung aus dem Calcium- oder Bariumsälze durch Zersetzung mittelst Natriumcarbonat. Sie krystallisirt in langen, fast sammetglänzenden, weichen, monoklinen Nadeln und löst sich in Wasser ziemlich leicht auf.

Das reine Salz fängt auch erst bei 80° an Stickoxyd abzugeben, ist aber sonst viel weniger luftbeständig, wie das schwerer lösliche Kaliumsals.

Die Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Salzes führte zur Formel

$$\text{Fe}_7 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} \text{Na}_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}.$$

	Berechnet	Gefunden
Fe	38.06	38.20
S	15.53	15.74
N	16.31	16.56
Na	4.46	4.43
H ₂ O	7.00	7.37.

Das Ammoniumsals unterscheidet sich vom Kaliumsals nur durch seine etwas geringere Löslichkeit in Wasser; seine Bildungsweisen sind denen des Kalium- und Natriumsalzes gleich. Am leichtesten ist es aus dem Natriumsals zu erhalten, dessen wässrige Lösung durch Ammoniumcarbonat gefällt wird.

Man filtrirt von dem schwarzen Niederschlage ab, wäscht denselben mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat bis dieses farblos abläuft, löst in warmem, schwach ammoniakalischem Wasser auf und krystallisirt 1—2 Mal aus warmem, durch einen Tropfen Ammoniak alkalisch gemachten Wasser um.

Das Ammoniumsals besitzt nach meiner Analyse die Formel

$$\text{Fe}_7 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} (\text{NH}_4)_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}.$$

	Berechnet	Gefunden
Fe	39.83	40.00
S	16.26	16.44
N	19.92	19.97
H ₂ O	10.97	10.72.

Es krystallisirt wie das Kaliumsals in barten, demantglänzenden, monoklinen, tafelförmigen Krystallen, löst sich in Wasser mit lichtbrauner (das Kaliumsals mit dunkelbrauner) Farbe auf und beginnt sich bei 80° zu zersetzen.

Aus dem Ammoniumsals lassen sich die Salze des Calciums, Bariums, Magnesiums u. s. w. darstellen, indem man die verdünnte

Lösung mit einem ganz kleinen Ueberschusse des betreffenden Hydroxydes über dem Wasserbade erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht; aus der Bariumverbindung aber können die Salze der schweren Metalle erhalten werden.

Unter allen Roussin'schen Salzen ist die schwer lösliche Kalium- und Ammoniumverbindung die beständigste; das Natriumsalz ist schon weniger beständig, auch die Salze des Calciums, Bariums, des Magnesiums und des Zinks zersetzen sich leicht. Die einatomigen Salze der magnetischen Metalle sind einigermaassen beständig, die zweiatomigen aber scheinen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerfallen, ebenso die Salze des Kupfers, Quecksilbers und Silbers, während das Bleisalz, wie es scheint, eine grössere Beständigkeit besitzt.

Das Ferrosalz bildet sich nicht blos bei der Zersetzung des Bariumsalzes durch Eisensulfat, sondern auch beim wiederholten gelinden Erwärmen der Lösung von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalz mit einem kleinen Ueberschusse von Eisenvitriol; es ist daher allen mittelst überschüssigem Eisensulfat oder Eisenchlorür dargestellten Roussin'schen Salzen beigemischt, wie aus der Gleichung:

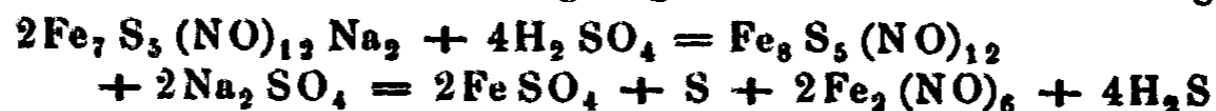
$$\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{Na}_2 + \text{FeSO}_4 = \text{Fe}_8\text{S}_5(\text{NO})_{12} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

zu begreifen ist.

Das Ferrosalz ist auch in dem Produkte enthalten, welches durch vorsichtige Behandlung eines der vorher genannten Alkalimetallsalze oder Alkalierdemetallsalze mit Säuren erhalten wird, ja es ist dies der bequemste Weg die Verbindung rasch herzustellen.

Am besten verwendet man das Natriumsalz, dessen gekühlte, wässrige Lösung mit Schwefelsäure gefällt wird; man filtrirt ab, wäscht mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus, presst gut ab und krystallisirt einige Mal aus Aether um.

Die Ausbeute ist eine nur geringe, wie es auch die Gleichung:



veranschaulicht; denn der schon durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff hervorgerufene Zerfall des Ferrinitrosides leitet eine neue Zersetzung des Ferrosalzes ein.

Das auf die Weise dargestellte Salz löst sich in Wasser leicht auf, noch leichter als die Natriumverbindung; es zersetzt sich schon bei 55° und ist überhaupt sehr wenig beständig.

Die Lösung reagirt neutral und setzt sich mit den Carbonaten der Alkalimetalle in die betreffenden Alkalimetallsalze um ohne jegliches Aufbrausen.

Die Analyse führte zur Formel $\text{Fe}_8\text{S}_5(\text{NO})_{12} + 8\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Fe	40.28	40.40
S	14.39	14.56
N	15.10	15.28
H ₂ O	12.96	13.08.

Ich vermuthe, dass auch bei der Ueberhitzung der wässerigen Lösungen der reinen Alkalimetallsalze durch die dabei eingeleitete Oxydation Eisenvitriol und somit Ferrosalz gebildet wird, welches beim weiteren Erwärmen zerfällt.

Unter dem Namen Stickoxyd-Schwefeleisenkalium und Stickoxyd-Schwefeleisennatrium sind Verbindungen bekannt, die aus dem vermeintlich alkalifreien Stickoxyd-Schwefeleisen durch Kochen mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten werden. Nach Roussin hat das Natriumsalz die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{NO})_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$, nach Porczinsky $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{NO})_4\text{Na}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ und nach Rosenberg $\text{Fe}_3\text{S}_9(\text{NO})_{18}\text{Na}_8 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Ich habe das Natriumsalz untersucht; der Bequemlichkeit halber will ich es Salz II. nennen.

Die Lösung des eben beschriebenen Ammoniumsalmes wurde über dem Wasserbade so lange mit Aetznatron erhitzt, als Ammoniak entwich. Das Ammoniumsalm wird zunächst in das Natriumsalm I. und dies erst unter Abscheidung von Eisenoxyd in das Salz II. umgewandelt.

Die aus der dunkelrothgelben, über Schwefelsäure und Kalk gestellten Flüssigkeit im Vacuum sich ausscheidenden, grossen, harten, wie es scheint, monoklinen Krystalle wurden zerstoßen, gut abgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, abermals sorgfältig abgepresst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die Krystalle sind schwarzroth, das Pulver derselben rothbraun. Die wässerige Lösung reagirt neutral, Aether bleibt über dem gepulverten Salze vollkommen farblos, Alkohol löst das Salz klar auf.

Das rasch getrocknete Salz beginnt sich erst bei 115° zu zersetzen. Die Krystalle werden an der Luft allmählig durch das Kohlendioxyd angegriffen und verwittern; die wässerige Lösung reagirt dann alkalisch und lässt, mit Alkohol behandelt, einen Rückstand von Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Eisenoxyd und basischem Eisensulfat.

Rascher wird die wässerige Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt, die alkoholische schon binnen wenigen Minuten. In allen diesen Fällen wird unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Eisenoxyd Natriumsalm I. gebildet.

Dieselbe Umwandlung erleidet langsam beim Kochen die

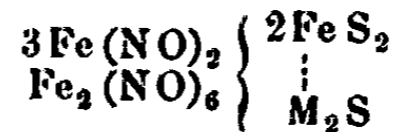
wässrige Lösung, rascher die alkoholisch; freies Alkali hindert diese Zersetzung.

Die Analyse wurde in der nämlichen Weise wie bei den Verbindungen I. ausgeführt; aus den gefundenen Zahlen ergibt sich das einfachste Verhältniss

$$\text{Fe}_3 \text{S}_5 (\text{NO})_9 \text{Na}_5 + 13\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}.$$

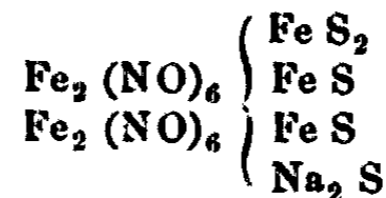
	Berechnet	Gefunden
Fe	26.21	26.10
S	14.93	14.50
N	11.79	11.86
Na	10.76	11.11
H ₂ O	22.75	23.03.

In meiner ersten Notiz über die Salze I. habe ich mich für die theoretische Formel

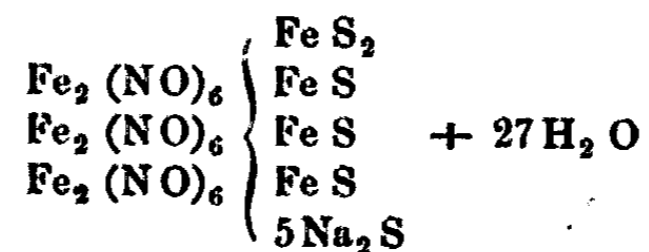


entschieden; wegen der schwarzen Farbe dieser Salze auch im feingepulverten Zustande glaubte ich in denselben vorwiegend Ferro-nitrosid annehmen zu sollen.

Da es aber andererseits schwer zu begreifen ist, dass eine Ferro-nitrosid enthaltende Verbindung sich bei einer Reaction bilden soll, die durch längeres Erwärmen unterstützt werden muss, möchte ich doch für das Natriumsalz I. der Formel



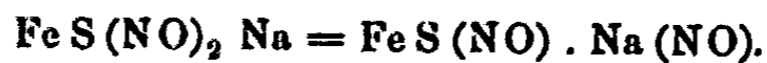
den Vorzug geben und das Natriumsalz II. als



ansprechen.

Der veränderte Charakter des Salzes II. wäre dann vornehmlich durch den grösseren Gehalt an Schwefelnatrium bedingt.

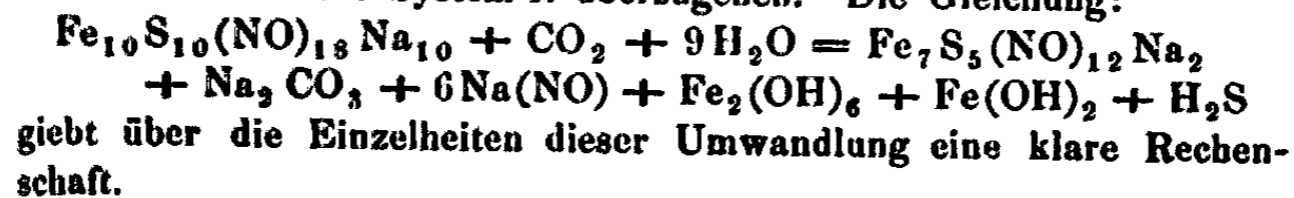
Die Zusammensetzung des Salzes II., nähert sich der einfachen Formel



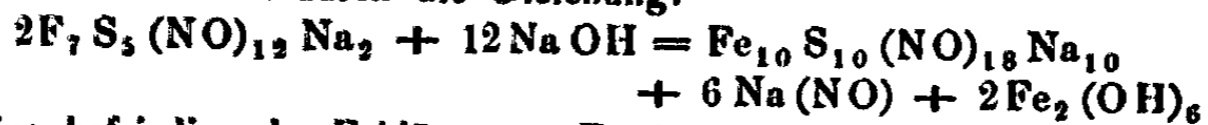
Aus anderen Gründen liegt es nahe, ein solches Radical in den Rousain'schen Salzen anzunehmen und es war dies auch die erste Vorstellung, die ich mir über das räthselhafte Gefüge dieser merkwürdigen Körper gebildet habe; doch zwangen mich Thatsachen, bald diese einfache Anschauung fallen zu lassen.

So weist das ganze Verhalten des Salzes II. darauf hin, dass der darin enthaltene Schwefel an das Natrium gebunden ist. Die für die Salze I. und II. aufgestellten Formeln sind allerdings complicirt, aber sie sind im Einklang mit allen bisher über diese Salzklassen bekannt gewordenen Thatsachen.

Man begreift zunächst, dass die labile Gruppierung II. Neigung hat in das stabilere System I. überzugehen. Die Gleichung:



Andererseits erhalten die Vorgänge bei der Bildung des Salzes II. aus dem Salze I. durch die Gleichung:



eine befriedigende Erklärung. Es ist in hohem Grade beachtens-werth, dass ein Theil des Eisens (aus einem Molekül Salz I. treten zwei Atome Eisen heraus) bei dieser niedrigeren Temperatur (kaum 100°) als krystallinisches Oxyd in Form von metallisch glänzenden, in der Glühhitze beständigen Blättchen ausgeschieden wird. Beiläufig will ich bemerken, dass auch der beim längeren Kochen der Roussin'schen Salze mit Säuren ausgeschiedene Schwefel zum grossen Theile krystallinisch ist, aus glänzenden, monoklinen Nadeln besteht.

FeS_2 nehme ich darum in den Roussin'schen Salzen an, weil nach der allmählig an der Luft vor sich gehenden oder beim Erhitzen explosionsartig verlaufenden Zersetzung aller dieser Körper ein schwarzer, in Wasser unlöslicher, an der Luft sehr beständiger, erst durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure löslicher Rückstand auftritt, der nur Eisen und Schwefel enthält; das auf nassem Wege darge-stellte Sulfid Fe_2S_3 ist eine sehr unbeständige, sich rasch an der Luft oxydierende Verbindung.

Für die Annahme der Präexistenz von Doppeltschwefeleisen in den Roussin'schen Körpern spricht auch das unter Umständen bei der Darstellung des Verbindungen I. in grosser Menge auftretende, zusammengesetzte Sulfid $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{M}'_2\text{S}$.

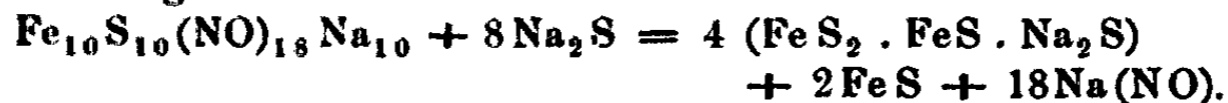
Durch die Einwirkung von Schwefelnatrium wird zunächst das Natriumsalz I. in das Salz II. umgewandelt, worauf bei weiterem Ueberschusse von Schwefelalkali und längerer Einwirkung desselben in der Wärme die Eisennitroside vollends in Sulfide überführt werden, so dass schliesslich der Rückstand der Hauptmasse nach aus dem von R. Schneider¹⁾ beschriebenen Sulfide $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ besteht. Die dunkelgrüne, sich Anfangs bildende Lösung scheint das

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. CXXXVI, S. 460, 1869.

Sulfoferrat zu sein; sie geht beim Erwärmen allmählig in das eben genannte, zusammengesetzte Sulfid über, wobei Persulfide des Natriums auftreten, wie aus der Gleichung

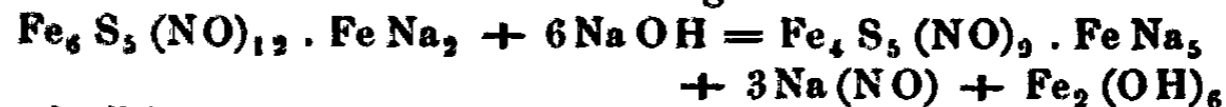


zu ersehen ist. Die für das Natriumsalz II. gegebene Formel lässt die Bildung dieses Sulfides vorausschen:



In der That ist es mir nicht gelungen, das zusammengesetzte Sulfid Schneider's bei dieser Reaction frei von Schwefeleisen zu erhalten; auch leitet das untersalpetrinsaure Salz in der Wärme eine Zersetzung ein, wie aus den kleinen Mengen entweichenden Ammoniaks zu entnehmen ist. Aus dem Ammoniumsalze I. lässt sich das Calcium-, Barium- und Magnesiumsalz II. herstellen und aus der Bariumverbindung können auch die anderen Salze II. erhalten werden.

Ich will nur noch bemerken, dass man in den Salzen I. das vierwerthige Radical $\text{Fe}_6\text{S}_5(\text{NO})_{12}$ und in den Salzen II. das siebenwerthige Radical $\text{Fe}_4\text{S}_5(\text{NO})_9$ annehmen kann; der Uebergang von I. in II. wird dann durch die Gleichung



versinnlicht.

Fortgesetzte Studien müssen darüber Aufschluss geben, ob die aufgestellten Gleichungen sich mit den in Wirklichkeit stattfindenden Reactionen decken oder nicht. Ich behalte mir die Untersuchung über die nahen Beziehungen der Roussin'schen Salze zu den Nitroprussiden vor, durch welche ein klarer Einblick in die Constitution beider Salzarten zu gewinnen sein dürfte.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

493. C. Böttinger: Ueber die Zersetzung der Mesoxalsäure durch Schwefelwasserstoff.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich konnte ich zeigen, dass Glyoxylsäure ¹⁾ und Brenztraubensäure ²⁾ in wässriger, mit Silberoxyd versetzter Lösung durch Schwefelwasserstoff in die Reductionsprodukte ihrer geschwefelten Analoga übergeführt werden. Es blieb noch übrig, das Verhalten der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 198.

²⁾ ibid. Bd. 188.

Mesoxalsäure¹⁾ gegen dieselben Reagentien zu untersuchen. Der Versuch führte zu einem recht bemerkenswerthen Resultat.

Die verdünnte, wässrige Lösung krystallisirter Mesoxalsäure wurde mit Silberoxyd versetzt und ohne Berücksichtigung der in ziemlicher Menge entweichenden Kohlensäure viele Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit alsdann vom Schwefelsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Der zurückgebliebene, gelbe Syrup wurde mit Aether behandelt, der ätherische Auszug verdampft, der Rückstand zur Krystallisation hingestellt. Es scheiden sich einige Krystalle aus, welche, wie die Untersuchung ergab, Oxalsäure waren. Die von denselben getrennte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und abgedampft. Das sich bei dieser Operation in kleiner Menge abscheidende Bariumoxalat wurde abfiltrirt.

Die Salzlösung kann auf dem Wasserbade vollkommen ausgetrocknet werden. Wird die concentrirte Lösung des Salzes mit Alkohol versetzt, so fällt ein feinkörniges Salz aus, welches, wenn auch bei verschiedenen Operationen gewonnen, eine annähernd constante Zusammensetzung besitzt (43—44 pCt. Ba, 15.99, 15.73, 15.50, 14.80 pCt. S), dennoch aber aus einem Gemisch von thioglycolsaurem und thiodiglycolsaurem Baryt besteht. Die wässrige Lösung des Salzes liefert mit den Lösungen schwerer Metallsalze charakteristisch gefärbte, sehr veränderliche Niederschläge, mit Barytwasser eine weisse Fällung von basisch thioglycolsaurem Baryt, welche bei Behandlung mit Kohlensäure in das in Wasser leicht lösliche, neutrale Salz zurückverwandelt wird. Es zeigt die ausserordentlich charakteristische Reaction mit Eisenchlorid, welche auch von mir schon früher beobachtet wurde, von der aber erst R. Andreasch²⁾ dargethan hat, dass sie der Thioglycolsäure eigenthümlich ist.

Die vom basisch thioglycolsauren Baryt getrennte Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die gewonnene Säure wurde in das Kalisalz übergeführt. Dieses zeigte die Eigenschaften des thiodiglycolsauren Kalis, enthielt 14.6 pCt. S, während die Theorie 14.15 pCt. S fordert.

Die gefundenen Resultate sind einfach zu deuten. Das Molekül der Mesoxalsäure³⁾ wird zunächst in Kohlensäure und Glyoxylsäure.

¹⁾ Die Säure bereitete ich nach Th. Deichsel's Angaben. Journ. pr. Chem. 93, 193. Der Autor bemerkt in seiner Abhandlung, es sei unvortheilhaft, mesoxalsaures Blei mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen. In der That fand ich, dass dieses Verfahren zu Schwefelkörpern führt.

²⁾ R. Andreasch, diese Berichte XII, 1390.

³⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass jetzt 8 Körper bekannt sind, welche die Fähigkeit haben, an einem Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen zu fixiren. Es sind diese: Chloral, Glyoxylsäure, Mesoxalsäure. Der Grund dieser

gespalten, letztere Säure alsbald in Thioglycolsäure umgewandelt. Die unter den Produkten der Reaction aufgefundene Oxalsäure verdankt ihre Bildung höchst wahrscheinlich einer secundären Reaction.
Braunschweig, 6. October 1879.

494. Thomas Carnelley: Mendelejeff's periodisches Gesetz und die magnetischen Eigenschaften der Elemente.
(Eingegangen am 30. September.)

Im Jahre 1845 zeigte Faraday, dass man die gesammte Materie in zwei Klassen theilen könnte, in paramagnetische Körper oder solche, die vom Magneten angezogen werden und sich zwischen seine Pole gebracht, axial stellen und diamagnetische Substanzen, welche abgestossen werden und unter denselben Umständen die äquatoriale Lage einnehmen. Er bestimmte auch qualitativ die magnetischen Eigenschaften einer grossen Anzahl von Elementen im freien Zustande ¹⁾ und erhielt dabei folgende Resultate.

Paramagnetische Elemente.

N	O	Fe	Ni	Co	Mn	Pt	Os	Pd
Jr	Rh	Cr	Ti	Ce	C ²⁾	K ³⁾	U ⁴⁾	

Diamagnetische Elemente ⁵⁾.

H	Na ⁶⁾	Cu	Ag	Au	Hg	Zn	Cd	Pb	Sn	P
As	Sb	Bi	S	Se ⁷⁾	Cl	Br	J	Tl ⁸⁾	Si ⁹⁾	

Vergleicht man die in diesen beiden Klassen enthaltenen Elemente, so sucht man vergeblich irgend eine hervorragende Beziehung zwischen ihren magnetischen und chemischen Eigenschaften. In beiden Gruppen finden wir Metalle und Nichtmetalle, und in dieser Zusammenstellung sind manche Körper getrennt, welche anderweitig in

Erscheinung ist höchst wahrscheinlich der, dass die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ mit Atomcomplexen verbunden ist, welche stark saure Eigenschaften besitzen. In der aromatischen Reihe dürften Aldehyde und Ketone ziemlich leicht Wasser fixiren, da ja der Rest (C_6H_5) stark saure Natur besitzt.

¹⁾ Experimental Researches in Electricity, Vol. III.

²⁾ Ganot's Physics, S. 807.

³⁾ Lamy, Ann. Chim. Phys. LI, 305.

⁴⁾ Verdet, siehe Lloyd's Treatise on Magnetism.

⁵⁾ Uran und Wolfram zeigen nach Faraday's Angaben zusammen sehr schwache diamagnetische Eigenschaften; die von Wolfram in freiem Zustande sind indessen nicht bestimmt worden.

⁶⁾ Nach Faraday ist Natrium stark diamagnetisch, während Lamy es als schwach paramagnetisch hinstellt.

⁷⁾ Becquerel.

⁸⁾ Crookes.

⁹⁾ Lamy, l. c.

naher Beziehung stehen, so zum Beispiel Kalium und Natrium, Sauerstoff und Schwefel, Stickstoff und Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn, Silicium und Titan u. s. w. Es ist bekannt ¹⁾, dass Elemente mit kleinem Atomvolumen wie Eisen, Nickel und Kobalt meist paramagnetisch, während jene mit grossem Atomvolumen diamagnetisch sind. Doch giebt es von dieser Regel viele Ausnahmen, so Kalium, das mit grossem Atomvolumen paramagnetisch ist, und Wasserstoff, Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Quecksilber, Cadmium und Silicium, welche mit kleinem Atomvolumen diamagnetisch sind.

In seiner allbekanntesten Abhandlung über das periodische Gesetz giebt Mendelejeff ²⁾ eine ähnliche Classificirung der Elemente, wie sie in der weiter unten stehenden Tabelle enthalten ist und zeigt, dass die Elemente einer gegebenen Gruppe, welche zu geraden oder ungeraden Reihen gehören, einander mehr gleichen als die ungeraden Glieder den geraden derselben Gruppe.

Ich habe kürzlich über das Thema des Einflusses der Atomgewichte auf die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen gearbeitet, und es fiel mir ein, die obige Liste der magnetischen Körper mit der Mendelejeff'schen Eintheilung zu vergleichen. That man dies, so erhält man eine sehr bemerkenswerthe Bestätigung der oben erwähnten Theorie der ungeraden und geraden Glieder einer Gruppe der Elemente, so dass die folgende Regel ohne eine einzige Ausnahme für die 38 Elemente gilt, auf die sie Anwendung finden kann.

Diejenigen Elemente, welche den geraden Reihen in Mendelejeff's Classificirung angehören, sind immer paramagnetisch, während die in den ungeraden Reihen sich findenden stets diamagnetisch sind.

Dies ist leicht aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, in der die Elemente mit ihren Atomgewichten wie in Mendelejeff's Originalabhandlung zusammengestellt sind. Das Zeichen + bedeutet, dass das damit bezeichnete Element paramagnetisch, das Zeichen —, dass es diamagnetisch ist und das Fragezeichen, dass seine magnetischen Eigenschaften im freien Zustande unbekannt sind.

¹⁾ Watt's Dictionary of Chemistry III, 778. Lothar Meyer's moderne Theorien der Chemie, S. 288.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 133.

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
1	- H = 1	-	-	-	-	-	-	-
2	? Li = 7	? Be = 9.2	? B = 11	+ C = 12	+ N = 14	+ O = 16	? F = 19	-
3	- Na = 23	? Mg = 24	? Al = 27.4	- Si = 28	- P = 31	- S = 32	- Cl = 35.5	-
4	+ K = 39.1	? Ca = 4	-	+ Ti = 48	? V = 51.3	+ Cr = 52.3	+ Mn = 55	+ Fe = 56; + Co = 59; + Ni = 59
5	- Cu = 63.5	- Zn = 65.2	? Ga = 69	-	- As = 75	- Se = 79	- Br = 80	-
6	? Rb = 85.5	? Sr = 87.5	? Yt = 89	? Zr = 90	? Nb = 94	? Mo = 96	-	? Ru = 104; + Rh = 104; + Pd = 106
7	- Ag = 108	- Cd = 112	? Zn = 113	- Sn = 118	- Sb = 122	? Te = 128	- J = 127	-
8	? Cs = 133	? Ba = 137	? Di = 138	+ Ce = 148	-	-	-	-
9	-	? Ng ¹⁾ = 145	-	-	-	-	-	-
10	-	-	? Er = 178	? La = 180	? Ta = 182	? W = 184	-	+ Jr = 192.7; + Os = 195; + Pt = 197.5
11	- Au = 197.5	- Hg = 200	- Tl = 204	- Pb = 207	- Bi = 210	-	-	-
12	-	-	-	? Th = 231	-	+ U = 240	-	-

¹⁾ Das neue Metall Norwegium, welches kürzlich von Dabill entdeckt wurde, scheint an diesen Platz zu gehören.

Augenblicklich bin ich nicht in der Lage, eine Erklärung dieser Thatsachen geben zu können. Von sehr wenigen Elementen ist bisher die spezifische magnetische Kraft bestimmt worden, und wenn man nach den wenigen Fällen, in denen Angaben vorhanden sind, urtheilt, so scheinen die ungeraden Elemente einer Gruppe mehr und mehr diamagnetisch zu werden in dem Maasse wie das Atomgewicht wächst. Die folgende kleine Tabelle bringt dies zur Anschauung.

Specifische magnetische Kraft.

S = - 1.14 (Becquerel)	P = - 1.64 (Becquerel)	H = - 0.001 (Faraday)
Se = - 1.65	Sb = - 4.10	Cu = - 1.68 (Becquerel)
	Bi = - 22.67	Ag = - 2.32
		Au = - 3.47

In der achten Gruppe scheint sich der Paramagnetismus mit dem Wachsen des Atomgewichtes zu vermindern, denn Eisen, Nickel und Kobalt sind stark, Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium und Iridium nur schwach paramagnetisch.

Man sieht hieraus, dass die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften neu entdeckter oder wenig bekannter Elemente einen ganz erheblichen Vortheil für die Bestimmungen ihrer Stellungen in der allgemeinen Classification gewährt.

The Owens College, Manchester, 26. September 1879.

495. Raphael Meldola: Zur Kenntniss der Di- und Triderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 30. September.)

In einer der Gesellschaft im vorigen Jahre übersandten vorläufigen Notiz ¹⁾ berichtete ich über die Darstellung des Dibromacetonaphtalids, welches durch weitere Einwirkung von Brom auf Bromacetonaphtalid erhalten wurde. Ich habe nun in letzter Zeit meine Untersuchungen über diesen Körper in der Absicht fortgeführt, einiges Licht auf die Constitution der Di- und Triderivate des Naphtalins zu werfen. Mit Hinweis auf spätere genauere Angaben theile ich im Voraus die Resultate meiner kürzlich angestellten Versuche mit.

$\alpha\beta$ -Dibromnaphtylamin.

Wird Dibromacetonaphtalid einige Zeit (5 bis 6 Stunden) lang mit starker Natronlauge auf eine Temperatur von etwa 140—150° C. erhitzt, so wird die Acetylgruppe abgespalten und Dibromnaphtylamin schwimmt in Gestalt einer öligen Schicht, die beim Erkalten erstarrt,

¹⁾ Diese Berichte XI, 1904.

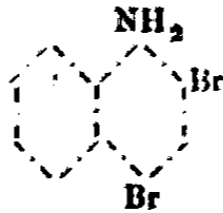
auf der Oberfläche des geschmolzenen Alkalis. Um das entstandene Dibromacetnaphtalid im Zustande der Reinheit zu erhalten, war es nöthig, dasselbe mehrmals aus einer Mischung von Benzol und Petroleum und schliesslich aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

0.608 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0.7605 g AgBr = 0.323 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_7Br_2N$	Gefunden
Br 53.15 pCt.	53.12 pCt.

Dibromnaphtylamin krystallisirt in grossen, weisslichen Nadeln, welche sich leicht in Benzol, Petroleum, Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; sein Schmelzpunkt liegt bei 118 bis 119° C. Fügt man wenige Tropfen einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer kalten Lösung des Körpers in demselben Lösungsmittel, so zeigt sich eine indigblaue Färberscheinung, welche jedoch bald verschwindet. Im trocknen Robr auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt, entwickelt das Dibromnaphtylamin Salzsäure, und es entsteht eine gefärbte Masse, die sich mit schön rother Farbe in Alkohol löst.

Zur Feststellung der Constitution des Dibromnaphtylamins wurde es wiederholt mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand enthielt grosse Mengen von Phtalsäure, welche durch Sublimiren des den Schmelzpunkt 128° C. zeigenden Anhydrids und durch Ausföhrung der Fluoresceïnreaction identificirt wurde. Die beiden Bromatome und die Amidgruppe befinden sich also in demselben Benzolring. Durch die Versuche von Rother und Liebermann wurde nun gezeigt, dass im Bromacetnaphtalid das Bromatom und die Gruppe $NH \cdot C_2H_3O$ sich in der α -Stellung (1:4) befinden, so dass also in dem neuen Dibromnaphtylamin das zweite Bromatom die $\alpha\beta$ -Stellung haben und seine Constitution sehr wahrscheinlich die folgende sein muss:



$\alpha\beta$ -Dibromnaphtalin.

Dibromnaphtylamin wurde in starker Schwefelsäure aufgelöst, etwa ein gleiches Volum Wasser hinzugefügt und in die eiskalte Lösung Salpetersäureanhydrid bis zur Sättigung eingeleitet. Es schieden sich schöne, farnkrautähnliche Krystalle der Diazoverbindung in grosser Menge ab, so dass die Lösung bald nahezu erstarrte. Die teigige Masse wurde dann nach und nach in kleinen Portionen in ein grosses Volumen absoluten Alkohols eingetragen, wobei jedesmal eine heftige Entwicklung von Stickstoff stattfand. Der Inhalt des Gefässes wurde

einige Stunden der Ruhe überlassen und alsdann erhitzt, wobei sich ein ferneres Entweichen von Stickstoff bemerklich machte, der Ueberschuss an Alkohol schliesslich abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es schied sich nun ein bräunlicher Theer aus, der nach einigen Stunden fest wurde und nach wiederholten Krystallisationen aus verdünntem Alkohol sich in schöne, weisse Nadeln verwandelte, welche eine von allen bisher gekannten Dibromnaphtalinen verschiedene Verbindung darzustellen schienen. Von den mir bekannten Körpern dieser Zusammensetzung gleicht das neue $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalin am meisten der von Glaser erwähnten β -Modification (Schmelzpunkt 81°C.), die später noch von Jolin¹⁾ beschrieben wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 64°C.

Mit Hinblick auf die Analogie der Benzolderivate möchte man, wie ich es bereits in meiner schon erwähnten Notiz angedeutet habe, dem β -Bromatom des Dibromnaphtalins in Bezug auf das α -Bromatom eine Metastellung zuweisen. Bromirt man nach Körner²⁾ Parabromacetanilid und verseift das entstandene Dibromacetanilid mit Kali, so erhält man Dibromanilin von der Stellung 1:2:4, welches bei der Einwirkung von Aethylnitrit Metadibrombenzol liefert. So hat von den drei Dibrombenzolen die Metaverbindung (wie dies im Allgemeinen bei allen Metaverbindungen der Fall ist) den niedrigsten Schmelzpunkt. Nach Körner ist:

Para (1:4), Schmp. 89° ; Meta (1:3) flüssig bei -20° ;
Ortho (1:2) -1° .

Der niedrige Schmelzpunkt des neuen $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalins bestätigt die Ansicht, dass es eine Metaverbindung ist, und es ist gerechtfertigt seine Constitution wie das folgende Schema zeigt anzunehmen:



Von den zehn theoretisch möglichen Körpern dieser Zusammensetzung sind das eben besprochene und das von Jolin durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Nitronaphtalin erhaltene die einzigen, deren Constitution mit einiger Sicherheit bekannt ist. Glaser und Jolin's β -Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 81°C. , welches sie bei der directen Bromirung des Naphtalins erhielten, hat je ein Bromatom in jedem Benzolring, wie man aus der Bildung von Bromphtalsäure bei seiner Oxydation schliessen muss. Ich habe dies noch weiter bestätigt, indem ich aus dem fraglichen Dibromnaphtalin Jolin's Dibromnitronaphtalin darstellte, dies durch Zink und Salzsäure in al-

¹⁾ Bull. Soc. Chim, [2], XXVIII, 514—518.

²⁾ Gazz. Chim. Ital. IV, 329.

koholischer Lösung ¹⁾ reducirte, den Alkohol verjagte, das Zink mit einem Ueberschuss von Kalilauge ausfällte und die theerige Base durch wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure oxydirte. Es wurde auf diese Weise eine Bromphtalsäure erhalten, welche beim Erhitzen ein schönes, krystallinisches Sublimat des von Guareschi ²⁾ dargestellten Anhydrids vom Schmelzpunkt 207° gab.

Der oben gegebene Beweis für die Constitution des neuen Meta-dibromnaphtalins ist indirecter Natur und hauptsächlich von der Analogie mit den entsprechenden Benzolverbindungen hergeleitet. Ich beabsichtige weitere Versuche auszuführen, um eine mehr directe Stütze für meine Ansicht der Constitution dieser und der anderen Dibromnaphtaline zu haben und hoffe, auf einem anderen Wege zum Metaderivat zu gelangen, ohne die Diazoreaction benutzen zu müssen, welche Methode, wie bekannt, nur geringe Ausbeuten liefert.

Constitution der α -Bromnaphtalinsulfosäure.

Um meine Versuche auf andere Derivate des Naphtalins auszu-dehnen, stellte ich mir die bereits von Laurent ³⁾, Otto und Mories ⁴⁾ und Darmstädter und Wichelhaus ⁵⁾ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Bromnaphtalin erhaltene Bromnaphtalin-sulfosäure dar. Das Natriumsalz wurde durch wiederholte Krystalli-sationen ⁶⁾ gereinigt, dann in warmer, alkalischer Lösung mit Kalium-permanganat oxydirt und der Ueberschuss an Permanganat mit Eisen-sulfat zerstört. In der Lösung fand sich nach dem Filtriren Phtalsäure vor, welche durch den Schmelzpunkt ihres Anhydrids und die Fluores-cenreaction identificirt wurde. Dies beweist, wie vorherzusehen war, dass die Sulfogruppe sich in demselben Benzolring wie das α -Bromatom befindet und dass, übereinstimmend mit dem Gesetz, dass die α -Wasserstoffatome in solchen Fällen gewöhnlich zuerst ersetzt werden, die obige Sulfosäure höchst wahrscheinlich eine Paraverbin-dung ist.



¹⁾ Reducirt man mit Zinnchlorid in alkoholischer Lösung, so erhält man ein Zinndoppelsalz, welches nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Nitrodibrom-naphtalin wird in alkoholischer Lösung nicht von Schwefelwasserstoff reducirt.

²⁾ Gazz. Chim. Ital. VII, 24—25.

³⁾ Compt. rend. 1849.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 164.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 308.

⁶⁾ Durch Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure zu den Mutterlaugen wurde ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, welcher weiter untersucht werden soll.

Diese Constitution ist eine fernere Bestätigung der Analogie zwischen den Naphtalin- und Benzolderivaten, da Couper¹⁾ und später Nölting²⁾ fanden, dass die Substitution der Sulfogruppe für Wasserstoff im Brombenzol zu einer Parabrombenzolsulfosäure führt.

Beim Schmelzen des bromnaphtalinsulfosauren Natriums mit Aetznatron wurde kein Bromnaphtol, sondern nur harzige Zersetzungsprodukte erhalten. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wurde es zum Theil zu Naphtalin reducirt. Kocht man die alkalische Lösung des Salzes mit Zinkstaub, filtrirt das Zink ab, verdampft die Lösung zur Trockne und schmilzt den erhaltenen Rückstand mit Aetzkali, so erhält man eine Schmelze, welche nach dem Auflösen und Ansäuern eine krystallinische Fällung von Nadeln einer phenolartigen, kein Brom mehr enthaltenden Substanz giebt, die weiter untersucht werden soll. Beim Behandeln mit Zinkstaub in saurer Lösung entsteht ein Körper, welcher aus dieser Lösung in schönen, glänzenden Schuppen krystallisirt und mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 22. September 1879.

496. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber eine Synthese des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]
(Eingegangen am 9. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Synthese des Anthracens ist schon sehr oft bewerkstelligt worden, aber niemals durch eine Methode, die die Constitution vollständig aufzuklären genügt, weil, während viele Versuche zeigen, dass die zwei Kohlenstoffatome an dem einen Kern in der Orthostellung anhaften, keiner über die Stellung im zweiten Kern Rechenschaft giebt ausser der Synthese eines Dioxyanthrachinons von Baeyer und Caro³⁾ aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon, die die Parastellung sehr unwahrscheinlich macht. Es schien uns daher wünschwerth, die Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid zu untersuchen, weil, wenn Anthracen dadurch gebildet würde, die Orthostellung in beiden Kernen bewiesen wäre.

Wird mit Aether verdünntes Orthobrombenzylbromid mit einem Ueberschuss von Natriumscheiben gelinde erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und nach kurzer Zeit ist der Geruch des Ortho-

¹⁾ Compt. rend. XLVI, 280.

²⁾ Diese Berichte VIII, 352.

³⁾ Diese Berichte VII, 968.

brombenzylbromids verschwunden; benützt man Toluol als Verdünnungsmittel, so geht dieselbe Reaction so langsam vor sich, dass man ungefähr vierzehn Tage erhitzen muss, um sie zu Ende zu führen; Aether ist darum dem Toluol vorzuziehen. Nachdem der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt ist, bildet das Reactionsprodukt eine gelbe, zähe Masse mit characteristicem Geruch, die sich durch Destillation mit Wasserdampf in drei Theile scheidet.

Der am leichtesten übergehende Theil A ist ein bis jetzt noch nicht weiter untersuchtes Oel, das nach einiger Zeit in Krystallen erstarrt, die bei ungefähr 51° schmelzen. Die Portion B, die sich im Kühlrohr sammelt und in grösster Menge vorhanden ist, bildet eine weisse, feste Substanz; der dritte Theil C ist ein pechartiger Rückstand. Reinigt man B durch Sublimation so erhält man schöne, weisse Schuppen, die bei ungefähr 180° schmelzen, und ein Gemisch von Anthracen und Anthracendihydrür zu sein scheinen, denn durch die gewöhnliche Methode das Dihydrür in Anthracen umzuwandeln, d. h. durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wird viele Schwefligsäure frei gemacht, und der Schmelzpunkt des so behandelten Produktes liegt (nach nochmaliger Sublimation) genau bei 213° , dem Schmelzpunkt des reinen Anthracens.

Die bei 180° schmelzenden Schuppen (oder die ursprüngliche, zähe Masse) liefern durch Oxydation mit in Eisessig gelöster Chromsäure und Sublimation des Produktes lange, gelbe Nadeln, die genau bei dem Schmelzpunkt des Anthrachinons, 273° , schmelzen und 80.67 pCt. Kohlenstoff anstatt 80.75 und 4.21 pCt. Wasserstoff anstatt 3.84 enthalten, sie sind daher Anthrachinon; der grösseren Sicherheit wegen haben wir dieses Anthrachinon weiter in das Dibromid, und dieses durch Schmelzen mit Aetzkali in Alizarin verwandelt.

Durch diese Synthese haben wir bewiesen, dass die zwei Kohlenstoffatome im Anthracen mit beiden Benzolkernen in der Orthostellung verbunden sind.

Sehr auffallend ist die Abwesenheit von Phenanthren resp. Phenanthrenchinon unter den Produkten dieser Reaction; wenigstens haben wir bis jetzt keine Spur davon unter unseren Anthracenderivaten nachweisen können; ehe wir aber behaupten können, dass es bei dieser Synthese gar nicht entstehe, müssen wir natürlich die secundären Produkte erst eingehender untersuchen. Zu diesem Zwecke werden wir im nächsten Semester Versuche in viel grösserem Massstabe anstellen, deren Resultate einiges Interesse haben dürften besonders des Zweifels wegen, den Merz und Weith¹⁾ kürzlich über die übliche Phenanthrenformel erhoben haben.

¹⁾ Merz und Weith, diese Berichte XII, 678.

Wir beabsichtigen auch die Einwirkung von Natrium auf die anderen Brombenzylbromide zu studiren. Versuche mit der Paraverbindung sind schon im Gange und hoffen wir die Resultate sehr bald der Gesellschaft vorlegen zu können.

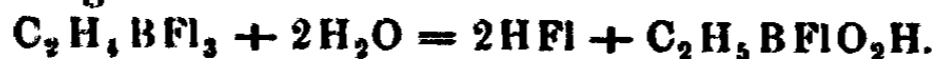
Cambridge, Vereinigte Staaten, Amerika, Aug. 26./12. 1879.

497. C. Counselor: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 11. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

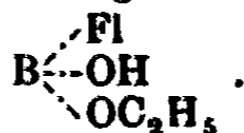
In einer Mittheilung über Fluorborsäureäthylen (diese Berichte XII, 1586) gibt Hr. Landolph an, diese Verbindung bilde sich durch Einwirkung von Fluorborgas auf Aethylen bei einer Temperatur von 25—30° unter der direkten Einwirkung des Sonnenlichts; die Zusammensetzung dieses Körpers, dem er die Formel $C_2H_5BFIO_2$ zuschreibt, leistet der Werthigkeit der Elemente nicht Genüge.

Es ist zunächst klar, dass ein sauerstoffhaltiger Körper wie $C_2H_5BFIO_2$ nicht aus BFl_3 und C_2H_4 allein entstehen kann; aus diesen beiden Gasen bildet sich vielmehr Fluorboräthylen, eine Verbindung, deren Kenntniss wir Hrn. Landolph verdanken (diese Berichte X, 1314). Durch die Einwirkung feuchter, d. h. wasserhaltiger Luft (diesen Umstand hat Hr. Landolph zu erwähnen vergessen) entsteht jedoch hieraus neben Fluorwasserstoff ein sauerstoffhaltiges Produkt:

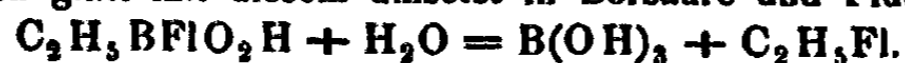


Wie man sieht, unterscheidet sich diese Formel von der des Hrn. Landolph nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Wasserstoff, welcher nach den Resultaten der Elementaranalyse leicht übersehen werden konnte.

Somit ist die Zusammensetzung dieses Körpers von der Art, dass der Werthigkeit der Elemente Genüge geleistet wird; unter der gewöhnlichen Annahme, dass das Bor dreiwertig sei, kann man obige Formel z. B. auch folgendermassen schreiben:



Hiernach erklärt sich auch ungezwungen die von Hrn. Landolph beobachtete Thatsache, dass der Körper bei weiterer Einwirkung von Wasser sich glatt mit diesem umsetzt in Borsäure und Fluoräthyl:

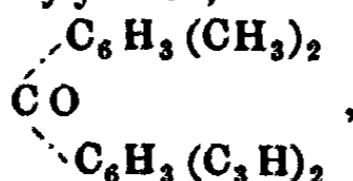


Tharand, den 9. October 1879.

498. E. Ador u. Fr. Meier: Darstellung und Derivate der Xylylsäure.

(Eingegangen am 10. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht das Xylylketon,



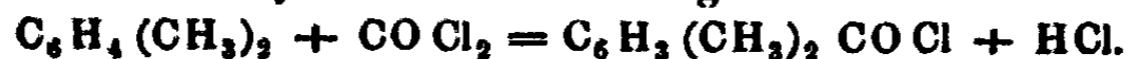
darzustellen, aus welchem durch Wasserabspalten ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ entsteht¹⁾, leiteten wir einen Strom Kohlenoxychlorid in ganz reines (1:3) Xylol, welches durch Zersetzen des xylolsulfosauren Natriums mit Schwefelsäure erhalten worden war. Anstatt indessen den Kohlenwasserstoff kalt zu sättigen und nach und nach Aluminiumchlorid zuzufügen, leiteten wir das Kohlenoxyd in Xylol in Gegenwart eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid und erhitzen von Zeit zu Zeit auf 100° . Nachdem das Reactionsprodukt in Wasser gegossen und mit Natronlauge gewaschen worden, wurde destillirt. Zunächst ging Xylol über; dann von $170-320^\circ$ ein Oel, welches nadel förmige Krystalle abscheidet, die nichts anders als Xylylsäure sind.

Man erhält sie leicht rein durch Ausziehen mit einem Alkali, Fällen und Krystallisiren aus Alkohol in Form langer Prismen, die bei 126° schmelzen und von denen die Analyse ergab

$$\begin{array}{l} \text{C} = 71.78^\circ \\ \text{H} = 6.72^\circ. \end{array}$$

Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt $\begin{array}{l} \text{C} = 72 \text{ pCt.} \\ \text{H} = 6.66 \text{ - } \end{array}$.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf nur ein Molekül Xylol nach der Gleichung:



Das sich mit Wasser zersetzende Chlorid giebt dann die Säure.

Diese Reaction ist vollkommen analog mit der von Friedel, Crafts und Ador schon bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol²⁾ und auf Toluol³⁾ beobachteten. Wir erhielten Benzoesäure und Paratoluylsäure indessen nur beim Xylol, und da wir auf diese Weise eine ganz bedeutende Menge Xylylsäure erhielten, glauben wir, dass dies die beste Art und Weise der Darstellung ist. Diese Methode scheint übrigens für die Bildung der einbasischen Säuren, wenn man von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ausgeht, allgemein zu sein.

¹⁾ Diese Berichte XI, 399.

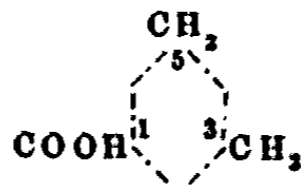
²⁾ Archives des Sc. Phys. et Nat. 1877, LX, 351. Diese Berichte X, 1854.

³⁾ Archives des Sc. Phys. et Nat. 1877, LX, 503. Diese Berichte X, 2173.

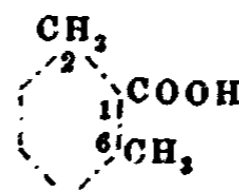
Durch die oben angeführte Reaction des Kohlenoxychlorids auf Metaxylyl können drei verschiedene Säuren entstehen:



Xylylsäure 126°



Mesitylsäure 166°



Unbekannt.

von denen die zwei ersten 1.2.4 (schmilzt bei 126°) und 1.3.5 (bei 166° schmelzend) bekannt sind.

Unsere Säure schmilzt genau bei 126° und krystallisirt ausschliesslich in Form grosser, klinorhombischer Prismen, wie dies schon von Fittig und Laubinger ¹⁾ für die Xylylsäure angegeben wurde.

Beilstein und Hirzel ²⁾ hatten den Schmelzpunkt bei 103° gefunden. Diese Chemiker hatten sie durch Oxydation des Pseudocumols erhalten, von einer anderen Seite wurde sie von Kekulé ³⁾ aus Monobromisoxylol dargestellt, so dass die Constitution sicher 1.2.4 ist.

Unsere Säure kocht bei 267° (Barometer 727 mm), Beilstein und Hirzel fanden 273°.

Das xylylsaure Barium krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in Form dicker, harter Blätter. Bis auf 160° erhitzt, beginnt es schon sich zu zersetzen. Die Analyse ergab

Gefunden	Berechnet für	
		$\left[\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$
Ba 31.26 pCt.		31.49 pCt.

Das Kalksalz krystallisirt in Form durchsichtiger, klinorhombischer Prismen, die sich nur langsam in Wasser wieder lösen.

Das Ammoniaksalz ist sehr löslich in Wasser und kann daraus beim langsamen Abdunsten in Form keiner, prismenähnlicher Krystalle erhalten werden, es zersetzt sich indessen schon beim Eintrocknen auf dem Wasserbade.

Das xylylsaure Silber ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem. Etwas löslicher ist es in absolutem, kochenden Alkohol, aus welchem es beim Erkalten (ganz wie aus heissem Wasser) in Form mikroskopischer, zu Büscheln vereinigter Nadeln auskrystallisirt.

Bei der Analyse erhielten wir:

Ag = 42.26 pCt. und Ag = 42.04 pCt.,
während die Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$ verlangt
Ag = 42.02 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 271.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 503.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 178.

Das Xylylsäurechlorid, C_6H_3 , wird leicht erhalten, indem

man die Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Reaction beginnt und verläuft lebhaft, sobald die Substanzen zu schmelzen anfangen. Nach mehrmaligem Fractioniren erhält man es als farblose Flüssigkeit, die von $234\text{--}236^\circ$ siedet und sich an feuchter Luft ziemlich rasch zersetzt. Abgekühlt, erstarrt es in Form von zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bis 1.5 cm lang werden. Sie schmelzen bei $25.5\text{--}25.6^\circ$.

Das Amid wurde dargestellt durch Zusammenreiben von Xylylsäurechlorid mit kohlensaurem Ammon. Die Reaction ist ziemlich lebhaft. Die weisse Masse, welche dabei entsteht, wird mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak erhitzt.

Das Amid ist fast unlöslich in kaltem Wasser; aus der heissen Lösung scheidet es sich in Form von fächerartig vereinigten Nadeln ab; oft bilden sie auch unregelmässige Büschel. Aus Alkohol, in dem es sehr löslich ist, krystallisirt es in Nadeln, die prismenähnliche Büschel bilden, welche letztere meistens 4 und 4 oder 6 und 6 zu Kreuzen vereinigt sind, von denen jeder Arm bis 1 cm Länge erreichen kann. Sie schmelzen bei 181° . Nach dem Sublimiren, wobei man sie als feine, sehr lange Nadeln erhält, schmelzen sie bei 179° .

Die Analyse ergab

	Gefunden	Berechnet für C_6H_2
C	72.29	72.48
H	7.39	7.38

Das Amid ist sehr beständig, von Natronlauge wird es nicht zersetzt, selbst bei längerem Kochen. Dagegen erhält man sehr leicht beim Erhitzen des Amids mit Salzsäure auf 180° in zugeschmolzenem Rohre die Xylylsäure, die wieder bei 126° schmilzt, zurück.

Das Amid löst sich in Säuren, indem es nicht sehr beständige Salze bildet. So erhält man das salzsaure Amid durch Lösen in concentrirter Salzsäure. Aus der ziemlich concentrirten Lösung bilden sich nach und nach kurze, prismatische, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Wenn man Wasser zufügt, so zersetzt sich die Verbindung und zwar sehr schnell wenn sie sich in Lösung, dagegen nur sehr langsam, wenn sie sich in Form von Krystallen vorfindet.

Die zwischen 228 und 234° siedenden Portionen des Xylylsäurechlorids ergeben beim Verwandeln in Amid einen bei 172° schmelzenden Körper, und wurde dieser Schmelzpunkt nicht erhöht, weder durch wiederholtes Umkrystallisiren noch Sublimiren. Beim Krystalli-

siren aus Alkohol erhielt man nur zu Fächern und nie zu Kreuzen vereinigte Nadeln, und die Anordnung der feinen Nadeln, welche man beim Krystallisiren aus heissem Wasser erhält, ist ein wenig anders als beim Amid vom Schmelzpunkt 181°. Beim Zersetzen dieses Amids mit einer Säure haben wir von Neuem eine bei 125—126° schmelzende Säure erhalten, also gerade wie die Xylylsäure, welche man beim Zersetzen des bei 181° schmelzenden Amids erhält. Leider hatten wir nicht genug von diesem Amid um weitere Untersuchungen anzustellen und um uns zu vergewissern, ob es vielleicht von der dritten isomeren, noch unbekanntem Säure stamme.

Das Anilid oder Phenylxylylamid bildet sich beim Zusatz des Chlorürs (in kleinen Portionen) zu Anilin. Die Reaction ist sehr lebhaft. Man erwärmt noch einige Zeit. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus, die sehr wenig löslich sind in Wasser, selbst in heissem; leichter lösen sie sich in Alkohol, aus dem nur kurze, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 138.5° schmelzen, sich wieder absetzen

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für	C_6H_2
C 79.86		$(\text{CH}_2)_2$
H 6.76		$\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
		80
		6.66.

Dieses Anilid zersetzt sich schon theilweise, wenn man es mit Salzsäure kocht.

Genf, im August 1879.

499. C. Liebermann und J. Homeyer: Ueber eine eigenthümliche Bildung von Tolantetrachlorid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einer in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Darstellung von Benzotrighlorid durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol ereignete es sich, dass der Inhalt mehrerer grosser Kolben beim Erkalten fast vollständig, zu durch anhaftende Mutterlauge braun gefärbten Krystallen, erstarrte. Dieselben liessen sich nach dem Absaugen und Abpressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol leicht reinigen, und wurden dann als farblose, demantglänzende, nach allen Richtungen wohlausgebildete Krystalle, von denen ca. 10 kg gewonnen wurden, erhalten.

Die Analyse ¹⁾ ergab:

	Gefunden			Berechnet f. $C_{14}H_{10}Cl_4$
C	52.01	52.30	52.57	52.17
H	3.59	—	3.52	3.10
Cl	44.35	44.27	—	44.73.

Zahlen, welche zu der Formel $C_{14}H_{10}Cl_4$ führen, und die unten folgende Untersuchung stellte die Verbindung als Tolantetrachlorid fest.

Tolantetrachlorid. Diese wenig bekannte Verbindung ist von Zinin entdeckt worden, welcher sie bei der Einwirkung von Phosphentachlorid auf Chlorobenzil ($C_6H_5 \cdots CO \cdots CCl_2 \cdots C_6H_5$) erhielt. Da ihre Eigenschaften nur sehr kurz beschrieben worden sind, mag hier eine detaillirtere Schilderung derselben Platz finden. Die wasserklaren Krystalle sind gut ausgebildete, rhombische Pyramiden, deren Messung Hr. Prof. Hirschwald gütigst für uns mit nachstehendem Ergebniss ausgeführt hat.

„Die circa 4 mm grossen Krystalle sind wasserhell und von ebenen, stark glänzenden Flächen begrenzt. Da die Substanz jedoch eine sehr geringe Härte besitzt (unter Talkhärte), so genügt ein leichter Druck zwischen den Fingern, um die Flächen stark gekrümmt erscheinen zu lassen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Combination: P ; ${}_0P$; $\frac{1}{2}P^\infty$.

Gemessen:

$P:P$ (Brachydiagonale Polkante) = $135^\circ 45'$.

$P:P$ (Makrodiagonale Polkante) = $96^\circ 36'$.

${}_0P:\frac{1}{2}P^\infty$ (Approximativ, da $\frac{1}{2}P^\infty$ stets uneben erscheint) = $126^\circ 55'$.
Berechnet = $126^\circ 2' 10''$.

Spaltbar, ziemlich vollkommen, parallel ∞P ; weniger deutlich parallel ${}_0P$. Bei stärkerem Druck zertheilen sich die Krystalle in seidenglänzende, asbestartige Fasern, deren Begrenzung die Spaltungsrichtungen $\infty P, {}_0P$ entspricht.“

Auffallend ist die Weichheit dieser Krystalle; schon beim gelinden Druck mit dem Fingernagel zerfallen sie zu porzellanartig undurchsichtigen, nadelförmigen Aggregaten. Nach mehreren Monaten nimmt übrigens die Härte ohne Gewichtsverlust zu und die Spaltungsstücke bleiben glänzend. Beim Erwärmen auf 100° werden die glänzenden Krystalle ohne Gewichtsverlust oder Formänderung porzellanartig weiss. Der Schmelzpunkt beider Modificationen und der Krystalle sowohl wie ihres Pulvers liegt bei 163° . Dagegen löst sich das Pulver anscheinend un-

¹⁾ Die Chlorbestimmung lässt sich mit gebranntem Marmor nur bei grösster Vorsicht ausführen, da ausser einem Kohlenwasserstoff (Tolan) auch leicht bedeutende Mengen chlorhaltiger Substanzen unzersetzt über den Kalk fortdestilliren.

verhältnissmässig viel leichter als die Krystalle in siedendem Alkohol und Aether. Als Krystallisationsmittel benutzt man am besten Benzol und Toluol, in welchen die Verbindung in der Siedhitze leicht löslich ist. Beim langsamen Erkalten erhält man daraus die wasserklaren Krystalle, bei schnellem entstehen verworrene, gleichfalls bei 163° schmelzende Nadeln, die beim Stehen unter der kalten Flüssigkeit allmählig von selbst in die wasserklaren Pyramiden übergehen.

Sehr eigenthümlich ist die grosse Beständigkeit des Tolantetrachlorids, von dem man eine leichte Spaltung in Benzoësäure erwarten sollte. Diese tritt aber weder beim Kochen mit Salpetersäure noch mit Chromsäure und Eisessig, oder beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd oder mit Kali in bedeutenderem Maassstabe ein. Wasser, Alkohol und Eisessig greifen es energisch erst über 200° an, conc. Schwefelsäure zersetzt es bei 160—170°, indem sich aber Benzoësäure nur secundär als Nebenprodukt bildet.

Diese Indifferenz liegt in der festen Bindung des Chlors, welche so gross ist, dass man die Lösung des Tolantetrachlorids in Benzol mit Natrium kochen kann, ohne dass dieses angegriffen wird. Ganz anders verhält sich übrigens das Natrium, wenn es nascirenden Wasserstoff erzeugen kann, und Zinkstaub wirkt, wie bereits Zinin gezeigt hat, sogar ohne Weiteres auf die siedende, alkoholische Lösung energisch ein.

Auch die Gegenwart von Chlorzink macht die Chloratome leichter beweglich, wie aus der Bildung eines schönen, violetten Farbstoffs beim Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Dimethylanilin und Chlorzink ersichtlich ist.

Wir gehen nun zur Beschreibung derjenigen Umsetzungen über, welche die in Rede stehende Verbindung als Tolantetrachlorid kennzeichnen.

Isomere Tolandichloride. Zinin hat schon angegeben, dass Tolantetrachlorid beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zink zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}Cl_2$ liefert. Wir erhielten bei Anwendung von Zinkstaub dieselben beiden Verbindungen. Zu ihrer Gewinnung wird, nachdem kochend vom Zinkstaub abfiltrirt worden, die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt und der Rest mit Wasser gefällt. Die milchige Trübung verwandelt sich alsbald in einen Krystallbrei, der aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Es gelingt so leicht, die beiden Isomeren zu trennen. Die schwerer lösliche Verbindung scheidet sich beim Erkalten in rhombischen Tafeln oder salpeterähnlichen Säulen aus, welche bei 143° schmelzen. Die leichter lösliche erhält man aus der weiter eingedampften Mutterlauge in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_2$
	Dichlorid 143°	Dichlorid 63°	
C	—	67.07 pCt.	67.47 pCt.
H	—	4.10 -	4.04 -
Cl	28.48 pCt.	— -	28.51 - .

Zinin giebt für die schwerer lösliche Verbindung den Schmelzpunkt 153° (statt 143°) an. Wir würden an einen Druckfehler glauben, hätten nicht Limpricht und Schwanert, welche dasselbe Tolandichlorid aus Toluolen und Phosphorpentachlorid erhielten, den Schmelzpkt. 153° bestätigt.¹⁾ Wir haben indessen stets den oben angegebenen Schmelzpunkt beobachtet.

Zinin giebt auch an, dass die Dichloride durch Kochen mit Zink und Alkohol nicht weiter verändert würden. Dies ist indessen nicht richtig, vielmehr setzt sich die Einwirkung des Zinks unter Bildung von basischem Chlorzink fort, und wir konnten durch mehrtägige Fortführung der Reaction den Chlorgehalt des Produkts bis auf 6 pCt. herunterdrücken, während $C_{14}H_{10}Cl_2$ 28.5 pCt. Cl erfordert. — Auch die von Limpricht angegebene Beständigkeit der Dichloride gegen Eisessig bei 220° haben wir bestätigt gefunden.

Tolan. Tolantetrachlorid giebt, wie Zinin fand, bei Behandlung mit Natriumamalgam in Alkohol, Tolan. Man thut gut, hierbei von Zeit zu Zeit das Alkali durch Essigsäure abzustumpfen. Es erfordert aber bis zur völligen Austreibung des Chlors viel Zeit. Gleichzeitig bildet sich immer etwas Stilben und Dibenzyl. Am besten reinigt man durch mehrmalige fractionirte Destillation und darauf folgendes Umkrystallisiren. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Schwefeldampf ergab:

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{10}$
Dichte . .	6.34	6.18.

Bei der Oxydation des Tolans mit Chromsäuremischung wurde reine Benzoësäure erhalten. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Tolans in Chloroform entstand das bei 143° schmelzende Chlorid. Aus der mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung des Tolans wurde ein Additionsprodukt erhalten, welches aus Eisessig in Blättchen krystallisirte, die bei 207—208° schmolzen. Dasselbe erwies sich als Tolandibromid.

	Gefunden	Berechnet f. $C_{14}H_{10}Br_2$
C	49.72	49.70
H	3.29	2.96
Br	47.38	47.34.

¹⁾ Diese Berichte IV, 879.

Limpricht und Schwanert geben fast denselben Schmelzpkt. (205°) an; das gleichzeitig entstehende Isomere fanden wir in kleinen Mengen ebenfalls in der Mutterlauge.

Stilben. Dieser Kohlenwasserstoff wurde beim Glühen des Tolantetrachlorids mit Zinkstaub erhalten und durch den Schmelzpunkt, die Analyse und die Dampfdichte festgestellt.

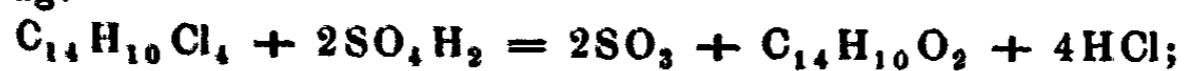
	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{12}$
C	93.46	93.33
H	6.88	6.67
Dampfd.	6.23	6.04.

Benzil. Schliesslich wurde durch längeres Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Eisessig auf 230—250° Benzil dargestellt. Die nach heilweisem Abdestilliren des Eisessig anschliessende Substanz wurde aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, in schönen, schwachgelben Säulen vom Schmelzpunkt 95—96° erhalten.

	Gefunden	Berechnet f. $C_{14}O_2H_2$
C	79.69	80.00
H	5.04	4.76.

Die Krystalle geben mit Alkohol und Kali die violette Farbenreaction, welche für Benzil charakteristisch ist. Entgegen den Angaben einiger Lehrbücher ist diese Reaction so auszuführen, dass man die Substanz in überschüssigem absolutem Alkohol löst, etwa $\frac{1}{2}$ der Substanz an Stangenkali zusetzt und einkocht, wobei erst die violette Farbe eintritt, die dann nach dem Zusatz einer grösseren Menge Alkohols behufs Verdünnung der Mischung auch beim Kochen nicht wieder verschwindet. Erhitzt man diese Lösung im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, so erhält man unter Gelbfärbung derselben Benzilsäure neben Benzoësäure. Die erstere wird mit Wasserdampf abdestillirt, die letztere mittelst der prächtigen, dauernden Rothfärbung, welche sie der conc. Schwefelsäure beim Anwärmen ertheilt, nachgewiesen.

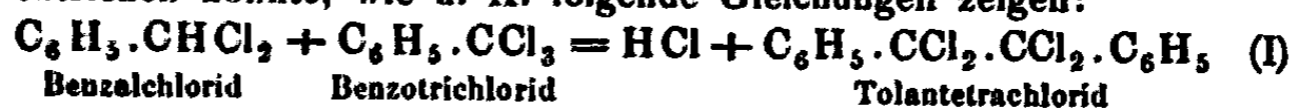
Einfacher lässt sich Benzil aus Tolantetrachlorid in der Art gewinnen, dass man das Letztere mit conc. Schwefelsäure auf 165° bis zum Eintreten einer heftigen Reaction erhitzt, bei welcher Salzsäure in grosser Menge entweicht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



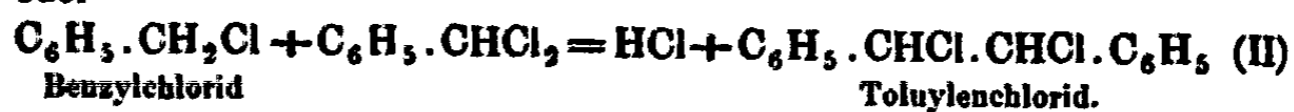
durch theilweise Oxydation bildet sich unter Schwefligsäureentwicklung gleichzeitig etwas Benzoësäure. Die Schwefelsäurelösung wird in Wasser gegossen, wobei das Benzil ausfällt, und der ausgewaschene Niederschlag zur Entfernung geringer Mengen Benzoësäure mit schwacher Sodalösung heiss digerirt. Nach erneutem Auswaschen und Trock-

nen wird das Benzil destillirt und dann aus Aether umkrystallisirt, aus dem es beim Verdunsten in dicken, sechsseitigen (anscheinend hexagonalen) Säulen krystallisirt, die bei 96—97° (Limpricht giebt 95° an) schmelzen.

Es handelt sich nun noch um die Frage, unter welchen Umständen Toluol durch Chlor in Tolantetrachlorid übergeht. Diese Bedingungen konnten wir bisher nicht ermitteln; bei einigen Versuchen haben wir zwar Tolantetrachlorid, aber immer nur in sehr kleiner und untergeordneter Menge erhalten. Bei der Operation, welche uns unser Untersuchungsmaterial lieferte, hat jedenfalls in irgend einem Stadium des Processes ein Ueberreissen von etwas Schwefelsäure stattgefunden, welche sich in den vom Tetrachlorid abgesaugten Mutterlaugen in geringer Menge vorfand. Verschiedene Möglichkeiten sind denkbar, nach welchen Tolantetrachlorid aus Benzyl-, Benzal- und Benzotrachlorid direct (I) oder nach weiterem Einleiten von Chlor (II) entstehen könnte, wie u. A. folgende Gleichungen zeigen:



oder



Da die Schwefelsäure aus Benzotrachlorid Benzoësäure¹⁾, aus Benzalchlorid Bittermandelöl²⁾ bildet, so wäre es nicht unmöglich, dass sie unter geeigneten Bedingungen ein Gemisch beider zu Benzoïn, Benzil oder Chlorobenzil condensirte, welche sich unter den Versuchsbedingungen mit der vorhandenen Salzsäure zu Tolantetrachlorid umsetzen könnten.

Wir beabsichtigen diese Möglichkeiten durch Versuche zu prüfen.

Berlin (Technische Hochschule) u. Höchst (Labor. v. Meister, Lucius und Brüning).

500. G. v. Bechi: Löslichkeitsbestimmungen einiger Theerbestandtheile.

(Eingegangen am 15. October.)

Es fehlen bisher von den festen Theerbestandtheilen unter sich vergleichbare Löslichkeitsbestimmungen. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe von den wichtigeren derselben die Löslichkeit in absolutem Alkohol und reinem Toluol ausgeführt. Toluol

¹⁾ Janssen (D. Patent 6685. ³⁰/₁₀ 1878) begründet hierauf eine technische Methode der Benzoësäureherstellung.

²⁾ Oppenheim, diese Berichte II, 212.

wurde an Stelle von Benzol gewählt, weil dasselbe sich besser wie letzteres zum Krystallisiren eignet und auch am Besten den Rohbenzolen entspricht, welche gewöhnlich als Lösungsmittel in den Laboratorien dienen.

Zu den folgenden Bestimmungen, welche auch für den Techniker der sich mit der Gewinnung von Naphtalin und Anthracen beschäftigt, von Interesse sein dürften, wurde der Löslichkeitsapparat von V. Meyer benutzt. An Stelle des Chlorcalciumrohrs wurde eine Röhre gewählt, welche mit loser Baumwolle gefüllt war, und welche etwas aus dem Erhitzungsapparate herausragte und die Dämpfe in einer für die Bestimmung genügenden Weise zurückhielt, was auch mit der Angabe von V. Meyer stimmt, dass ein Fortlassen des Chlorcalciums keinen wesentlichen Einfluss zeigt. Die Bestimmung in Toluol wurde bei gewöhnlicher Temperatur und im Wasserdampf, die in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und in dem Dampf von Alkohol ausgeführt.

Die angewandten Substanzen wurden nach bekannten Methoden gereinigt.

Nur in Betreff des Anthracens habe ich einen Umweg eingeschlagen, um diesen Körper sicher frei von anderen Theerbestandtheilen zu erhalten, was bekanntlich sehr schwer zu erreichen ist. Ich wählte daher als Ausgangsmaterial ganz reines Anthrachinon, in dem sicherlich kein anderer Kohlenwasserstoff enthalten war. Dasselbe wurde durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt. Nach verschiedenen Versuchen, um die geeignetsten Mengenverhältnisse auszumitteln, blieb ich bei folgendem Verfahren stehen.

Ein Gemisch von 1 Theil Anthrachinon mit 10 Theile Zinkstaub wurde, wie dies schon Graebe und Liebermann angaben, in eine Röhre gefüllt und noch etwas Zinkstaub vorgelegt. Selbst bei vorsichtigem Erhitzen enthielt das Anthracen immer noch Anthrachinon beigemischt. Von letzterem wurde es durch wiederholtes Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge getrennt. Hierbei geht bekanntlich das Anthrachinon in Lösung. Nach dem bei weiterem Erwärmen der Rückstand keine gefärbte alkalische Lösung mehr lieferte, wurde das Anthracen durch Lösen in Benzol vom beigemischten Zinkstaub getrennt. Durch Umkrystallisiren wurde das Anthracen ganz farblos erhalten.

In folgender Tabelle stelle ich die bei den Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen Resultate zusammen. Ausser den Theerbestandtheilen habe ich auch Anthrachinon in die Tabelle mit aufgenommen.

	100 Th. Toluol lösen		100 Th. absoluter Alkohol lösen	
	in der Kälte	beim Siedepunkte des Wassers	in der Kälte	beim Siedepunkt des Alkohols
Naphtalin	31.94 Th. (bei 16.5°)	in allen Verhältnissen	5.29 Th. (bei 15°)	in allen Verhältnissen
Anthracen	0.92 Th. (bei 16.5°)	12.94 Th.	0.076 Th. (bei 16°)	0.83 Th.
Phenanthren	33.02 Th. (bei 16.5°)	in allen Verhältnissen	2.62 Th. (bei 16°)	10.08 Th.
Pyren	16.54 Th (bei 18°)	sehr löslich ¹⁾	1.37 Th. (bei 16°)	3.08 Th.
Chrysen	0.24 Th. (bei 19°)	5.39 Th.	0.097 Th. (bei 16°)	0.17 Th.
Carbazol	0.55 Th. (bei 16.5°)	5.46 Th.	0.92 Th. (bei 14°)	3.88 Th.
Phenylnaphtylcarbazol C ₁₈ H ₁₁ N	kaum löslich	0.39—0.57 Th.	kaum löslich	0.25 Th.
Anthrachinon	0.19 Th. (bei 15°)	2.56 Th.	0.05 Th. (bei 18°)	2.249 Th.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Eine genaue Bestimmung war wegen ungenügendem Material nicht möglich.

501. R. Nietzki: Zur Chinhydratformel.

(Eingegangen am 15. October.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ theilte ich, im Anschluss an die zu gleichem Zweck von Liebermann unternommenen Versuche, ein Titrirverfahren mit, welches mir genügend schien, über die Formel des Chinhydrons ins Klare zu kommen. Ich suchte diejenige Menge von schwefliger Säure zu ermitteln, welche zur Ueberführung des Chinhydrons in Hydrochinon verbraucht wurde, und gelangte in Uebereinstimmung mit Hrn. Liebermann zu der Ueberzeugung, dass die ältere Chinhydratformel $C_{12}H_{10}O_4$ die richtige sei.

Hr. Wichelhaus zieht in Nummer 13 dieser Berichte ²⁾ die Zuverlässigkeit der angewandten Methode in Zweifel und sagt daselbst: „Bei Wiederholung dieser Versuche ergaben sich auch mir solche Zahlen, so lange das Eintreten der Bläuung beim Titriren als Beweis angesehen wurde, dass kein Jod mehr gebraucht wurde. Letzteres ist aber nicht richtig: in der chinhydronehaltigen Flüssigkeit tritt zunächst eine Bläuung ein, welche nur etwa 10 — 30 Minuten anhält. Dann wird wieder neues Jod unter Entfärbung aufgenommen etc. . . .“ Er erhält auf diese Weise durchaus von einander abweichende Zahlen, und schliesst daraus, dass die Methode für vorliegenden Zweck nicht brauchbar sei. Ich muss die Beobachtungen des Hrn. Wichelhaus vollkommen bestätigen, behaupte jedoch, dass die Zuverlässigkeit der Methode nicht im mindesten durch dieses Verhalten beeinflusst wird. Es handelt sich hier darum, schweflige Säure in einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig Hydrochinon enthält, mittels Jod zu titriren. Schweflige Säure entfärbt Jodstärke, jedoch momentan, und man wird deshalb mit fernerm Jodzusatz aufhören müssen, wenn die blaue Färbung stehen bleibt. Ob dieselbe bei längerem Stehen wieder verschwindet, ist nach meiner Ansicht völlig gleichgültig. Wenn ich in meiner früheren Mittheilung schrieb, dass Hydrochinon auf Jod ohne Wirkung sei, so wollte ich damit nur sagen, dass seine Gegenwart die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinflusse. Eine durch eine Spur Jodstärke gebläute, schwach angesäuerte Hydrochinonlösung entfärbt sich, namentlich bei Wintertemperatur, oft erst nach Stunden. unter anderen Umständen jedoch schon nach 10 — 15 Minuten. Eine Zeitdauer von 10 — 30 Minuten wie sie Hr. Wichelhaus beobachtete, dürfte immerhin zur scharfen Erkennung der Endreaction genügend sein.

Ein derartiges nachträgliches Verschwinden der Bläuung tritt übrigens auch bei anderen Titrationsen ein, ohne dass darauf besonders

¹⁾ Diese Berichte X, 2008.

²⁾ Diese Berichte XII, 1500.

Rücksicht zu nehmen wäre, so namentlich bei Bestimmung des Antimons mittelst Jodlösung in weinsäurehaltigen Flüssigkeiten. Auch kann etwas sauer gewordene Stärkelösung schon ähnliche Erscheinungen bewirken.

Die früher (l. c.) veröffentlichten Belegversuche mit abgewogenen Chinonmengen, sowie unzählige im Laufe der Zeit ausgeführte praktische Chinonbestimmungen sprechen übrigens genügend für die Brauchbarkeit der Methode.

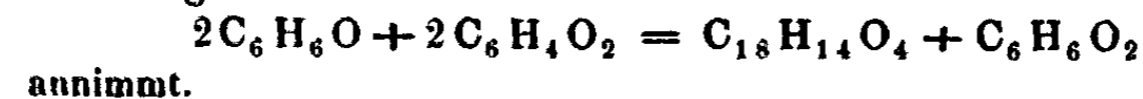
Da nun Hr. Wichelhaus, wenn er bis zum Eintritt der Jodbläuung titirte, dieselben Zahlen erhielt als ich, so glaube ich, dass dieser Einwand gegen die Chinhydronformel $C_{12}H_{10}O_4$ fortfällt.

Hr. Wichelhaus bringt ausserdem noch einige Thatsachen bei, in denen er Stützen für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ zu finden glaubt, und hebt hier namentlich das Verhalten des Chinons gegen Monomethylhydrochinon hervor.

Nach seinen Erfahrungen reagiren beide Körper derart auf einander, dass 2 Mol. Methylhydrochinon sich mit 1 Mol. Chinon unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff condensiren, während letzterer einen Ueberschuss von Chinon zu Hydrochinon resp. Chinhydron reducirt. Den entstehenden Körper fasst Hr. Wichelhaus als Dimethylderivat des gewöhnlichen Chinhydrons auf.

Nach meiner Ansicht gestatten diese Thatsachen jedoch noch eine andere Auslegung. Hr. Wichelhaus selbst hat uns mit einer Körperklasse bekannt gemacht, deren Hauptrepräsentant das Phenochinon ist. Letzteres enthält auf 1 Mol. Chinon 2 Mol. Phenol oder deren Reste. Im Methylhydrochinon ist nun ein Hydroxylwasserstoff durch die Methylgruppe vertreten, sein ganzes Verhalten ist dadurch nicht mehr das eines zweiwerthigen, sondern das eines einwerthigen Phenols. Es wird sich deshalb dem gewöhnlichen Phenol analog verhalten und mit Chinon einen Körper bilden, der in die Reihe des Phenochinons und nicht in die des Chinhydrons gehört.

Die sich immer bestimmter aufdrängende Thatsache, dass das Chinhydron ein blosses Anlagerungsprodukt gleicher Moleküle Chinon und Hydrochinon ist, lässt aber gleichzeitig die von Hrn. Wichelhaus für das Phenochinon aufgestellte Formel $C_{18}H_{14}O_4$ zweifelhaft erscheinen; in seiner ersten Abhandlung ¹⁾ über den Körper bemerkt derselbe, dass die gefundenen analytischen Zahlen der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ näher kämen, entscheidet sich jedoch hauptsächlich aus theoretischen Gründen für ersterwähnte, indem er die Bildung des Körpers nach der Gleichung:

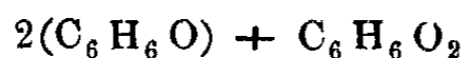


¹⁾ Diese Berichte V, 248.

Da nach Liebermann's Versuchen gleiche Moleküle Chinon und Hydrochinon ohne Wasserstoffaustritt zusammentreten, schien es mir wahrscheinlicher, dass das Phenochinon nur ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Chinon sei. Ich wiederholte deshalb die Versuche des Hrn. Wichelhaus in etwas modificirter Weise.

1 Th. Chinon und 2 Th. Phenol (also etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. des Ersteren) wurden, jedes für sich, in kochendem Ligroin gelöst und die Lösungen heiss gemischt. Die Lösung färbte sich roth und schied beim Erkalten prachtvoll rothe Nadeln von Phenochinon ab. Denselben war jedoch weder Chinhydrin noch Hydrochinon beigemischt, welche durch Gestalt und Farbe leicht zu unterscheiden gewesen wären, bei nochmaligem Auflösen des Körpers in heissem Ligroin jedoch hätten zurückbleiben müssen, denn beide sind darin so gut wie unlöslich. Die Mutterlauge schied beim Verdunsten noch neue Phenochinonkrystalle ab, und hinterliess schliesslich einige Tröpfchen Phenol. Die Ausbeute an Phenochinon betrug aus 2 g Phenol und 1 g Chinon 2.3 g. Wäre nur die Hälfte des Chinons in Reaction getreten, die andere Hälfte reducirt worden, so hätten im Maximum 1.4 g Phenochinon erzielt werden können.

Ich wandte nun mein Titrirverfahren auf das Phenochinon an. Die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ verlangt 2, die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ 4 Wasserstoffatome um in



überzugehen. Das Phenochinon wurde durch schweflige Säure äusserst leicht reducirt. Selbstverständlich überzeugte ich mich, dass auch Phenol ohne wesentlichen Einfluss auf die Jodtitrirung ist.

Versuch	Angewandte Substanz	Zugesetzte H_2SO_3 -Lösung	Entsprechende $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Verhältniss d. addirten Wasserstoffmenge zu $C_{18}H_{16}O_4 = 296$
1	0.2185 g	200 ccm	25.0 ccm	10.4 ccm	1.97
2	0.2100	150	18.8	4.3	2.04
3	0.1565	150	18.3	7.9	1.96

Ich glaube, dass nach diesen Thatsachen die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ für das Phenochinon ziemlich feststeht.

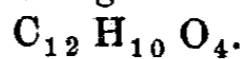
Es scheint sich daraus zu ergeben, dass das Chinon zwei Moleküle eines einwerthigen, dagegen ein Molekül eines zweiwerthigen Phenols zubinden vermag.

Um die Allgemeingültigkeit dieses Satzes zu prüfen, versuchte ich eine Verbindung von Chinon mit Resorcin darzustellen. Ein solcher Körper entsteht leicht, wenn man beide Componenten in nicht zu heisser Benzollösung zusammenbringt.

Auch hier zeigt sich, dass wie beim Chinhydron, die günstigste Ausbeute erzielt wird, wenn gleiche Moleküle der Körper auf einander reagiren. Im anderen Fall bleibt ein Ueberschuss von Chinon in den Mutterlaugen, während ein Ueberschuss von Resorcin mit dem neuen Körper herauskrystallisirt, und durch seine farblosen Krystalle leicht davon zu unterscheiden ist.

Der neue Körper, den man Resochinon nennen könnte, bildet fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln, mit grünem Flächenschimmer. Er schmilzt gegen 90° C, wie es scheint nicht ohne Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger leicht in kaltem Benzol.

Auch hier bestätigt das obige Titrirverfahren die Formel:



Versuch	Angewandte Substanz	Zugesetzte H_2SO_3 -Lösung	Entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Verhältniss d. addirten Wasserstoffs zu $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 218$
1	0.1870 g	350 ccm	24.5 ccm	6.9 ccm	2.05
2	0.2060	300	21.8	3.0	1.98

Vom Monomethylresorcin würden sich wahrscheinlich 2 Mol. mit 1 Mol. Chinon verbinden, weil hier nur eine Hydroxylgruppe frei ist.

In welcher Weise hier übrigens die Hydroxylgruppen wirken, darüber lässt sich für den Augenblick kaum eine Hypothese aufstellen. Es existiren jedoch genug analoge Fälle, in denen eine Hydroxylgruppe einen Körper reactionsfähig macht, ohne selbst in Funktion zu treten. Ich darf hier nur auf die Einwirkung der Phenole auf Diazokörper hinweisen.

Als weitere Stützen seiner Ansicht führt Hr. Wichelhaus das Verhalten von Chinon gegen gechlorte und gebromte Hydrochinone, sowie gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure an.

Bei Erklärung dieser Vorgänge glaube ich mich der Auffassung des Hrn. Wichelhaus anschliessen zu können, ohne seine Ansicht über den Chinhydronbildungsprozess zu theilen.

Chinon ist ein äusserst energisches Wasserstoffentziehungsmittel, es macht aus Jodwasserstoffsäure Jod, aus Salzsäure Chlor frei und wird durch Letzteres substituirt. Diese Eigenschaft tritt bei halogen-

substituirten Chinonen immer mehr zurück. Gechlornte Chinone wirken auf Salzsäure nicht mehr ein. Tetrachlorchinon wird durch schweflige Säure ungleich langsamer reducirt, als Chinon. Es darf daher kaum befremden, dass gechlornte Hydrochinone durch Chinon einfach oxydirt werden, und dieses sich in gewöhnliches Chinhydrion verwandelt.

Schliesslich möchte ich noch auf eine schon früher erwähnte Beobachtung¹⁾ hinweisen, welche vielleicht in einigen Fällen, die von Hrn. Wichelhaus beobachtete Chinhydrionbildung erklärt. Erhitzt man eine wässrige Chinonlösung einige Zeit auf ihren Kochpunkt, so färbt sie sich braun, und wenn man nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt, hinterlässt dieser reichliche Mengen von Chinhydrion. Auch bei längerem Stehen wässriger Lösungen, sowie beim Sublimiren von reinem Chinon, konnte häufig Chinhydrionbildung beobachtet werden. Vielleicht condensirt sich das Chinon hierbei unter Wasserstoffaustritt, während gleichzeitig ein Theil davon reducirt wird. Als zweites Produkt entsteht eine braune, amorphe Substanz, welche mir bis jetzt zur Untersuchung wenig geeignet schien.

Biebrich, im October 1879.

502. C. Bodewig: Notiz über die Nitrobenzoësäuren Fittica's.
(Eingegangen am 18. October.)

Die von Fittica dargestellten und im Journal für practische Chemie 1878, S. 184 ff. beschriebenen Nitrobenzoësäuren, sowie die Metanitrobenzoësäure lagen mir zur krystallographischen Untersuchung vor.

Es konnten Krystalle erhalten werden:

1) Aus der Säure von 127°, 2) der Säure von 136°, 3) der citronengelben Säure von 142° und schliesslich aus der gewöhnlichen Metasäure von 142°.

No. 1) setzte aus Keton Krystalle ab, welche bei 141° uncorrigirt schmolzen und eine labile α -Modification der Metasäure darstellen. Sie krystallisiren monosymmetrisch mit den Elementen:

$$a : b : c = 0.8348 : 1 : 1.5043. \beta = 83^{\circ}29'.$$

Die Originalsubstanz schmolz bei 129—131°. Der Rückstand nach dem Absetzen der Krystalle bei 128°.

Die Metasäure setzte aus Aetheralkohol oder Aceton eine labile β -Modification ab, welche monosymmetrisch ist mit den Elementen:

$$a : b : c = 0.76456 : 1 : 0.35006. \beta = 86^{\circ}24'.$$

Weiter eine stabile γ -Modification, monosymmetrisch mit den Elementen: $a : b : c = 0.96556 : 1 : 1.2327. \beta = 88.49.$

¹⁾ Diese Berichte XI, 1103.

No. 2) setzte aus Keton Krystalle der stabilen γ -Modification der Metasäure ab.

No. 3) setzte aus Aether Krystalle der labilen β -Modification ab. Es wurden ferner folgende Aethyläther untersucht:

1) Der Aether der Metasäure, wie die folgenden aus Aetheralkohol auskrystallisirt.

2) Der direct dargestellte Aether der Säure von 127° .

3) Der indirect dargestellte Aether der Säure von 127° aus nitrobenzoësaurem Silber und Jodäthyl.

4) Der citronengelbe Aethyläther der citronengelben Säure von 142° .

Die Aether wurden gleichfalls unter sich physikalisch identisch gefunden.

Die näheren Angaben finden sich in Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie Bd. IV, Heft I.

Cöln im October 1879.

503. E. Erlenmeyer: Zur Synthese substituirtter Guanidine.

(Eingegangen am 18. October.)

In dem eben erschienenen 14. Heft der Berichte finde ich S. 1859 eine Notiz von F. Berger über einen missglückten Versuch, aus Cyanamid und Orthotoluidinchlorhydrat das Orthotolylguanidin darzustellen. Die folgenden Schlussworte dieser Notiz:

„Ich gedenke diese Versuche wieder aufzunehmen und zugleich nach einer anderen Richtung vorzugehen, welche die Synthese eines Kreatins voraussetzt, um dann eventuell von dieser Verbindung durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu dem einfach substituirtten Guanidin zu gelangen.“

veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

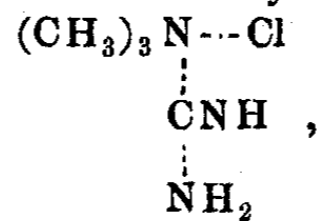
Im Jahre 1870 habe ich¹⁾ mitgetheilt, dass ich durch Einwirkung von Cyanamid auf die salzsauren Salze von Methylamin, Anilin und Toluidin (ich hatte Paratoluidin verwendet) die Chlorhydrate des Methyl-, Phenyl- und Tolyguanidins erhalten habe.

Ich beschrieb damals nur das erste resp. dessen Platindoppelsalz als das interessanteste, wiewohl ich auch die Platindoppelverbindungen der beiden anderen schon analysirt, sowie einige andere Salze dargestellt und von diesen besonders die leicht rein zu erhaltenden, krystallisirten Carbonate untersucht hatte.

Um zu sehen, ob Monomethylguanidine von verschiedener Constitution entstehen, je nachdem man Cyanamid auf Methylchlorammonium oder Methylcyanamid auf Chlorammonium einwirken lässt, habe ich

¹⁾ Diese Berichte III, 896.

im Jahre 1872 Herrn Tawildarow mit der Ausföhrung der betreffenden Versuche beauftragt. Diese konnten aber nicht ganz zu Ende geföhrt werden, weil Herr Tawildarow genöthigt war, nach Russland zurückzukehren, als er eben das Produkt der Einwirkung von Methylcyanamid auf Chlorammonium im Platinsalz untersucht hatte ¹⁾. Dann habe ich im Jahre 1877 Herrn Tatarinoff ²⁾ den Theil meiner Untersuchungen vollenden lassen, welcher die Vergleichung des Methyluramins aus Kreatin mit dem Methylguanidin aus Cyanamid und Methylchlorammonium zum Zweck hatte. Ich selbst habe die Versuche mit den aromatischen Aminen verschiedene Male mit demselben günstigen Erfolg wie früher wiederholt und neue Versuche mit primären und secundären Aminen verschieden gebauter Alkyle in Angriff genommen, um über den Unterschied in der Reactionsfähigkeit der Halogenhydrate und anderer Salze der verschiedenen Basen gegen Cyanamid und substituirte Cyanamide resp. über den Unterschied in der Zersetzbarkeit der entstandenen Guanidine Näheres zu erfahren. Ich wollte ausserdem noch verschiedene gemischte, secundäre und dann auch noch tertiäre Basen in den Kreis der Untersuchung ziehen, um möglicherweise z. B. ein Guanidintrimethylammoniumchlorür,



zu bekommen.

Ich glaube nun nicht zu weit zu gehen, wenn ich die Herren Fachgenossen bitte, mich noch 2 Jahre ungestört in der angedeutenden Richtung fortarbeiten zu lassen. Ich werde dann die bis dorthin gewonnenen Resultate im Zusammenhang publiciren.

München, den 17. October 1879.

504. L. Brieger: Ueber Skatol.

[Aus dem chemisch-physiologischen Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen der flüchtigen Produkte der menschlichen Excremente ³⁾, welche ich vor einiger Zeit im Nencki'schen Laboratorium zu Bern ausgeföhrt, hatte ich eine Reihe von Substanzen, theils Fettsäuren, theils aromatische Verbindungen isolirt. Als das hauptsächlichste aromatische Produkt der Eiweissfäulniss im

¹⁾ Ebendasselbst V, 477.

²⁾ Inaug.-Dissert. über Methylguanidine verschiedenen Ursprungs. München 1879.

³⁾ Diese Berichte X, 1027 u. Journ. f. prakt. Chemie N. F. 17, p. 124—138.

Darmrohr erkannte ich eine bis dahin noch nicht beschriebene Substanz, die zum Indol in naher Beziehung zu stehen schien, und die ich nach ihrem Fundort mit dem Namen Skatol belegte. Dieses Skatol krystallisirte in glänzend weissen Blättchen und besass einen intensiv fäcalen Geruch. Der Schmelzpunkt, der einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz lag constant bei 93.5° C. Es war in Wasser viel schwerer löslich als das Indol, von dem es sich ausser durch seinen Schmelzpunkt (Indol schmilzt bei 52°) und Geruch noch dadurch unterschied, dass in seinen Lösungen mit Chlorwasser keine Färbung eintrat und dass mit rauchender Salpetersäure kein rother Niederschlag (Nencki ¹⁾), sondern nur eine weisse Trübung entstand. Mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure nimmt es namentlich beim Erwärmen eine violette Färbung an. Bei der Analyse des Skatols fand ich Zahlen, deren Mittel für C = 83.01, für H = 2.55 betrug, also berechnete Mittelwerthe zwischen $C_{10}H_{10}N$ und $C_{10}H_{11}N$ gaben. Nencki ²⁾ erhielt denselben Körper nach sechsmonatlicher Fäulniss von Fleisch und Pancreasinfusen bei Zimmertemperatur. Seine Analysen sprechen mit grösster Wahrscheinlichkeit dafür, dass dem Skatol die Formel C_9H_9N zukomme. E. und H. Salkowski ³⁾ haben später denselben Körper bei Fäulnissversuchen zweimal in geringen Quantitäten in Händen gehabt. Da ein eingehenderes Studium dieses Körpers nach den bisher bekannten, mühevollen Darstellungsmethoden sehr erschwert ist, war es mir erwünscht, eine andere Methode zu seiner Darstellung zu finden, durch die derselbe der Untersuchung leichter zugänglich wird. Trocknes, käufliches Blutalbumin, wird mit wenig Pancreas und Wasser (4 bis 5 l auf 0.5 kg Albumin) 6 bis 10 Tage lang bei 36° C. digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Fäulnissbrei mit Essigsäure destillirt, das Destillat neutralisirt, mit Aether geschüttelt und der Aetherrückstand, welcher neben Skatol, Indol noch ein flüchtiges braunes Oel enthielt, das erst bei niedrigerer Temperatur erstarrte und sehr schwer vom Skatol zu trennen war, in Wasser zertheilt und mit heisser gesättigter Pikrinsäurelösung und Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen, theils krystallinischen, theils harzigen Massen werden dann mit wässrigem Ammoniak destillirt, worauf sich in der Vorlage reichlich Krystalle von Skatol und Indol absetzten.

Das Skatol liess sich von dem beigemengten Indol und Spuren des flüchtigen, braunen Oels dadurch trennen, dass man die Krystalle wiederholt in wenig absolutem Alkohol löste, und mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser wieder fällte, wobei das Indol, welches

¹⁾ Diese Berichte VIII, 722.

²⁾ Centralblatt f. d. med. Wissenschaft, 1878, No. 47.

³⁾ Diese Berichte XII, 651.

leichter löslich ist als das Skatol, in den Flüssigkeiten zurückbleibt. Dieses Verfahren giebt relativ gute Ausbeute. $2\frac{1}{2}$ kg Blutalbumin lieferten durchschnittlich 1 g Skatol. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 90°C ., also 3° niedriger als bei dem Skatol aus Fäcalien. Im Uebrigen zeigte diese Substanz alle die für das Skatol aus Fäcalien oben angeführten Eigenschaften. Die Verbrennungen wurden im offenen Rohr mit CuO und vorgelegtem metallischen Kupfer ausgeführt.

1) 0.1540 g Substanz gaben 0.0963 g H_2O oder 6.94 pCt. H, CO_2 verloren.

2) 0.148 g gaben 0.4449 g CO_2 und 0.102 g H_2O oder 82.05 pCt. C und 7.6 pCt.

3) 0.1555 g gaben 0.4678 g CO_2 und 0.0860 g H_2O oder 82.1 pCt. C und 6.1 pCt. H.

4) 0.1984 g gaben 0.5893 g CO_2 und 0.1324 g H_2O oder 81.99 C und 7.4 pCt. H.

5) 0.1402 g gaben 0.4224 g CO_2 oder 81.9 pCt. C, H_2O verloren.

Also:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Nach Nencki	Berechn. f. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$
C	—	82.05	82.1	81.99	81.9	82.31	82.5
H	6.94	7.6	6.1	7.4	—	7.22	7.18
							6.87

Da die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff von Indol und Skatol zu nahe liegen, so dass durch die Elementaranalyse kein Entschcheid sich erwarten lässt, ob die berechnete Formel in der That dem Skatol zukomme, habe ich mit freundlicher Unterstützung von Hrn. Koppe einige Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, die eher geeignet sind die Zusammensetzung des Skatols aufzuklären.

Die Dampfdichtebestimmung mit dem Hofmann'schen Apparat und im Anilindampf gab folgende Daten:

1) $B = 760.0\text{ mm}$, $l = 220.0\text{ mm}$, $l+l_1 = 714.0\text{ mm}$, $T = 184^{\circ}\text{C}$., $t = 23^{\circ}\text{C}$., $V = 68.4\text{ ccm}$., $s = 12.54\text{ mm}$, $G = 0.0148\text{ g}$, woraus sich die Dichte mit Beziehung auf Wasserstoff zu 65.29 berechnet.

2) $B = 759\text{ mm}$, $l = 250.0\text{ mm}$, $l+l_1 = 714.9\text{ mm}$, $T = 184^{\circ}\text{C}$., $t = 25^{\circ}\text{C}$., $V = 68.6\text{ ccm}$., $s = 12.54\text{ mm}$, $G = 0.0140\text{ g}$, woraus sich wie oben 65.2 berechnet.

Die Dampfdichte von $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$ auf Wasserdampf bezogen beträgt 65.5, während die von Indol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} = 58.5$ ist.

Mit der gefundenen Dampfdichte stimmen die Analysen des Skatols von Nencki gut überein, während nach meinen Analysen allein die Frage nach der Zusammensetzung des Skatols noch nicht entschieden werden konnte, da meine Werthe um 0.2 bis 0.3 pCt. zu niedrig gefunden worden sind.

Worauf die Differenzen des Schmelzpunkts, die sich in den verschiedenen Präparaten von mir und Nencki ergaben, beruhen,

bleibt vorläufig noch unaufgeklärt. Die von mir zuletzt erhaltenen Substanzen, die blendend weiss waren, veränderten ihren Schmelzpunkt selbst nach sechsmaligem Umkrystallisiren nicht.

Früher hatte ich schon beobachtet, dass Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, als Chromogen im Harn wiedererscheine. Nach den bekannten Untersuchungen von Baumann über die gepaarten Schwefelsäuren liess sich annehmen, dass das Skatol als gepaarte Schwefelsäureverbindung ausgeschieden werde. Einem Kaninchen wurde an einem Tage 0.1 g, am folgenden 0.2 g reinstes Skatol in Milch emulgirt verabreicht, ohne dass irgend welche schädliche Wirkung davon zu sehen war. Der Urin dieser beiden Tage enthielt nun nach der von Baumann angegebenen Weise untersucht 0.0425 g schwefelsauren Baryt der Salze und 0.063 g schwefelsauren Baryt der gepaarten Verbindungen. Es sind also hier beinahe doppelt so viele Aetherschwefelsäuren als Schwefelsäure in Form von Salzen, während bei normalen Thieren die Aetherschwefelsäuren im Harn den zehnten oder zwanzigsten Theil der Sulfate betragen. Der Harn dieses Thieres, mit Salzsäure gekocht, schied einen violetten Farbstoff aus, der in heissem Alkohol leicht löslich ist. Auch Frösche, in Skatollösungen gesetzt, scheiden dieses als gepaarte Verbindung aus. Drei Frösche wurden in eine Lösung von je 0.01 g Skatol in 50 ccm Wasser, in welchem Verhältniss Skatol erst löslich ist, gebracht. Während vorher nur Spuren von gepaarten Schwefelsäuren im Aufenthaltswasser dieser Thiere vorhanden waren, fand ich jetzt 0.009 g schwefelsauren Baryt. In Lösungen von 0.02 g Skatol in 100 ccm Wasser verfallen Frösche zunächst in Krämpfe, die bald vorübergehen, sodann in einen regungslosen Zustand, wobei sie dann regelmässig zu Grunde gingen.

In Skatollösungen von geringerer Concentration blieben Frösche, wie ich mich öfter überzeugt habe, selbst 72 Stunden lang leben. Das Skatol ist also für Kaltbluter weniger giftig als das Phenol, von dem Christiani¹⁾ constatirte, dass in Lösungen von 15 mg auf 100 ccm Wasser die Frösche nach 48 Stunden stets zu Grunde gingen. 0.5 g Skatol ruft bei einem Kaninchen von 1400 g Körpergewicht vorübergehende Störungen hervor, die sich vorzugsweise in Lähmung der hintern Extremitäten äussern, während bei gleichen Dosen Phenol nach Salkowski²⁾ immer der Tod herbeigeführt wird.

Die Darstellung grösserer Quantitäten Skatol ist mir durch das gütige Entgegenkommen der HH. Geheimräthe Frerichs und Reichert, die mir die Mittel des Laboratoriums in der Anatomie mit grösster Liberalität zur Verfügung gestellt haben, ermöglicht worden, wofür ich den Herren hiermit bestens danke.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. II, S. 280.

²⁾ Pflüger's Archiv, Bd. V, S. 335 ff.

505. H. Weidel: Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

[Der Kais. Akad. d. Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1879.]
(Eingegangen am 13. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Picolin.

Eine Reihe von Oxydationsprodukten, welche ich aus den Alkaloiden erhalten habe, wie die Nicotinsäure ¹⁾, die Cinchomeron- und Oxycinchomeronsäure aus dem Cinchonin ²⁾ und Cinchonidin ³⁾, endlich die Berberonsäure aus dem Berberin ⁴⁾ geben bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze als Hauptprodukt Pyridin, während wieder andere, wie die Cinchonin- und Chinolsäure bei dieser Operation Chinolin liefern.

Dieselben Zersetzungsprodukte geben, wenn auch weit weniger glatt, die meisten Alkaloide selbst.

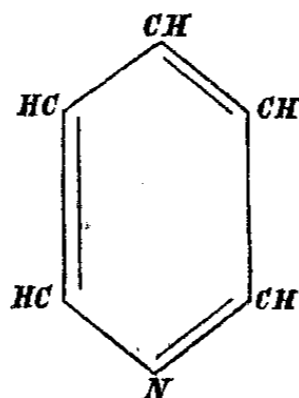
Ein Zusammenhang dieser stickstoffhaltigen Säuren mit dem Pyridin und Chinolin ist nach diesem Zerfall wohl ausser Zweifel und darum schien es mir dringend geboten, eine umfassende Untersuchung derselben durchzuführen, um nicht allein die Kenntniss dieser Basen, sondern auch die der Alkaloide und deren Oxydationsprodukte zu erweitern.

Zwar sind schon einige Glieder der Pyridinreihe, wie Pyridin ⁵⁾, Picolin ⁶⁾, Collidin ⁷⁾, künstlich dargestellt worden, allein die bei diesen Synthesen sich abspielenden Vorgänge sind so wenig einfach, die Mengen der hierbei entstehenden Basen so nebensächlich, die Operationen so tief eingreifend, dass dieselben weder die Constitution dieser Verbindungen aufklären, noch deren Beziehungen zu anderen bekannten Körpern feststellen.

Trotz alledem sprach Körner schon vor geraumer Zeit die Ansicht aus, dass das Pyridin ein dem Benzol analog constituirter Körper sei, in welchem ein CH durch N vertreten ist.

Diese Hypothese drückt sich in dem Schema:

Fig. 1.



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 328.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 176.

³⁾ Berichte d. k. Akad. der Wissensch. II, Abth. 72, 8.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 410.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 329 u. 137, 359.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 294.

aus, und hat sich fast allgemein Geltung verschafft, da sich mit Zugrundelegung derselben wirklich alle Beziehungen und Reactionen der bisher gekannten Verbindungen deuten lassen. Nach Koerner's Betrachtungsweise sind auch eine grosse Anzahl von isomeren Verbindungen vorauszusehen, von denen jedoch nur die beiden Lutidine William's¹⁾ bekannt sind.

Es scheint daher die Thatsache von besonderem Interesse zu sein, dass es gelingt, zwei in diese Reihe gehörige isomere Verbindungen darzustellen.

Eine Untersuchung, zu welcher halbwegs grössere Mengen von Basen erforderlich sind, ist schon der Materialbeschaffung und Darstellung halber mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und ich bin daher Hrn. Prof. Loschmidt zum grössten Danke verpflichtet, weil ich durch dessen gütige Vermittlung von dem hiesigen Fabrikbesitzer Hrn. B. Margulies nicht nur die nöthigen Quantitäten des animalischen Theers, welcher bei der Spodiumfabrikation gewonnen wurde, sondern auch in liebenswürdigster Weise dessen Etablissement behufs Aufarbeitung des Theers zur Verfügung gestellt erhielt.

Zunächst wurde der braunschwarze, dicke, aus sorgfältig entfetteten Knochen gewonnene Theer von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und nochmals destillirt. Diese Operation ist bei Mengen, wie ich sie in Arbeit nahm, im Laboratorium absolut undurchführbar, ich muss daher auch dem Hrn. J. Bosch meinen wärmsten Dank ausdrücken, da er mir gestattete, in seiner Fabrik die Destillation auszuführen.

Der Theer beginnt bei circa 80° C. zu sieden und unter massenhafter Entwicklung von Ammoniak destillirt ein mit Wasser gemischtes Oel über. Das Thermometer steigt gleichmässig und langsam bis auf 250°, bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen werden muss, da nunmehr die starke, schon bei circa 180° beginnende Sublimation von Cyanammonium, kohlen-saurem Ammon u. s. w., die Kühlröhren verlegen würde.

Das übergehende Oel wurde in drei Partien aufgefangen, und zwar von 80—120°, 120—200° und 200—250°, der weiche, pechartige, über 250° siedende Rückstand noch für sich in kleineren Portionen bis zur Verkohlung destillirt.

Um die Basen aus den Destillaten abzuscheiden, wurden dieselben mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) ausgeschüttelt. Die Säure färbt die lichtgelben Oele sofort dunkelbraunroth, es tritt Erwärmung und Entwicklung grosser Mengen Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff ein.

¹⁾ Jahresbericht 1864, 436.

Man trennt mittelst des Hebers die saure Lösung von dem Oele und dampft dieselbe, womöglich bei Kochhitze, rasch ein. Hat jene die Consistenz eines dünnen Syrups erreicht, so ist das mit in Lösung gegangene Pyrrol theils verflüchtigt, theils verharzt und ein grosser Theil schwefelsaures Ammon auskrystallisirt. Die von der Ausscheidung abgegossene Flüssigkeit wird mit concentrirter Natronlauge versetzt, wodurch sich die Basen zunächst als ein noch sehr gefärbtes Oel abscheiden, welches mit festem Aetznatron vollkommen getrocknet und dann destillirt wird. Das Destillat ist nunmehr viel reiner, enthält aber noch immer erhebliche Mengen von Pyrrol, von dem es erst vollständig befreit wird, wenn man es mit einem Ueberschuss von Salzsäure anhaltend im Sieden erhält, hierauf wieder mit Natron zersetzt, trocknet und wiederholt umdestillirt.

Ich erhielt so aus den 1400 kg Theer, welche ich in Arbeit genommen habe 18.51 trockener Basen, deren Siedepunkt zwischen 95 bis 250° lagen.

Um nun die einzelnen Individuen der Reihe zu isoliren, versuchte ich dieselben durch wiederholtes Fractioniren aus dem Basengemenge abzuscheiden¹⁾. Allein Alles, was sich hiedurch trotz des grössten Aufwandes an Zeit und Geduld erreichen lässt, ist eine Trennung in Fractionen, welche innerhalb 5 Graden constant sieden. Obwohl ich diese Operation nahe an hundertmal vorgenommen habe, constante Siedepunkte konnten so nicht erhalten werden.

Verhältnissmässig leicht lässt sich nur Pyridin rein und vom richtigen Siedepunkt gewinnen, da dasselbe gegen oxydirende Agentien sehr widerstandsfähig ist, die Homologen desselben aber durch diese zerstört werden.

Zur Gewinnung des Picolins wurden die zwischen 130—145° siedenden Fractionen verwendet, welche nach abermaligem Destilliren Neigung zeigten bei circa 133° und 139° constant zu werden, da bei diesen Temperaturen die Hauptmenge überging.

Sowohl das bei 133° als auch bei 139° Uebergehende gab bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung Zahlen, welche mit jenen, die für Picolin berechnet sind, vollkommen übereinstimmen und dennoch sind dieselben gewiss nicht identisch, da sie verschiedene Oxydationsprodukte liefern.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	C ₆ H ₇ N
C	77.84	77.32	77.44	77.42
H	7.69	7.65	7.61	7.52.

¹⁾ Auf das Trocknen der basischen Oele muss besonders Sorgfalt verwendet werden, da schon die geringsten Spuren Wasser die Siedepunkte um 5—6° herabdrücken.

Devar ¹⁾ erhielt durch Oxydation des Picolins (C_6H_7N) eine Säure $C_7H_5NO_4$, welche er als Pyridendicarbonsäure betrachtet, und welche später von Ramsay ²⁾ genau untersucht wurde. Diese Säure wollte ich darstellen, um womöglich zu stickstofffreien Derivaten zu gelangen. Ein Versuch, bei welchem ich mich genau an die Vorschrift Devar's hielt, lieferte mir jedoch nicht die Dicarbopyridensäure, sondern gab zwei andere Substanzen, welche die Zusammensetzung ($C_6H_5NO_2$) besitzen, und deren Eigenschaften u. s. w. nun beschrieben werden sollen. Ich schicke aber gleich voraus, dass ich im Verlaufe meiner Arbeit auch die Säure Devar's erhielt, jedoch nur aus den Partien, welche die Zusammensetzung des Lutidins besaßen.

Bei Darstellung der Säuren ($C_6H_5NO_2$) verfährt man am besten auf folgende Art.

Je 50 g der zwischen $132-140^{\circ}$ constant siedenden Basen werden in einen geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden ist, und in welchem sich eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von 180 g übermangansaures Kali ³⁾ in $4\frac{1}{2}$ l Wasser befindet, eingetragen.

Alsbald geräth die Masse lebhaft in's Sieden, (man hat schon vorher das Feuer abgelöscht, damit nicht ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kühlrohr hinausgeschleudert wird) falls die Reaction allzu heftig verläuft, muss durch Kühlung des Kolbens die Einwirkung gemässigt und erst dann wieder erhitzt werden, wenn die frei werdende Wärme nicht hinreicht, die Lösung im Kochen zu erhalten.

Sobald alles Kaliumpermanganat verbraucht ist, lässt man erkalten und filtrirt die nahezu farblose Flüssigkeit, welche noch den Geruch des Picolins besitzt, vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd. Das Filtrat wird zur Hälfte abdestillirt, um jene Menge (von 50 g circa 9 g) der Base wiederzugewinnen, welche sich der Oxydation entzogen hat ⁴⁾.

Der Filtrerrückstand muss wiederholt ausgekocht werden, da er äusserst hartnäckig das gebildete Kalisalz zurückhält, und man sonst leicht grosse Verluste erleiden kann; endlich wird er in einer Schraubenpresse trocken gepresst. Der Destillationsrückstand wird mit dem Waschwasser vereint und auf dem Wasserbade unter Einleitung von Kohlensäure eingedampft.

¹⁾ Zeitschr. d. Chem. 1871, 116.

²⁾ Phil. mag. 1877, 246.

³⁾ Devar verwendet für 50 g Picolin 250 g Permanganat.

⁴⁾ Wird die Menge des übermangansauren Kali auch vergrössert, so bleibt doch immer noch etwas Picolin unoxydirt. Alles, was man dadurch erreicht, ist eine Verkleinerung der Ausbeute an den Oxydationsprodukten und Vermehrung von Kohlen-, Oxal- und Salpetersäure und die spurweise Bildung von kohlen-saurem Ammon. Devar beobachtete auch, dass immer etwas Picolin unverändert bleibt.

Das Einleiten der Kohlensäure hat den Zweck, einer etwaigen Zersetzung der Säure durch das freie Aetzkali vorzubeugen.

Ist die Lösung (bei Anwendung von 200 g Picolin) auf circa 2 l eingeeengt, so wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt und weiter eingedampft. Das herausfallende schwefelsaure Kali wird entfernt, die Lauge durch Alkohol verdrängt und bis zur Syrupdicke eingedunstet.

Nach dem Erkalten erstarrt sie breiig. Das etwas feuchte Krystallmagma bringt man in einen Kolben und extrahirt es bis zur vollständigen Erschöpfung mit absolutem Alkohol.

Nach dem Abdestilliren und Vertreiben der letzten Mengen des Alkohols, erstarrt das Kalisalz zu einem aus feinen Nadeln und Blättchen bestehenden Krystallkuchen, welcher als Verunreinigung höchstens etwas kohlen-saures Kali enthält.

Diese letztere Ausscheidung wird zur Trennung der Säuren verwendet. Man löst zu diesem Zwecke die Rohkrystallisation in Wasser und trägt eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsauerm Kupfer, bei einer Temperatur von 70° ein. Die Flüssigkeit nimmt dadurch eine dem Kupferoxydammon ähnliche, blaue Farbe an.

Es fallen sofort schöne, metallglänzende, violett gefärbte Blättchen und Nadeln (*A*) heraus, die nach dem Erkalten abfiltrirt und gewaschen werden. Das Filtrat (*B*) wird etwas eingedampft, um so noch einen kleinen Rest der Verbindung *A* zu gewinnen, sodann wird es mit Essigsäure schwach angesäuert, nochmals mit etwas Kupferacetat versetzt und gekocht. Nun fällt ein blaugrünes, ziemlich schweres, undeutlich krystallinisches Kupfersalz (*C*) nieder, das man durch Filtration von der Lösung trennt und aus welcher nur noch kleine Mengen desselben Salzes durch Abdampfen gewonnen werden können.

Wird das Filtrat von *C* noch weiter concentrirt, so scheidet sich endlich ein schmieriges, dunkelgrünes Kupfersalz ab, welches nach dem Reinigen und Zersetzen eine ausserordentlich kleine Menge einer flüchtigen Fettsäure (wahrscheinlich Valeriansäure) liefert.

In dem von der Extraction mit Alkohol zurückbleibenden schwefelsauren Kali können Spuren von Salpetersäure und Oxalsäure nachgewiesen werden.

Um die Säure des Kupfersalzes *A* rein zu gewinnen, krystallisirt man die schwerlösliche Verbindung aus Wasser zwei- bis dreimal um, durch welche Operation noch ein kleiner Theil des mitgefallenen Salzes *C* entfernt wird.

Endlich wird die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze zersetzt. Das Schwefelkupfer scheidet sich hierbei in so feiner Vertheilung ab, dass es durch Filtration nicht getrennt werden kann, ein Uebelstand, dem man dadurch begegnet, dass man in die Flüssigkeit, nachdem alles Salz zersetzt ist, Thierkohle einträgt und

kocht. Aus dem Filtrate erhält man nach dem Eindampfen die Säure in fast farblosen, feinen Nadeln, die nur aus Alkohol oder Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen rein zu sein.

Ich will diese Säure fortan mit dem Namen

Picolinsäure

bezeichnen.

Dieselbe stellt ein Aggregat von weissen, feinen, anscheinend prismatischen Nadeln dar, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

In Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Säure fast unlöslich. Einer wässerigen Lösung kann die Säure durch Aether nicht entzogen werden.

Die Picolinsäure schmilzt beim Erhitzen, sublimirt dann in schönen, stark glänzenden Nadeln¹⁾ und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134.5—136° C. Die Picolinsäure ist geruchlos, hat einen faden, sauren, hinterher etwas bitteren Geschmack. Sie ist stickstoffhaltig und hat kein Krystallwasser.

Eine wässrige Lösung derselben wird weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig gefällt. Salpetersaures Silber fällt sowohl die Säure als auch eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung derselben schleimig weiss.

Wird die Lösung der Säure oder die eines Salzes mit essigsaurem Kupfer versetzt, so fallen, wenn dieselbe nicht allzu verdünnt war, aus der Flüssigkeit prächtige, violblaue, metallisch glänzende Nadeln und Blättchen heraus. Diese Reaction kann zur Erkennung dieser Säuren verwendet werden. Durch Eisenvitriol werden Picolinsäurelösungen äusserst schwach gelb gefärbt.

Für die Analyse wurde die Säure unter der Luftpumpe getrocknet. Ich erhielt folgende Werthe:

	I	II	III	IV
C	58.40	58.02	—	—
H	4.20	4.24	—	—
N	—	—	11.74	11.65.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_6H_5NO_2$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	58.53	58.21
H	4.06	4.22
N	11.38	11.69.

¹⁾ Theilweise verflüchtigt sich die Picolinsäure schon unter 100°.

Die angegebene Formel der Picolinsäure habe ich durch eine Reihe von Salzen controlirt. Die Analysen derselben zeigen, dass die Säure einbasisch ist.

Das Kalisalz ist eine in kleinen Schuppen und Nadeln krystallisierende Verbindung, die äusserst zerfliesslich ist und sich darum nicht besonders zur Analyse eignet. Die Lösung des Salzes schäumt beim Schütteln ähnlich wie Seifenlösung.

Von gleichem Aussehen ist auch das Natronsalz.

Das Ammonsalz wird erhalten durch Absättigen einer Säurelösung mit Ammoniak. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen, farblosen Krystalltafeln heraus, die starken Glasglanz besitzen.

Hr. Professor Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieser Verbindung auszuführen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

Fig. 2.

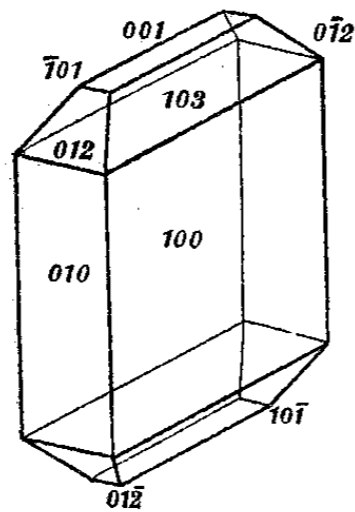
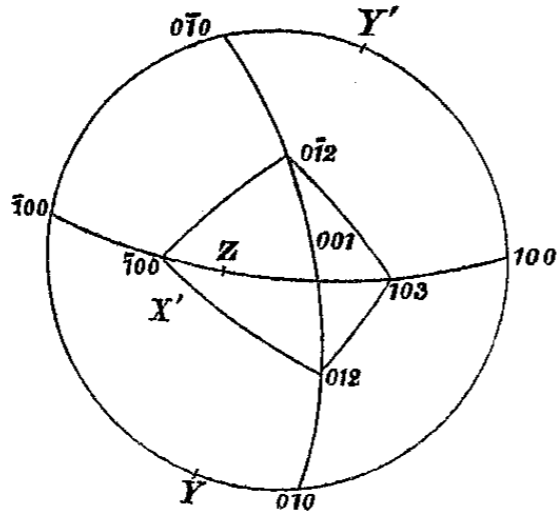


Fig. 3.



Krystallsystem: Triklinisch.

$$a : b : c = 0.9556 : 1 : 0.9870$$

$$X . Y = 99^{\circ} 2'; \quad YZ = 90^{\circ} 25';$$

$$ZX = 108^{\circ} 57'.$$

Beobachtete Flächen: 100 . 010
012 . 012 . 103.

Theilbarkeit vollkommen parallel
100.

	Beob.	Ber.
010 . 100 =	80° 33'	*
010 . 012 =	62 25	*
012 . 103 =	27 12	*
012 . 100 =	68 54	*
100 . 103 =	54 23	*
010 . 103 =	85 2	84° 45'
101 . 103 =	69 52	69 14
100 . 101 =	123 50	123 37
010 . 012 =	113 3	112 59
012 . 012 =		50 34
103 . 012 =		32 26
012 . 101 =		53 0
101 . 012 =	60 30	60 16
010 . 001 =	87 34	87 11

Es ist krystallwasserfrei und muss für die Analyse unter der Luftpumpe getrocknet werden, weil es sich schon unter 100° teilweise verflüchtigt.

Die analytischen Bestimmungen ergaben:

	I	II	$C_6H_4(NH_4)NO_2$
C	51.24	—	51.43
H	5.84	—	5.71
N	—	19.92	20.00

Calciumsalz. Wird durch Eintragen von kohlensaurem Kalk in eine siedende, verdünnte Lösung der Säure hergestellt, ist die Flüssigkeit neutral geworden, so filtrirt man vom Ueberschuss des Carbonats und dampft die Salzlösung zur Krystallisation ab. Es wird in Form von feinen, weissen, schwach seidenglänzenden, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten. Die Verbindung ist, einmal krystallisiert, ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 160° entweicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt es sich, schmilzt und verbreitet den Geruch nach Pyridin. Dasselbe Salz kann auch durch Umsetzung einer Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium erhalten werden.

Nach letzterer Methode dargestellt, scheidet sich dasselbe in grossen, anscheinend prismatischen Krystallen aus, welche aber einen andern Wassergehalt zu besitzen scheinen. Trennt man die Krystalle von der Lauge, so verwittern sie in wenigen Augenblicken, konnten daher weder zu einer Wasserbestimmung noch zur Messung verwendet werden.

Die Analysen des bei 160° getrockneten Salzes gaben in 100 Theilen:

	I	II	III	$C_6H_4CaNO_2$
C	—	—	50.60	50.70
H	—	—	3.00	2.81
ca	14.27	14.28	—	14.08

Ferner gaben in 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_4CaNO_2 + \frac{2}{3}H_2O$
H_2O	8.28	7.60	7.76

Barytsalz. Wurde auf dieselbe Art dargestellt wie das Kalksalz. Es ist viel schwerer löslich als dieses und fällt in Form mikroskopischer, sandiger, harter Krystallprismen aus der Lösung beim Abdampfen heraus.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 160° vollständig entweicht.

Die Analyse ergab in:

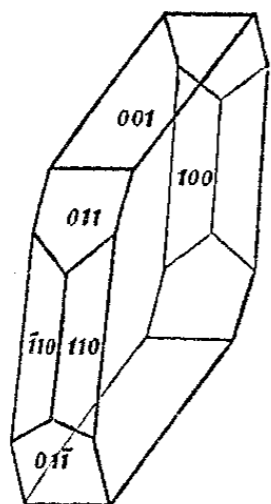
	I	II	III	$C_6H_4BaNO_2$
C	—	37.62	—	37.79
H	—	2.33	—	2.09
Ba	35.88	—	36.00	35.95

Die Wasserbestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_4BaNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	4.12	4.26	4.51

Magnesiumsalz. Wird durch Absättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurer Magnesia erhalten und krystallisirt beim Abdampfen in Form von schön glänzenden, harten Prismen heraus, welche manchmal eine beträchtliche Grösse erreichen.

Fig. 4.



Die Messung dieser Verbindung verdanke ich, sowie die übrigen der Abhandlung noch beigegebenen krystallographischen Daten der Freundlichkeit des Hrn. Professor Ditscheiner.

Krystallsystem: Schiefprismatisch.

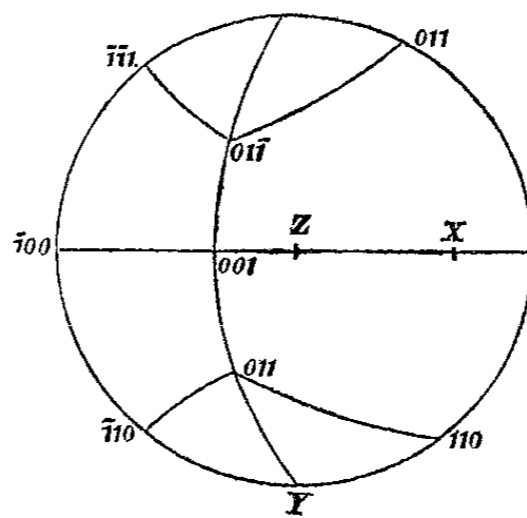
$$a : b : c = 1.13680 : 1 : 0.85900$$

$$XZ = 73^{\circ}52'$$

Beobachtete Flächen: 001 . 100 . 011 . 110.

	Beobachtet	Berechnet
001 . 100 =	106° 8'	*
110 . 110 =	83 0	*
110 . 001 =	40 30	*
011 . 110 =	—	69° 46'
011 . 100 =	—	51 11
011 . 110 =	—	77 48
011 . 100 =	102 14	102 12.

Fig. 5.



Das Salz enthält Krystallwasser und wurde für die Analyse bei 140° getrocknet.

Die Bestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I.	II.	C ₆ H ₄ mgNO ₂
C	53.48	—	53.73
H	3.18	—	2.98
Mg	—	9.04	8.95.

Die Wasserbestimmungen lieferten in 100 Theilen:

	I.	II.	C ₆ H ₄ mgNO ₂ + H ₂ O
H ₂ O	12.10	12.07	11.84.

Das Cadmiumsalz stellt ein Aggregat von weissen, kleinen, glänzenden Krystalltäfelchen dar, welches durch Absättigen und Eindampfen einer mit kohlensaurem Cadmium neutralisirten Lösung erhalten wird. Es besitzt einen zuckerartigen Geschmack.

Die Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	I.	II.	C ₆ H ₄ cdNO ₂
C	39.78	—	39.89
H	2.50	—	2.24
Cd	—	31.44	31.40.

Kupfersalz. Diese prächtige Verbindung erhält man entweder durch Absättigen einer kochend heissen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Kupfer, oder durch Umsetzung eines picolinsauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von essigsurem Kupfer.

Beim Erkalten der Lösung fällt diese schwer lösliche Substanz in der Form von kleinen, lichtblauvioletten, metallisch glänzenden Nadeln heraus. Ganz besonders schön kann das Salz erhalten werden, wenn man eine nahezu bei Kochhitze gesättigte Lösung langsam erkalten lässt, die Nadeln erreichen dann eine beträchtliche Grösse.

Das Salz ist wasserfrei und gab bei 110° getrocknet der Analyse unterworfen folgende Zahlen in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_4CuNO_2$
C	—	46.36	46.84
H	—	2.55	2.60
Cu	20.61	20.68	20.62.

Die Picolinsäure verbindet sich auch mit starken Mineralsäuren, ebenso auch mit Gold- und Platinchlorid, wie dies ja auch bei anderen stickstoffhaltigen Säuren vorkommt.

Von Verbindungen mit Säuren habe ich die mit Salzsäure näher untersucht.

Salzsaure Picolinsäure. Sie kann leicht in grossen, schönen, farblosen, stark glänzenden Kry-stallen erhalten werden, wenn man eine Lösung der Picolinsäure in con-centrirter (1:1) Salzsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure verdampfen lässt. In der Regel hat sich nach zwei bis drei Tagen die Verbindung abgeschieden. Die Krystalle sind in der Flüssigkeit vollkommen durchsichtig und stark glänzend, werden aber in kurzer Zeit, wenn man sie aus der Lauge herausnimmt, opak.

Die Messung ergab:

Prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0.8993 : 0.5635.$$

Theilb. 010 sehr vollkommen.

Beob. Flächen: 010 . 101 . 110.

	Beobachtet	Berechnet
$101 : \bar{1}01 =$	$58^{\circ} 47'$	*
$101 : 10\bar{1} =$	$121 \quad 23$	$121^{\circ} 13'$
$101 : 110 =$	$70 \quad 50$	*
$110 : \bar{1}10 =$	$83 \quad 56$	$84 \quad 4$
$110 : 010 =$	$41 \quad 58$	$42 \quad 2.$

Fig. 6.

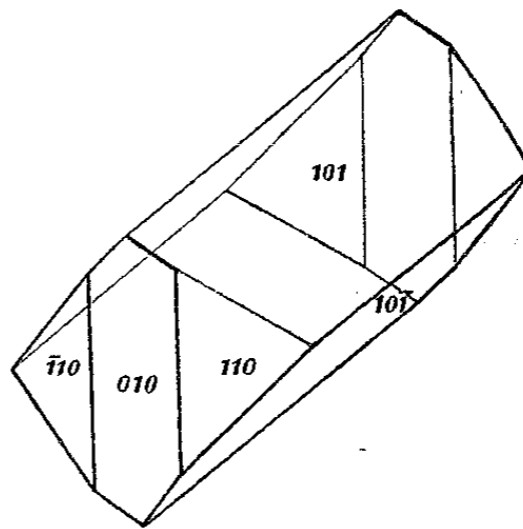
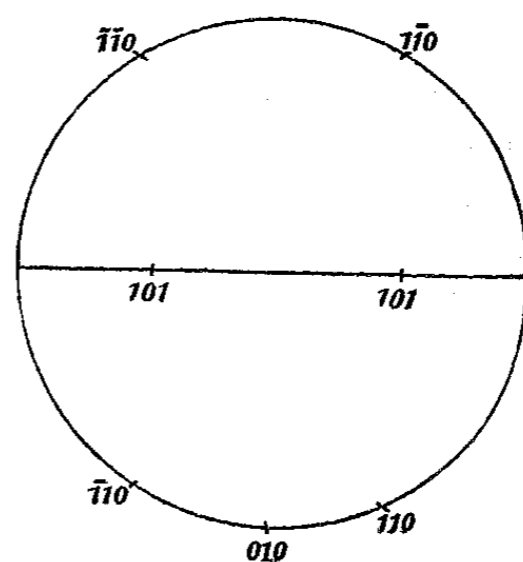


Fig. 7.



Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Substanz gab in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_6H_5NO_2+HCl$
C	45.02	—	—	45.14
H	3.89	—	—	3.77
Cl	—	21.86	22.08	22.25.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Diese prächtig krystallisirte Doppelverbindung wird erhalten, wenn man eine mässige concentrirte Lösung der Picolinsäure in Salzsäure mit Platinchlorid vermischt und langsam verdunsten lässt. Nach ein bis zwei Tagen haben sich grosse, schön glänzende, orangerothe Krystalle gebildet¹⁾.

Fig. 8.

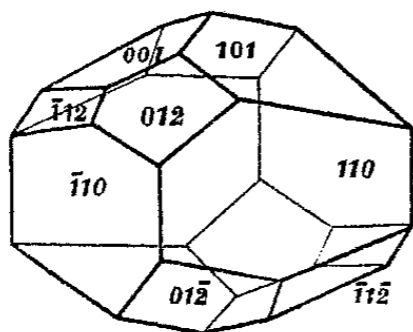
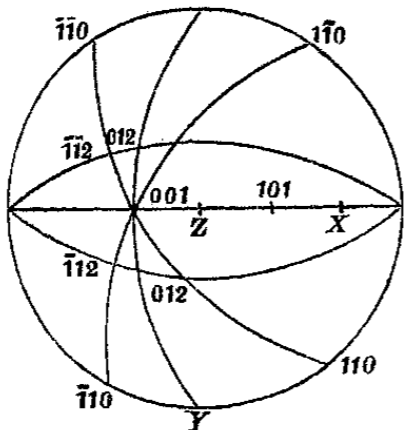


Fig. 9.



Die Messung gab:

Krystallsystem: Schiefprismatisch.

Beobachtete Flächen:

$110 \cdot 001 \cdot 101 \cdot 012 \cdot 112$.

$a : b : c = 1.4468 : 1 : 2.0408$;

$ac = 72^\circ 43'$.

	Beobachtet	Berechnet
$001 \cdot 101 =$	$65^\circ 10'$	*
$110 \cdot 110 =$	$71 \quad 48$	*
$001 \cdot 110 =$	$100 \quad 2$	*
$001 \cdot 110 =$	$79 \quad 52$	$79^\circ 58'$
$001 \cdot 012 =$	$44 \quad 30$	$44 \quad 15$
$012 \cdot 012 =$	—	$88 \quad 30$
$012 \cdot 012 =$	—	$91 \quad 30$
$012 \cdot 110 =$	$64 \quad 10$	$63 \quad 52$
$012 \cdot 101 =$	$72 \quad 40$	$72 \quad 29$
$012 \cdot 110 =$	$46 \quad 4$	$46 \quad 27$
$110 \cdot 101 =$	$65 \quad 20$	$65 \quad 33$
$112 \cdot 012 =$	$23 \quad 50$	$23 \quad 44$
$001 \cdot 112 =$	$44 \quad 50$	$44 \quad 33$

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt	29.87	—	29.98
Cl	—	32.22	32.35.

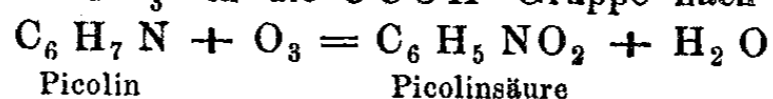
Die Krystallwasserbestimmung erwies für die lufttrockene Verbindung ein Molekül H_2O :

	$C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O	5.38
	5.18.

Das specifische Gewicht der Platindoppelverbindung wurde bei $21.8^\circ C$. zu 2.0672 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

¹⁾ Werden die Krystalle nochmals umkrystallisirt, so können sie nur mehr in Blättchen und nicht in der beschriebenen Form erhalten werden.

Nach den angeführten analytischen Daten ist die Picolinsäure un-
streitig nach der Formel $C_6H_5NO_2$ zusammengesetzt und könnte
demgemäss als Pyridincarbonsäure betrachtet werden. Ferner
würde sie aus dem Picolin $C_5H_5N-CH_3$ durch die regelrechte
Umwandlung der CH_3 - in die $COOH$ -Gruppe nach der Gleichung



entstanden sein können.

Für die Auffassung als Pyridincarbonsäure spricht denn auch in
der That die

trockene Destillation des Kalksalzes

mit überschüssigem Aetzkalk, wobei eine flüchtige Base, welche den
Geruch des Pyridins besitzt, gebildet wird.

Um die Eigenschaften u. s. w. dieser Basen zu constatiren, habe
ich 30 g des Salzes mit circa der vierfachen Menge Aetzkalk gemischt
und das Gemisch in Partien von je 30 g aus schwer schmelzbaren
Röhren, die mit einem Kühler in Verbindung waren, destillirt

Das braungelb gefärbte Destillat wurde nach dem Uebertreiben
mit Wasserdämpfen mit Kali behandelt, um die gelösten Basen ab-
zuscheiden. Sie wurden getrocknet und rectificirt. Ungefähr $\frac{2}{3}$ des
öliges Produktes destillirte zwischen $115-116^\circ$ über, hierauf stieg
das Thermometer rasch auf 165° und bei circa 185° ging der letzte
Theil des Oeles über. Die Partie von $115-116^\circ$ war vollkommen
farblos, hatte den penetranten Geruch des Pyridins (Siedepunkt 115.5°)
und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche die Identität des-
selben mit Pyridin ausser Zweifel stellte.

		C_5H_5N
C	75.81	75.94
H	6.49	6.32.

Ausserdem habe ich die salzsaure Platindoppelverbindung der
Base dargestellt; dieselbe lieferte Zahlen, welche auch mit jenen der
Platinverbindung des Pyridins vollkommen übereinstimmen.

	I.	II.	$C_5H_5N + HCl + ptCl_2$
Pt	34.36	—	34.60
Cl	—	37.40	37.34.

Die zwischen $165-185^\circ$ übergehende Portion stellt ein sich bald
dunkelfärbendes, dickliches, in Wasser fast unlösliches Oel dar, wel-
ches bei der Analyse dieselben Procentgehalte wie das Pyridin gab.

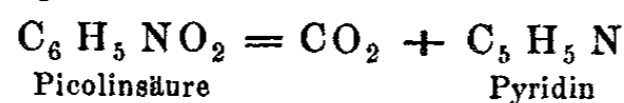
Es bildeten sich nach längerem Stehen in demselben Krystalle,
welche gesammelt und gereinigt wurden.

Eigenschaften und Schmelzpunkt derselben stimmen mit An-
derson's Dipyridin ¹⁾ ($C_{10}H_{10}N_2$) überein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 270.

Trotzdem bei der Destillation des Kalksalzes der Picolinsäure der Röhreninhalt von abgeschiedener Kohle schwarzgrau gefärbt erscheint, ist die Ausbeute an basischen Produkten eine gute zu nennen. Ich erhielt aus 30 g Salz circa 13.8 g vollkommen entwässertes Rohdestillat.

Der hauptsächlichste Verlauf der Reaction lässt sich daher wohl durch die Gleichung



ausdrücken.

Nach dieser Gleichung sollte man aus 30 g picolinsaurem Kalk 16.69 g Pyridin erhalten. Dass bei der verhältnissmässig hohen Temperatur, bei welcher sich der Zerfall der Säure abspielt, Condensation einer kleinen Menge Pyridin stattfindet und Dipyridin gebildet wird, hat wohl nichts Auffallendes an sich.

Noch glatter spaltet sich die Picolinsäure bei der

Einwirkung von Aetzkali.

Wird Picolinsäure mit concentrirtem, alkoholischen Aetzkali in einem verschliessbaren Rohre auf 240° durch mehrere Stunden erhitzt, so ist die Säure vollkommen zersetzt. Die Zersetzungsprodukte hierbei sind Pyridin und Kohlensäure. Ersteres hat sich ölig abgeschieden und braucht nur nach der früher angegebenen Weise gereinigt zu werden, um bei der Analyse Zahlen zu liefern, welche dasselbe als Pyridin verificiren.

		C ₅ H ₅ N
C	75.78	75.94
H	6.37	6.32.

Die Ausbeute bei dieser Zersetzung beträgt nahezu die theoretische Menge.

Einwirkung von Wasserstoff.

Erwärmt man eine Lösung des Natronsalzes der Picolinsäure mit Natriumamalgam, so färbt sich die anfänglich farblose Lösung lichtgelb, später dunkelgelb, es tritt eine starke Ammoniakentwicklung ein. Wird die Flüssigkeit unter steter Erneuerung des verdampften Wassers und Ersatz des verbrauchten Amalgams so lange im Sieden erhalten, bis kein Ammoniak mehr gebildet wird (in welchem Stadium auch die Flüssigkeit wieder entfärbt ist), so kann man aus der Lösung eine neue, stickstofffreie Säure gewinnen. Die Darstellung dieser Säure ist, da dieselbe sich einer Lösung weder durch Aether noch durch ein anderes Extractionsmittel entziehen lässt, ziemlich umständlich, man verfährt am Besten auf folgende Art.

Die vom Quecksilber und überschüssigem Amalgam getrennte Lösung wird unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht und nach dem Erkalten mit dem Gase gesättigt, dadurch fällt der grösste Theil des Natrons als doppeltkohlensaures Salz heraus. Man trennt dieses von der schwachgefärbten Lösung, in welcher durch Alkohol der Rest desselben gefällt wird. Die alkoholische Lösung des Natronsalzes der neuen Säure wird nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst, mit Essigsäure genau neutralisirt und hierauf mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Es entsteht ein weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der nach dem vollkommenen Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das Filtrat von Schwefelblei dampft man zur Consistenz eines dicken Syrups ein. Derselbe ist, da die Säure etwas luftempfindlich ist, lichtbraun gefärbt und krystallisirt selbst bei wochenlangem Stehen nicht.

Die Säure kann aber krystallisirt erhalten werden, wenn man den zu einer zähen Masse eingetrockneten Syrup mit Aether auskocht, in welchem sie in nicht unerheblichen Quantitäten löslich ist. Der von dem Ungelöstgebliebenen filtrirte Aether wird durch Schütteln mit etwas Thierkohle entfärbt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein dünner, fast farbloser Syrup, der nach 6—7 Tagen unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Nach diesem Verfahren gewonnen, stellt die Säure ein Aggregat von kleinen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln dar, die ausserordentlich zerfliesslich sind.

Am Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf und verbreitet einen Geruch, der an verbranntes Papier erinnert, unter Rücklassung einer glänzenden Kohle. Die Säure besitzt einen angenehm stark sauren Geschmack; löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem oder warmem Alkohol. Aether nimmt von ihr in der Kochhitze ziemlich viel auf.

Die wässrige Lösung der Säure oder des Ammonsalzes wird nur durch Bleiessig gefällt. Letzteres giebt auch mit Silbernitrat einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag, der sich schon bei gelindem Erwärmen von ausgeschiedenem Silber schwärzt.

Sie reducirt eine Trommer'sche Kupferlösung. Ihre Salze sind leider amorph. Ihr Schmelzpunkt konnte der grossen Zerfliesslichkeit halber nur annähernd bestimmt werden, er liegt bei 85° C.

Für die Analyse wurde die Säure im Wasserstoffstrom bei 125° C. so lange getrocknet, bis sie nichts an Gewicht verlor. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
C	56.31	56.14	56.32
H	6.29	6.42	6.34.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_6H_8O_3$ berechnen, welche folgende Zusammensetzung erfordert:

	$C_6H_8O_3$	Gefunden im Mittel
C	56.25	56.29
H	6.25	6.35.

Von Salzen habe ich nur das Kalk-, Baryt-, Cadmiumsalz untersucht. Die anderen Salze sind so hygroskopisch, dass sie für die Analyse nicht brauchbar sind.

Das Calciumsalz erhält man durch Absättigung der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Vom Ueberschusse desselben filtrirt, etwas eingedampft, endlich mit absolutem Alkohol gefällt, stellt die Verbindung ein weisses, kreydiges, amorphes Pulver dar, welches, bei 110^0 getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	I.	II.	$C_6H_7CaO_3$
C	48.62	—	48.98
H	4.88	—	4.76
Ca	—	13.21	13.60.

Bariumsalz. Dasselbe wurde wie das eben beschriebene Salz dargestellt, hat auch das gleiche Ansehen wie jenes. Eine Barytbestimmung ergab in 100 Theilen:

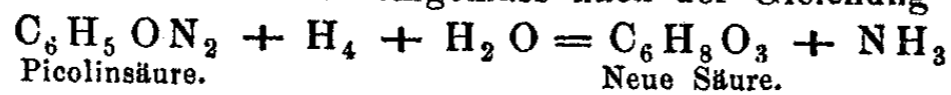
		$C_6H_7BaO_3$
Ba	35.24	35.03.

Cadmiumsalz. Darstellung und äusseres Aussehen ist wie das der vorigen Verbindung.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	I.	II.	$C_6H_7CdO_3$
C	39.01	—	39.34
H	4.00	—	3.82
Cd	—	30.74	30.60.

Die Picolinsäure kann demgemäss nach der Gleichung



in die beschriebene, stickstofffreie Säure unter Bildung von Ammoniak umgewandelt worden sein.

In der That verläuft diese Zersetzung nach der gegebenen Gleichung, denn ich habe die Menge des entweichenden Ammoniaks durch Auffangen in verdünnter Salzsäure und Eindampfen mit Platinchlorid bestimmt und erhielt bei Anwendung von 11.7815 g Picolinsäure, 9.2124 g Platin entsprechend

	Gefunden	Berechnet für 11.7815 g Säure
NH_3	1.5876	1.6283.

Diese Säure unterscheidet sich von der Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$ ¹⁾, nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffs. Sie kann vielleicht als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 110, 129.

Oxysorbinsäure betrachtet werden. Die grosse Menge Säure, die ich besitze, wird ermöglichen, ihre Constitution aufzuklären.

Das eingangs erwähnte Kupfersalz C¹⁾ wird gleichfalls mit Schwefelwasserstoff zerlegt und liefert nach dem Eindampfen eine gut krystallisirende Säure, die nach dem Entfärben und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten wird.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich, jedoch weniger leicht als Picolinsäure.

Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt, der bei 228° C. liegt, durch den krystallographischen Vergleich des Kalksalzes und der Platindoppelverbindung, so wie auch durch ihre Eigenschaften mit der von mir dargestellten und vor kurzem von Laiblin untersuchten

Nicotinsäure

identificirt.

Den Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säuren habe ich bei 228 — 229°²⁾ gefunden.

Die Nicotinsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln heraus. Verdünnte aber scheiden die Säuren in weissen, kugligen Krystallaggregaten ab, deren äusseres Aussehen lebhaft an Oxycbenzoësäure erinnert.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab

	I.	II.	III.	IV.	C ₆ H ₅ NO ₂
C	58.28	58.77	—	—	58.53
H	4.10	3.98	—	—	4.06
N	—	—	11.85	10.97	11.38.

Das Kalksalz lieferte folgende Werthe:

	I.	II.	C ₆ H ₄ CaNO ₂
Ca	14.15	13.89	14.08.

Die Wasserbestimmung ergab:

		C ₆ H ₄ CaNO ₂ + 5H ₂ O
H ₂ O	23.41	24.06.

¹⁾ Das Kupfersalz C ist meist von Spuren des Kupfersalzes der Picolinsäure begleitet, die durch Auskochen mit Wasser nicht zu beseitigen sind. Es scheint, dass die Kupfersalze der beiden Säuren unter Umständen eine Doppelverbindung zu geben im Stande sind. Zerlegt man dann dieses Salz durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt aus der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit beim Eindampfen die viel schwerer lösliche Nicotinsäure heraus, während die Picolinsäure in Lösung bleibt. Durch nochmaliges Verwandeln jeder der Ausscheidungen ins Kupfersalz können die beiden Säuren vollkommen getrennt werden.

²⁾ Der Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Nicotinsäure wird meist (fast um 30 — 40°) zu niedrig gefunden, eine Beobachtung, die schon Laiblin gemacht hat.

Bei der Analyse des Platindoppelsalzes wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	$C_6H_5NO_2 + HCl + ptCl_2$
Pt	29.64	—	29.98
Cl	—	32.41	32.35.

Die Messung ergab:

	Gefunden für Nicotinsäure aus Nicotin
001.100 = 106° 10'	106° 5'
111.001 = 71 15	71 20
110.001 = 81 45	81 30
110.111 = 27 35	27 10.

Das spezifische Gewicht wurde zu 2.1297 bei 21.8° C. gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Ich habe vor einigen Jahren die Nicotinsäure¹⁾ erhalten und ihr auf Grund meiner Analysen die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ zugesprochen, inzwischen hat Laiblin²⁾ durch seine Untersuchung über Nicotin und Nicotinsäure gezeigt, dass diese Säure die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ besitzt, welche nur im Stickstoffgehalt erheblich differirt. Eine erneute Untersuchung, um den Grund dieser Differenzen aufzuklären, die ich an einem noch erübrigten Reste meiner Nicotinsäure (aus Nicotin) durchgeführt habe, hat ergeben, dass meine Säure von einem stickstoffreicheren, sauerstoffärmeren Körper (der auch bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse aus dem Picolin gewonnen werden kann) begleitet war, von welchem ich dieselbe nicht zu trennen vermochte. Ich werde in Bälde über denselben berichten. Ich habe, um für die Verschiedenheiten der Nicotinsäure und der Picolinsäure noch mehr Anhaltspunkte zu finden, nach einer Reihe von Salzen gesucht, die in messbare Formen gebracht werden können, leider aber ist das Ammon- und Magnesiumsalz der Nicotinsäure nicht in schön ausgebildeten Individuen zu erhalten, während wieder das Kalksalz der Picolinsäure in grösseren Krystallen nicht zu bekommen ist, nur die salzsaure Verbindung und das Platindoppelsalz der Nicotinsäure waren zu einem Vergleiche noch verwendbar.

Salzsäureverbindung. Dieselbe wurde wie die der Picolinsäure dargestellt. Sie unterscheidet sich schon im Ansehen von dieser. Während die Krystalle der salzsauren Picolinsäure rasch trüb und undurchsichtig werden, sind die der salzsauren Nicotinsäure äusserst beständig. Sie sind auch krystallwasserfrei. Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Verbindung ergab in 100 Th:

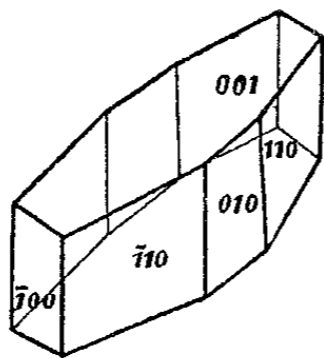
	I.	II.	$C_6H_5NO_2 + HCl$
Cl	22.11	21.98	22.26.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 328.

²⁾ Diese Berichte X, 2136.

Die Messung lieferte:

Fig. 10.



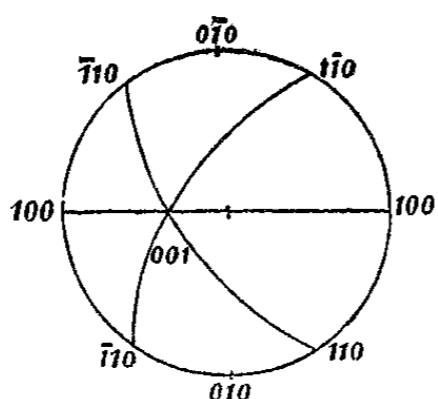
Krystallsystem: Schiefprismatisch.

$a : b = 1.0619 : 1$ $ac = 80^\circ 37'$

Beobachtete Flächen: 001 . 100 . 010 . 110.

Theilbarkeit 010 sehr vollkommen.

Fig. 11.



	Beobachtet	Berechnet
$100 . 001 =$	$99^\circ 23'$	*
$\bar{1}00 . 001 =$	$80 \quad 38$	$80^\circ 37'$
$100 . 110 =$	$46 \quad 15$	$46 \quad 20$
$110 . 001 =$	$96 \quad 28$	*
$110 . \bar{1}\bar{1}0 =$	—	$92 \quad 40$
$110 . \bar{1}10 =$	$87 \quad 10$	$87 \quad 20$
$010 . 110 =$	$43 \quad 35$	$43 \quad 40$
$\bar{1}\bar{1}0 . 001 =$	$83 \quad 20$	$83 \quad 32$

Die Nicotinsäure giebt, wie ich dies früher schon nachgewiesen habe, bei der trockenen Destillation des Kalksalzes Pyridin, auch bei ihr erfolgt die Spaltung glatter durch Aetzkali im Rohr.

Endlich wird durch die Einwirkung von Natriumamalgam auch eine stickstofffreie Säure gebildet, die, wie ich glaube, mit jener, welche ich aus Picolinsäure dargestellt habe, identisch sein kann. Die Bildung dieser Säure habe ich schon gelegentlich meiner Untersuchung über das Nicotin beobachtet, allein die damals mir zur Verfügung stehende Quantität war nicht hinreichend, um sie vollkommen rein darzustellen. Ich beabsichtige, durch eine im Gange befindliche Untersuchung die Verhältnisse derselben aufzuklären.

Nebenstehende Zusammenstellung möge die Unterschiede der Picolinsäure und Nicotinsäure besonders hervorheben.

Was die Ausbeute an den beiden Säuren betrifft, so erhielt ich bei sehr sorgfältiger Durchführung der Oxydation und Darstellung circa 36 pCt. Picolinsäure und 44 pCt. Nicotinsäure vom angewandten Picolin oder 60.5 pCt. der theoretischen Menge. Rechnet man dazu die wieder gewonnenen 18 pCt. Basis und die geringe Quantität Fettsäure, die sich jedesmal bildet, so ergibt sich ein Gesamtverlust von circa 20 pCt., der durch vollständige Oxydation erklärt werden muss, wie das schon früher angeführte Auftreten von Kohlensäure beweist.

	Picolinsäure	Nicotinsäure
Krystallform	Glänzende, feine, krystallwasserfreie Nadeln.	Matte, krystallwasserfreie Nadeln.
Schmelzpunkt	134.6 — 136 °	228 °
Verhalten gegen	Wasser	In kaltem u. warmem Wasser leicht löslich.
	essigsäures Blei	Wird nicht gefällt.
	ammonikalisches Blei	Keine Fällung.
	essigs. Kupfer	Scheidet aus der Lösung der Säure oder eines Salzes nach kurzer Zeit violette, metallglänzende Blättchen und Nadeln ab, die in Wasser beim Kochen löslich sind.
	salpeters. Silber	Fällt dieselbe schleimigweiss.
Krystallform d. Ammonsalzes	Triklin. $a : b : c = 0.9556 : 1 : 0.987$. Krystallisiren immer in grossen, schönen Tafeln.	Nur in kleinen, matten Nadeln zu erhalten, die nicht messbar sind.
Krystallform d. Kalksalzes	Kleine, glänzende, nicht messbare Nadeln, oder in prismenartigen, grösseren Krystallen, die sehr schnell trüb werden.	Schiefprismatisch.
Krystallform d. Magnesiumsalzes	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.1368 : 1 : 0.859$.	Nur in nicht messbaren, prismatischen Nadeln.
Krystallform d. salzsäuren Verbindung	Prismatisch. $a : b : c = 1 : 0.8993 : 0.5635$. Die Krystalle werden in wenigen Minuten trübe, wenn sie aus der Lauge genommen werden.	Schiefprismatisch. $a : b = 1.0619 : 1$. Die Krystalle verändern sich gar nicht.
Krystallf. d. Platindoppelverbindung	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.4468 : 1 : 2.0404$.	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.6233 : 1 : 1.8251$.
Spec. Gew. d. Platindoppelverbindung	2.0672.	2.1297.

Nach dem bis nun Mitgetheilten ist die Entstehung zweier isomeren Säuren aus dem Picolin dargethan worden, und es war diese Beobachtung, unter der Annahme der eingangs mitgetheilten Formel und der Einheitlichkeit der Ausgangssubstanz schwer erklärlich. Unter der Voraussetzung aber, dass die bisher als Picolin bezeichnete Base ein Gemisch von zwei Isomeren sei, wird sie verständlich und die nachfolgenden Versuche haben diese letztere als richtig erwiesen.

Die beiden Picoline sind allerdings selbst durch unzähliges Fractioniren nicht vollkommen zu trennen, da die Siedepunkte zu nahe liegen.

Fractionirt man, wie ich anfangs erwähnt habe, die Partie, welche ich zur Darstellung meiner Säuren verwendet habe, wiederholt, so findet man, dass ein grosser Theil bei 133.9 dann wenig bis 138.5 und endlich wieder ein grosser Antheil bei 139.2 übergeht. Fractionirt man die so erhaltenen Partien wieder, so bleiben die bei den genannten Temperaturen übergelassenen Mengen ziemlich constant, sind jedoch trotz der auf Picolin stimmenden Analyse noch keineswegs einheitliche Körper.

Eine vollständige Trennung gelingt nur durch die Platindoppelsalze.

Das des α -Picolins (wie ich es nennen will) ist schwerer löslich als jenes des β -Picolins. Man behält daher letzteres in Lösung, wenn man eine nicht allzu verdünnte, saure Lösung des salzsauren Picolins mit Platinchlorid versetzt und krystallisiren lässt. Es fällt ein in Blättchen krystallisirendes Salz (a) heraus, welches von den Mutterlauge (b), die nur wenig von diesem mehr enthalten, getrennt wird. Die Mutterlauge liefert nach dem theilweisen Verjagen des Lösungsmittels eine in anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung (c), die schon im äusseren Ansehen von a verschieden ist.

Die Ausscheidung a wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und liefert nach der Abscheidung des Platins und dem Zersetzen mit Kali eine Base, die getrocknet und rectificirt einen Siedepunkt von 133.9 (uncorr.) hat.

Das so erhaltene α -Picolin ist optisch inactiv und liefert bei der Oxydation nur Picolinsäure.

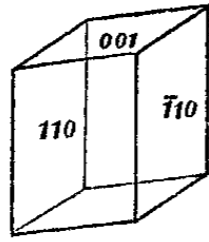
Die Analyse gab folgende Zahlen:

		C_6H_7N
C	77.36	77.42
H	7.60	7.52.

Die salzsaure Platindoppelverbindung kann sowohl mit als auch ohne Krystallwasser erhalten werden. Erstere scheidet sich aus einer mässig concentrirten, etwas angesäuerten Lösung dieser Substanz in grossen, wenig glänzenden, gelben, prismenförmigen Tafeln aus, die bei öfterem Umkrystallisiren zwar wieder vom gleicher Zusammensetzung erhalten werden, aber einen andern Habitus besitzen.

Die Messung ergab: Krystallsystem: Schiefprismatisch.

Fig. 12.



$a : b = 1.0548 : 1$, $ac = 102^{\circ}6'$
Beobachtete Flächen: 001, 110.

	Beob.	Ber.
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 91^{\circ}46'$		*
$110 : 001 = 81\ 35$		*
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 88\ 36$		$88^{\circ}14'$
$\bar{1}\bar{1}0 : 001 = 98\ 45$		$98\ 25$

Flächen schlecht spiegelnd, Winkelwerthe in Folge dessen nicht sehr genau.

Die Verbindung gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Werthe:

	I	II	$C_6H_7N + HCl + ptCl_2$
Pt	32.62	—	32.98
Cl	—	35.31	35.59.

Die Wasserbestimmungen ergaben:

	I	II	$C_6H_7N + HCl + ptCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	2.93	2.90	2.88.

Wird die Lösung des Platindoppelsalzes sehr stark mit Salzsäure versetzt, so wird die Verbindung in krystallwasserfreien, grossen, stark glänzenden, morgenrothen Prismen erhalten, welche bei der Messung folgende Werthe ergaben:

Fig. 13.

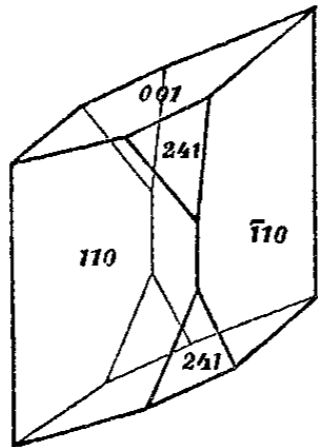
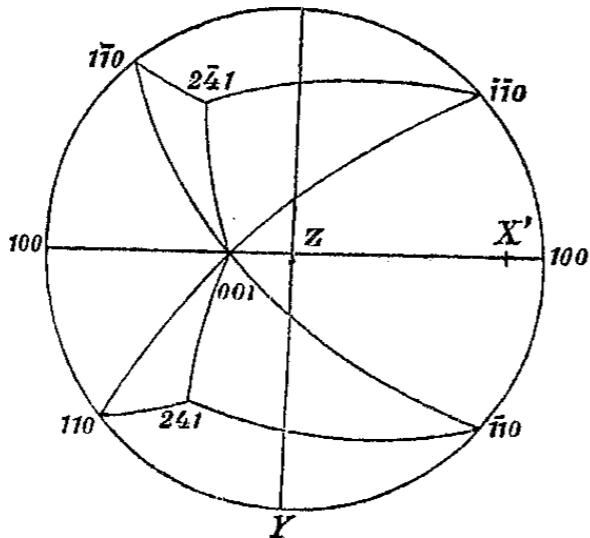


Fig. 14.



Krystallsystem: Schiefprismatisch.

$a : b : c = 0.9185 : 1 : 0.9279$

$ac = 116^{\circ}10'$.

Beobachtete Flächen: 110 . 001
. 241.

	Beob.	Ber.
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 82^{\circ}40$		*
$110 : 001 = 70\ 40$		*
$241 : 001 = 63\ 30$		*
$241 : \bar{2}\bar{4}\bar{1} = —$		$103^{\circ}38'$
$110 : 241 = 18\ 10$		$18\ 18$
$\bar{1}\bar{1}0 : 241 = 84\ 23$		$86\ 16.$

Die Flächen 241 sind stark gekrümmt, so dass die gemessenen Winkelwerthe für dieselben ungenau sind. Es folgt auch daraus die verhältnissmässig grosse Differenz der Winkel $\bar{1}\bar{1}0 : 241$ zwischen Beobachtung und Rechnung.

Die Analyse dieser wasserfreien Verbindung ergab:

	I	II	$C_6H_7N+HCl+ptCl_2$
Pt	32.77	—	32.98
Cl	—	35.44	35.59.

Die mit *c* bezeichnete Platinverbindung wurde ebenfalls durch Krystallisation gereinigt und gab nach Abscheidung des Platins und Zerlegung der salzsauren Verbindung mit Kali eine Base, die getrocknet und rectificirt einen Siedepunkt von 140.1° C. besass und bei der Oxydation nur Nicotinsäure liefert. Ich nenne sie, um sie von der vorher beschriebenen zu unterscheiden, „ β -Picolin“.

Das β -Picolin ist schwach linksdrehend (bei einer Länge des Rohres von 200 m um 1 Grad) und ist in Wasser schwieriger löslich als das α -Picolin. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		C_9H_7N
C	77.31	77.42
H	7.68	7.52.

Die Platindoppelverbindung stellt eine wie doppelt chromsaures Kali gefärbte Verbindung dar, die in stark glänzenden, grossen, prismatischen Krystallkörnern beim langsamen Verdunsten einer nicht allzu concentrirten Lösung derselben erhalten wird. Beim raschen Auskristallisiren concentrirter Lösungen wird sie in Nadeln erhalten.

Die Messung dieser Krystallwasser enthaltenden Verbindung ergab:
Krystallsystem: Prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0.9560 : 0.6226.$$

Beobachtete Flächen: 111. 110. 010.

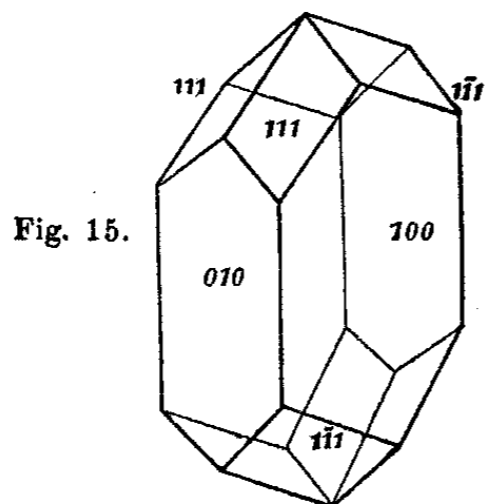
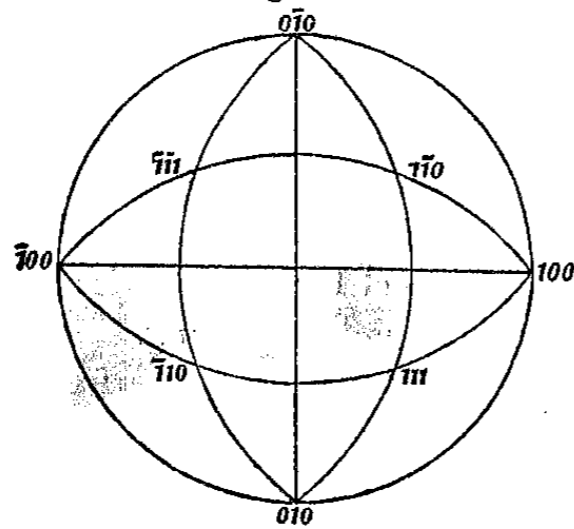


Fig. 15.

	Beob.	Ber.
$111 : \bar{1}\bar{1}1 = 60^{\circ} 0'$		*
$111 : \bar{1}11 = 55 50$		*
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 86 10$		$86^{\circ} 28'$
$111 : 100 = 61 55$		62 5
$111 : 010 = 60 0$		60 0
$111 : 11\bar{1} = 94 30$		94 32

Fig. 16.



Die bei 110° C. getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

	I.	II.	$C_6H_7N+HCl+ptCl_2$
Pt	32.32	—	32.98
Cl	—	35.66	35.59.

Die Wasserbestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_7N + HCl + ptCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	2.83	2.81	2.88.

Die Menge des mir zur Verfügung stehenden Platins erlaubte leider nicht grosse Quantitäten der beiden Picoline rein darzustellen, um alle Unterschiede zu constatiren; auch hier müsste eine spätere Untersuchung anknüpfen und diese Beobachtungen vervollständigen.

Baeyer ¹⁾ hat durch trockene Destillation des Acroleinammoniaks das Picolin synthetisch dargestellt und Groth ²⁾ hat die salzsaure Platinverbindung desselben gemessen. Da diese den gleichen Wassergehalt wie die des α - und β -Picolins besitzt, so sind die krystallographischen Angaben Groth's mit den Messungen Ditscheiner's vergleichbar.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Verschiedenheit der drei Platinverbindungen, welche sich wohl auch auf die den Salzen zu Grunde liegenden Basen übertragen dürfte

$C_6H_7N + HCl + ptCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$	
α -Picolin.	β -Picolin.
Schiefprismatisch	Prismatisch
$a:b = 1.0548:1$ $ac = 102^\circ 6'$	$a:b:c = 1:0.9560:0.6226$
$110:\bar{1}\bar{1}0 = 91^\circ 46'$	$\bar{1}\bar{1}1:\bar{1}\bar{1}1 = 60^\circ 0'$
$110:001 = 81 \quad 35$	$111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 55 \quad 50$
$110:\bar{1}\bar{1}0 = 88 \quad 36$	$111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 86 \quad 10$
$\bar{1}\bar{1}0:001 = 98 \quad 45$	$111:100 = 61 \quad 55$
	$111:010 = 60 \quad 0$
	$111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 94 \quad 30$

Picolin aus Acroleinammoniak.

Schiefprismatisch
$a:b:c = 0.9089:1:0.6641$, $ac = 81^\circ 7'$
$p:p = 96^\circ 10'$
$p:c = 96 \quad 36$
$c:o = 132 \quad 17$
$p:o = 131 \quad 7$

Es kann daher Baeyer's aus Acroleinammoniak gewonnene Base vielleicht als das dritte, nach Koerner's Auffassungsweise mögliche γ -Picolin betrachtet werden.

Die mitgetheilten Thatsachen reichen noch nicht aus, um endgültige theoretische Erklärungen namentlich der Isomeren, die offenbar in der relativen Stellung der CH_3 -, resp. $COOH$ -Gruppe zum Stickstoff ihren Grund haben, zu geben. Erst wenn die Constitution der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 286.

aus Picolin- und Nicotinsäure hervorgehenden stickstofffreien Säuren vollständig erkannt sein wird, dürften sich sichere Anhaltspunkte für die Erledigung dieser Frage gewinnen lassen.

Jedenfalls aber sind die Resultate meiner Untersuchung der Koerner'schen Constitutionsformel des Pyridins nicht entgegen und sie würde noch einen viel grösseren Grad von Wahrscheinlichkeit erlangen, wenn es gelänge, noch die dritte mögliche Pyridincarbon-säure aufzufinden.

Schliesslich theile ich noch mit, dass auch aus dem Lutidin mehrere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$ gewonnen werden können, welche ebenfalls ihren Stickstoff bei der Behandlung mit Natriumamalgam verlieren, deren weitere Bearbeitung ich mir, sowie die der Säuren $C_6H_5NO_2$ vorbehalte.

Wien, Universitätslaboratorium d. Prof. v. Barth, October 1879.

Correspondenzen.

506. A. Pinner Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie Bd. 19 veröffentlicht Frl. Nadina Sieber eine Reihe von Versuchen „über die antiseptische Wirkung der Säuren“ (S. 433), welche feststellen sollten, wie viel Säure zur Verhinderung der Fäulniss in einer für die Entwicklung von Fermentorganismen günstigen Nährlösung nothwendig sei. Es wurde gefunden, dass ein Gehalt von 0.5 pCt. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure die Fäulniss vollkommen zu verhindern im Stande sei, von Buttersäure war ungefähr ein Gehalt von 1 pCt., etwas mehr noch von Milchsäure nöthig, um denselben Effect zu erzielen. Bei Borsäure ist selbst ein Gehalt von 4 pCt. noch nicht im Stande, die Fäulniss gänzlich aufzuheben, endlich besitzt Phenol schon in halbprocentiger Lösung ausgesprochen antiseptische Eigenschaften. Dagegen stellten sich in solchen sauren Lösungen (bei Schwefelsäure in 0.5-, bei Phosphorsäure in 1.0- und bei Milchsäure in 4.0-procentiger Lösung) noch Schimmelvegetationen ein.

V. Bovet, „über die antiseptischen Eigenschaften des Pyrogallols“ (S. 445) hat nachgewiesen, dass 1) das Pyrogallol in 1—1½-procentiger Lösung die Zersetzung thierischer Gewebe verhindert; 2) in 2—2½-procentiger Lösung einer in Zersetzung sich befindenden, stark riechenden und mit Bacterien erfüllten Substanz den Geruch benimmt und die Bacterien in kurzer Zeit tödtet; 3) in zweiprocentiger Lösung

die weingeistige Gährung und ebenso die Schimmelbildung zu verhindern vermag.

R. Kade, „*über die Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl*“ (S. 461). Leitet man Chlor über mit etwas Jod zusammengeschmolzenes und wieder erstarrtes Dibenzyl, so zerfließt letzteres und es entsteht, wenn die Reaction rechtzeitig unterbrochen wird, Dichlordibenzyl, $C_{14}H_{12}Cl_2$, das in glänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen krystallisirt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren lässt und bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure liefert. Wird dagegen das mit Jod versetzte Dibenzyl gepulvert, so entsteht beim Darüberleiten von Chlor Toluylen, $C_{14}H_{12}$, desgleichen erhält man Toluylen beim Einleiten von Chlor in Dibenzyl dampf. Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Dibenzyl wird das zunächst entstehende Toluylen gechlort und man erhält Dichlortoluylen in bei 170° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. Endlich wurde auch durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf Dibenzyl Toluylen erhalten.

Hr. E. v. Meyer, „*Notiz über Kyanäthin*“ (S. 484) hat gefunden, dass beim Erhitzen des Kyanäthins, welches nach seinen Versuchen gegenüber Jodäthyl und Acetylchlorid wie eine tertiäre Base sich verhält, mit mässig verdünnter Schwefelsäure auf $180-200^{\circ}$ unter Abspaltung von Ammoniak und Eintritt der Elemente des Wassers eine schön krystallisirende, sauerstoffhaltige Base von der Zusammensetzung $C_9H_{14}N_2O$ entsteht, welche einsäurig ist und schön krystallisirende Salze liefert.

Hr. H. Kolbe, „*über die Zusammensetzung und Basicität der Unterschwefelsäure*“ (S. 485) hat vergeblich versucht, saure Salze der Unterschwefelsäure darzustellen und betrachtet daher dieselbe als einbasische Säure von der Zusammensetzung HSO_3 , nicht $H_2S_2O_6$.

Im Archiv der Pharmacie Bd. 11 beschreibt Hr. E. Reichardt „*die Verbreitung der Pilze als Gahrungserreger*“ (S. 155) einige interessante Fälle der Verbreitung von Pilzen durch die Luft.

Von Hrn. v. Wasowick befindet sich daselbst (S. 193) eine ausführliche Untersuchung der Knollen von *Aconitum heterophyllum* Wall. Es wurde in der Wurzel gefunden ein weiches Fett, eine der gewöhnlichen Gerbsäure verwandte Säure, Aconitsäure, Rohrzucker, Schleim, Pectinkörper u. s. w., endlich ein schon von Broughton beobachtetes Alkaloid Atesine, dessen Zusammensetzung $C_{46}H_{74}N_2O_4$ ist. Es ist ein weisses, amorphes Pulver, färbt sich am Licht allmählig gelblich bis gelbbraun und wird harzig, ist sehr wenig in Wasser, etwas mehr in verdünntem Weingeist, leicht in absolutem Weingeist, in Aether, Benzol u. s. w. löslich. Seine Lösung schmeckt rein bitter ohne scharfen und brennenden Nachgeschmack. Seine mit Wasser stark verdünnte Lösung opalisirt und schäumt stark beim Schüteln.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt anfangs eine schwach violette, dann röthliche, schliesslich dunkelrothe Färbung, die nach einer Stunde schmutzig braun wird. Schwefelsäure und Kaliumbichromat erzeugen eine grüne Färbung mit rothvioletter Zone.

Das Nitrat, Sulfat und Acetat sind leicht in Wasser löslich und krystallisiren nicht, dagegen bilden die Halogenwasserstoffsäuren schön krystallisirende Salze und das Jodhydrat, perlmutterglänzende Schuppen, besitzt die Zusammensetzung $C_{46}H_{74}N_2O_4 \cdot HJ$.

Hr. O. Ficinus „Darstellung chemisch reiner Weinsäure“ (S. 310) schlägt vor, zur Reinigung der Weinsäure statt des Kalk- oder Bleisalzes zunächst das schwer lösliche Zinksalz darzustellen und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Der rohe Weinstein wird demnach mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und 1) der entstandene, weinsäure Kalk durch Digestion mit Chlorzink in das Zinksalz übergeführt, 2) die Lösung von neutralem weinsäurem Kali mit Chlorzink gefällt. Die so gewonnenen Zinksalze werden nach sorgfältigem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Ferner ist daselbst (S. 344) eine von Fürbringer benutzte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn beschrieben, welche, eine Modification des Ludwig'schen Verfahrens, darin besteht, dass man ein Stückchen einer als Cementplätt bezeichnete und in dünnen, schmalen Streifen zum Ausputz der Weihnachtsbäume in den Handel kommenden, von Fürbringer mit dem Namen Messingwolle belegten Waare, (welche nach einer Analyse von Vulpus aus 99.5 pCt. Kupfer und 0.5 pCt. nur an der äussersten Oberfläche haftendem Zink besteht), wenige Minuten in den Harn legt, wobei alles Quecksilber auf die Messingwolle sich niederschlägt, die Metallstreifen dann mit Wasser, Weingeist und Aether abwäscht, in eine fingerlange, auf der einen Seite zur offenen Capillare ausgezogene Röhre bringt, die Röhre auf der anderen Seite ebenfalls zur Capillare auszieht und an ihrem weit gebliebenen Theil bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Das in den Capillaren destillirende und dort sich absetzende Quecksilber wird dadurch erkannt, dass man sehr kleine Jodstückchen in die Capillaren bringt, durch schwaches Erwärmen verdampft und so rothes Quecksilberjodid erzeugt. Man kann auf diese Weise noch $\frac{1}{10}$ mg Quecksilber in 300 ccm Harn erkennen.

Hr. M. Dunin „über die Verryken'sche Zerstörungsmethode bei toxicologischen chemischen Untersuchungen auf Metallgifte“ (S. 348), empfiehlt auf eigene Beobachtungen gestützt diese Methode, welche darin besteht, die organische Substanz (5—10 g) nach dem Trocknen durch einen langsamen Sauerstoffstrom zu verbrennen, als die einfachste zur qualitativen und quantitativen Bestimmung anorganischer Gifte.

Hr. E. Buri hat das sogenannte Japanwachs untersucht (S. 403) und gefunden, dass dasselbe nicht, wie angegeben ist, lediglich aus palmitinsäurem Glycerin besteht, sondern dass zwar der wesentlichste Bestandtheil des Waxes Palmitinsäure ist, dass jedoch ausserdem eine weit höher als Stearinsäure schmelzende Säure, und in kleiner Menge eine ölige Säure, die beide nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnten, darin enthalten seien.

Die HH. Dragendorff und Stahre haben die Samen von *Paeonia peregrina* und anderen Paeoniaarten eingehend untersucht und darin ausser einem sehr leicht zersetzlichen Alkaloid, welches sich nicht fassen liess, folgende Stoffe aufgefunden, 1) eine Harzsäure und ein indifferentes Harz, welches sie als Anhydrid der Harzsäure betrachten und denen sie die Zusammensetzung $C_{48}H_{70}O_7$, beziehungsweise $C_{24}H_{34}O_3$ zuschreiben; 2) eine amorphe, in Aether und Weingeist leicht lösliche und in ihrer Lösung prachtvoll blau fluorescirende Substanz, die in schwach alkalisch reagirendem Wasser an der Luft sich allmählig mit rother Farbe löst und durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure intensiv grün wird, Paeoniofluorescin, $C_{12}H_{10}O_2 + H_2O$ und endlich in halbreifen Samen eine beim Verdünnen des Zellsaftes mit Wasser sich abscheidende Substanz Paeoniokrystallin, $C_{24}H_{34}O_7$.

Hr. E. Jahns „über das ätherische Oel von *Origanum hirtum*“ hat daselbst (Bd. 12, S. 7) die verschiedenen unter dem Namen Ol. Orig. cret. in den Handel kommenden ätherischen Oele auf ihre chemischen Bestandtheile untersucht und ausser Terpenen (Sdp. 172—176°) als Hauptbestandtheil (50—80 pCt.) Carvacrol aufgefunden. Neben demselben ist in geringer Menge ein anderes, mit Eisenchlorid violette Farbenreaction gebendes Phenol und eine flüchtige Säure enthalten. Das Carvacrol wurde eingehender studirt, die Sulfosäure dargestellt, deren Bariumsalz mit $5H_2O$, deren Kaliumsalz mit $1H_2O$, deren Silbersalz mit $2H_2O$ und deren Magnesiumsalz mit $12H_2O$ krystallisirend gefunden wurde. Es wurde ferner mittelst Phosphorpentachlorid Chlorcymol und Carvacrolphosphat dargestellt u. s. w.

Hr. Dragendorff macht daselbst (S. 47) auf die grosse Menge Mannit, welche bei der Milchsäuregährung des Zuckers entsteht, aufmerksam.

Hr. E. Reichardt theilt die Untersuchung eines Ueberzuges mit, der sich an der inneren Wandung einer 300 Jahre hindurch in Gebrauch gewesenen bleiernen Wasserleitungsröhre angesetzt hatte. Dieser Ueberzug war gelblich weiss und nur selten 0.5 mm dick und enthielt als Hauptbestandtheile 74 pCt. PbO , 8.5 Phosphorsäure, 1.25 Chlor, ausserdem andere Metalloxyde und 1.1 Kohlensäure. Hr. Reichardt knüpft daran eine Reihe älterer Untersuchungen über die Auflöslichkeit des Bleis in reinem und in gewöhnlichem Wasser und gelangt

zu dem Resultat, dass Bleiröhren unter allen Umständen zu verwerfen seien als Material bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen, die nicht ununterbrochen mit Wasser gefüllt sind.

Hr. K. F. Mandelin hat die „Citrate des Chinins“ (S. 129), deren Zusammensetzung sowohl wie deren Wassergehalt verschieden angegeben werden, einer erneuten Untersuchung unterzogen und gefunden, dass sich drei Salze darstellen lassen. 1) 3 Mol. Chinin auf 2 Mol. Citronensäure, 2) 1 Mol. Chinin auf 1 Mol. Säure, 3) 2 Mol. Chinin auf 1 Mol. Säure. Ein säurereicheres Salz liess sich nicht erhalten. Diese Salze verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure, ohne ihr Aussehen zu verändern. Nur von dem letzten Salze wurde der Wassergehalt in lufttrockenem Zustande bestimmt und gleich $5.5 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden. Die Löslichkeit in kaltem und in heissem Wasser ist bei allen drei Salzen ungefähr die gleiche. 100 Th. Wasser lösen von Salz 1) bei 17° 0.1133 Th., bei 100° 2.39 Th., von Salz 2) 0.1566 Th. bez. 2.60 Th., von Salz 3) 0.1093 bez. 2.25 Th.

Hr. H. Gutzeit „Beiträge zur Pflanzenchemie“ (S. A.) hat die unreifen Früchte von *Heracleum giganteum hort.* einer nochmaligen Untersuchung unterzogen und darin freien Methyl- und Aethylalkohol nachgewiesen. Die Früchte wurden mit Aether extrahirt, so dass die Alkohole nicht etwa durch Zersetzung der in den Früchten enthaltenen zusammengesetzten Aether herrühren konnten. Ferner wurde darin Buttersäureäthyläther aufgefunden und ausser den Hexyl- und Octyläthern ein bei $66-71^\circ$ schmelzendes Paraffin C_nH_{2n} und eine bei $184-185^\circ$ schmelzende Substanz „Heraclin“, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, welche sternförmig gruppirte, seidenglänzende Nadeln bildet, am Licht sich allmählig gelb färbt und leicht in Chloroform, schwer in Weingeist und Aether sich löst.

507. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für praktische Chemie, Bd. 20, theilt Hr. P. Claesson eine ausführliche Untersuchung „über die Aetherschwefelsäuren der mehrsaurigen Alkohole und der Kohlenhydrate“ (S. 1 ff.) mit. Er liess Chlorsulfonsäure, SO_3HCl , auf die mehrwerthigen Alkohole einwirken, indem er die Alkohole ganz allmählig unter Abkühlen in die Säure brachte, und gelangte so zu den der Säurigkeit des betreffenden Alkohols entsprechenden Aetherschwefelsäuren. Die wässrigen Lösungen der gesättigten Aetherschwefelsäuren werden anfangs rasch, dann langsamer in Schwefelsäure und Aethersäuren niederen Grades, beim Erwärmen in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt. Die

Salze dieser Säuren sind entweder amorph und leicht löslich oder krystallinisch und dann schwer oder nicht löslich.

Glycoldischwefelsäure ist eine dickliche Flüssigkeit, unlöslich in Aether, erst bei 160° sich zersetzend. Das Bariumsalz, $C_2H_4(SO_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in haarfeinen Nadeln. Das Kaliumsalz bildet silberglänzende, krystallinische Massen und ist wasserfrei. Die anderen Salze krystallisiren nicht.

Glycerintrischwefelsäure, $C_3H_5(SO_4H)_3$, ist eine schneeähnliche Krystallmasse, die mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und theilweiser Zersetzung sich löst. Ihre Salze sind sämmtlich amorph. Lässt man die in Wasser gelöste Säure (durch Zusatz von Schnee zur Säure erhalten) einen Tag stehen, so hat sie sich schon zu Glycerindischwefelsäure zersetzt.

Erythrittetraschwefelsäure ist auch eine Krystallmasse. Das Kaliumsalz, $C_4H_6(SO_4)_4K_4 + 4H_2O$, bildet sechsseitige Tafeln, die in warmem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Das Bariumsalz, $C_4H_6(SO_4)_4Ba_2 + 4H_2O$, durch Doppelzersetzung aus dem Kaliumsalz erhalten, bildet deutliche, in Wasser und Säuren unlösliche Prismen. Das Kaliumsalz setzt sich mit Chlorbarium sehr langsam, mit anderen Metallsalzen gar nicht um.

Mannithexaschwefelsäure konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Neutralisirt man die Lösung der Säure in Wasser mit Bariumcarbonat und setzt zum Filtrat absoluten Weingeist, so wird das Bariumsalz als Oel gefällt, das von selbst krystallinisch und dann absolut unlöslich in Wasser und Säuren wird und die Zusammensetzung $C_6H_8(SO_4)_6Ba_3 + 5H_2O$ hat. Bei 100° zersetzt es sich unter Schwärzung. Die anderen Salze sind amorph und sehr leicht löslich. Die freie Säure und ihre Salze drehen das polarisirte Licht nach rechts. Lässt man die freie Säure 48 Stunden in wässriger Lösung stehen, so geht sie in Mannittetraschwefelsäure über, wie aus der Analyse des durch Weingeist als Oel niederfallenden, vollkommen amorphen Bariumsalzes hervorging. Bei längerem Stehen der Lösung schreitet die Zersetzung weiter vor.

Dulcit löst sich in Chlorsulfonsäure, indem es zunächst in Dulcitan übergeht, und es entsteht Dulcitanpentaschwefelsäure, die selbst nicht rein dargestellt werden konnte und deren Bariumsalz, $C_6H_7(SO_4)_5Ba\frac{1}{2} + 3H_2O$, ein hygroskopisches, amorphes Pulver ist.

Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose lösen sich in Chlorsulfonsäure und liefern eine und dieselbe krystallisirende Verbindung Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$, welche die Polarisationsebene stark nach rechts dreht ($[\alpha]_D = +73^{\circ}$), an der Luft zerfließt, durch Wasser sehr leicht zersetzt wird und chlorfreie Salze liefert. Nach eintägigem Stehen in

wässriger Lösung geht sie in Dextrotrischwefelsäure über, deren Bariumsalz analysirt wurde.

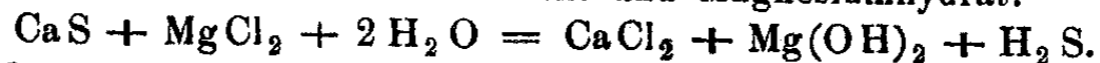
Inulin wirkt heftig auf Chlorsulfonsäure ein und scheint eine ähnliche Levuloseschwefelsäure zu bilden, welche jedoch zu leicht zersetzbar war, um in reinem Zustande dargestellt werden zu können.

Rohrzucker wird beim Auflösen in Chlorsulfonsäure zunächst in Dextrose und Levulose gespalten, Milchzucker liefert hierbei eine mit der Dextrochloridtetraschwefelsäure identische, krystallisirende Verbindung, während die zugleich entstehende Galactosechwefelsäure nicht krystallisirt.

Die HH. Nencki und Giacosa beschreiben (S. 34) eine Anzahl von Experimenten, um das Vorhandensein von Bacterienkeimen in den Organen lebender Thiere im Normalzustande nachzuweisen.

Hr. Tornøe giebt in einer zweiten Abhandlung (S. 44) die Resultate seiner Untersuchung des Meerwassers, welche er als Mitglied der norwegischen Nordpolexpedition ausgeführt hat. Er hat diesmal die Menge der Kohlensäure bestimmt und gefunden, dass die Quantität der neutral gebundenen Kohlensäure zwischen 51.4 und 55.4 mg pro Liter, die der sauer gebundenen zwischen 39.7 und 47.9 mg schwankt, ohne dass eine Gesetzmässigkeit in Bezug auf die geographische Breite oder die Tiefe des Wassers zu erkennen war.

Die HH. Stingl und Morawski veröffentlichen eine Anzahl von Versuchen (S. 76), welche für die von Schaffner und Helbig aufgefundene Methode der Gewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen eine wissenschaftliche Grundlage schaffen sollten. Diese Methode besteht darin, dass die frischen Sodarückstände bei höherer Temperatur mit einer Chlormagnesiumlösung zusammengebracht werden, wodurch Schwefelwasserstoff entsteht und Magnesiumhydrat:



Der Schwefelwasserstoff wird darauf mit schwefliger Säure und einer Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium in Wechselwirkung gebracht, wodurch Schwefel in flockiger, leicht absetzbarer Form gefällt wird. Stingl und Morawski haben nun gefunden, dass die Einwirkung von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium je nach der Concentration bei mehr oder minder erhöhter Temperatur erfolgt und zwar entsteht zunächst ein Schwefelmagnesium, welches nach ihrer Ansicht wahrscheinlich Mg_4S_5 ist und das sich bei erhöhter Temperatur mit Wasser stürmisch in H_2S und Mg(OH)_2 umsetzt. Ferner nehmen sie trotz der gegentheiligen Ansicht von Spring die Existenz der Pentathionsäure als sicher stehend an und geben an, dass diese Säure nicht durch Neutralsalze, aber durch die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden in der Kälte sofort zu Tetrathionsäure, in der Wärme zu Trithionsäure und Schwefel zersetzt werde, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff entstehen unterschwefligsaures

Salz und Schwefel. Wenn daher Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zusammentreffen, so entstehe Schwefel und Pentathionsäure und zwar wird um so mehr Schwefel ausgeschieden, je mehr Schwefelwasserstoff vorhanden und je verdünnter die Lösung der schwefligen Säure ist. Der Schwefel, welcher bei dieser Reaction entsteht, scheidet sich nur bei Gegenwart von Salzen in flockiger und leicht absetzbarer Form ab, und zwar braucht man zur völligen Abscheidung des Schwefels um so weniger Salzlösung, je grösser das specifische Gewicht derselben bei gleicher Concentration ist.

Hr. Jörgensen „Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen“ (S. 105) beschreibt jetzt die Darstellung und Eigenschaften der Purpureochromammoniakverbindungen. Man stellt das Chloropurpleochromchlorid aus dem Chromchlorür dar, indem man dasselbe in ammoniakalischer Salmiaklösung sich oxydiren lässt und durch Kochen mit Salzsäure fällt. Neben der Purpureoverbindung entsteht etwas Luteoverbindung. Das Chloropurpleochromchlorid $\text{Cr}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_3)_{10}$ bildet rothe, wasserfreie Octaëder, löst sich bei 16° in 454 Theilen Wasser, zersetzt sich in wässriger Lösung schnell am Licht unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und geht beim Kochen der neutralen Lösung zum Theil in Roseochromsalz über. In Ammoniak ist es mit mehr violetter Farbe löslich und zersetzt sich beim Kochen damit sehr langsam unter Abscheidung von Chromhydrat. In Säuren ist es unlöslich und zwar wird durch die verschiedenen Säuren das der Säure entsprechende Chloropurpleochromsalz gefällt. Auch durch Silbersalze werden nur 4 Cl aus dem Salz ausgeschieden, so dass die Chromsalze vollständig den gleich zusammengesetzten Chloropurpleochromkobaltsalzen entsprechen. Erst beim Kochen, wobei die Umsetzung in Roseochromsalz statthat, werden die beiden letzten Cl ausgefällt. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ferrocyanium, welche die Purpureochromsalze sofort zersetzen, wirken jedoch auf die Chromsalze nicht ein.

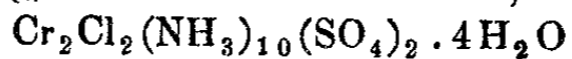
Das Platindoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 \cdot 2\text{PtCl}_4$, ist eine braune, krystallinische Fällung.

Die übrigen Salze, welche der allgemeinen Formel $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{R}_4$ (R = Säurerest) entsprechen, werden durch Einfiltriren der frisch in der Kälte bereiteten Lösung des Chloropurpleochromchlorids, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$, in die betreffende Säure als Niederschläge erhalten.

Das Bromid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Br}_4$, bildet carmoisinrothe Krystalle, das Siliciumfluorid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SiF}_6)_2$, dunkel rosafarbene, sehr schwer in Wasser lösliche, rhombische Tafeln. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{Hg}_3\text{Cl}_8)_2$, lange, sehr schwer lösliche, am Licht sich zersetzende Nadeln, das Quecksilberbromid-

doppelsalz, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Hg}_9\text{Br}_{26}$, feine Nadeln, das Quecksilberjodiddoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{HgJ}_3)_4$, feine, chamoisfarbene Nadeln.

Das Nitrat $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4$ ist ein carminrother, krystalnischer Niederschlag, in 71 Th. Wasser löslich, das Sulfat



bildet carminrothe, lange Prismen. Ausserdem sind noch dargestellt worden ein saures Sulfat, ein Chromat, Oxalat, ein Ferrocyanid, ein Dithionat und ein Pentasulfid $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{S}_{10}$ (durch gelbes Schwefelammonium und Fällern mit Weingeit bei Luftabschluss).

Das Produkt der Reduction des Oxalsäureäthers mittelst Natriumamalgam, welches von Löwig zuerst untersucht und als Desoxalsäureäther, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_8$, beschrieben worden ist, ist vor einigen Jahren von Brunner (Ber. 3.974 und 12.5) nochmals studirt und als $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_9$ zusammengesetzt angegeben worden. Hr. Klein hat wegen dieser Widersprüche dasselbe Produkt ebenfalls einer Untersuchung unterzogen und die Angaben von Löwig nach jeder Richtung bestätigt gefunden. Hr. Klein hat ausser den bereits bekannten Verbindungen noch die Monacetyl- und die Diacetyl-, die Monobenzoyl- und die Dibenzoylverbindung des Desoxalsäureäthers dargestellt. Sie sind sämmtlich dicke, nicht krystallisirende Syrupe.

Hr. Lewkowitsch „Darstellung von Nitrofettsäuren“ (S. 159) hat durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther, β -Jodpropionsäureäther und namentlich auf die β -Jodpropionsäure selbst die entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt. Die β -Nitropropionsäure bildet perlmutterglänzende, bei $66-67^\circ$ schmelzende Schüppchen, zersetzt sich bei 160° und wird durch Zinn und Salzsäure zu β -Alanin reducirt, der Nitropropionsäureäther siedet bei $161-165^\circ$.

Hr. Barisch „über die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure“ (S. 173) hat, um neues Material zur Aufklärung der Constitution der Fumarsäure und der Maleinsäure zu gewinnen, die Phenylderivate der beiden Säuren darzustellen gesucht. Nach der Methode von Glaser wurde Zimmtsäuredibromid mit weingeistiger Kalilauge in die beiden Monobromzimmtsäuren verwandelt. Bei dieser Reaction entsteht, wie Hr. Barisch constatirt hat, zugleich bei $218-219^\circ$ siedendes α -Monobromstyrol $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$. Es wurde ferner gefunden, dass bei der Zersetzung der beiden Bromzimmtsäuren mit concentrirter, weingeistiger Kalilauge nur die eine von Glaser beschriebene Phenylpropionsäure $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ resultirt. Bei der Aetherificirung der beiden Bromzimmtsäuren (in weingeistiger Lösung mittelst Salzsäure) zeigte sich, dass die bei 120° schmelzende Säure denselben Aether liefert wie die bei 130° schmelzende, dass die eine (nach Barisch α -Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$) in die zweite übergehe. Der Aether siedet unter geringer Zersetzung bei $290-292^\circ$ und liefert beim Verseifen die bei 130° schmelzende β -Säure. Aus dem Aether wurde dann mittelst

Cyankalium und Kochen des entstandenen Cyanids mit alkoholischer Kalilauge die Phenylfumarsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H(CO_2H)_2$ dargestellt, welche in kleinen bei 161° schmelzenden Warzen krystallisirt.

Hr. M. Breslauer „Ueber einige Derivate des Epichlorhydrins“ (S. 188) hat die Angaben von v. Gegerfeldt, dass bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin das Acetat desselben und Triacetin entsteht, zum Theil bestätigt gefunden. Wenn man bei Ausschluss jeder Feuchtigkeit Kaliumacetat und Epichlorhydrin zuerst bei $110-115^\circ$, schliesslich bei 150° auf einander wirken lässt, das Produkt mit Aether auszieht und die ätherische Lösung fractionirt, so erhält man eine bei $164-168^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Epihydrinacetats $C_3H_5O \cdot C_2H_3O_2$ besitzt, und eine zweite bei $258-261^\circ$ siedende Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung, also ein Polymeres des Acetats. Von der polymeren Verbindung entsteht um so mehr, je höher man erbitzt hat. Durch Verseifen des Acetats mit Natriumhydrat (bei Anwendung von Kali entsteht nur Glycerin) enthält man den bereits von Gegerfeldt beschriebenen Epihydrinalkohol (Glycid) als eine bei 160° siedende Flüssigkeit. Sowohl der Alkohol als sein Acetat reduciren ammoniakalische Silberlösung. Das Polyacetat giebt beim Verseifen eine bei $250-255^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche mit dem Diglycid identisch ist.

Hr. V. v. Richter „Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin“ (S. 193) hat gefunden, dass beim Erwärmen von Salpetersäure mit Epichlorhydrin Monochlormilchsäure gebildet wird, welche eine krystallinische, bei $77-78^\circ$ schmelzende Substanz ist.

508. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Um beim Chargiren der Pyritöfen das Entweichen von schwefeliger Säure durch die Oeffnungen der Aschenfalle zu vermeiden, bringt Charles Norrington in Plymouth nach seinem Engl. P. No. 4139, v. 17. October 1878 luftdicht schliessende Thüren an, welche sich in einem Gleitrahmen bewegen und derart mit einem Mechanismus verbunden sind, dass in der Zeit des Chargirens sämtliche Aschenfalle auf einmal geschlossen werden können.

James Cochran Stevenson in South-Shields. Apparat zur Fabrikation von Soda. (Engl. P. No. 4148, v. 18. October 1878.) Die Erfindung bezieht sich auf die Pfannen, in welchen die Sodalauge durch überschlägige Flamme verdampft wird. Im Boden der Pfanne befinden sich Oeffnungen, welche durch Pflöcke verschliessbar sind und mit Behältern in Verbindung stehen. Wenn die Oeffnung

frei ist, so füllt die Flüssigkeit auch diese Behälter. Im Maass, als das Sodasalz sich bei der Verdampfung nun ausscheidet, wird dasselbe in die Behälter gekrückt. Wenn einer von diesen voll ist, so wird die Oeffnung geschlossen und diejenige, die mit einem anderen communicirt, geöffnet. Je nach dem Gange der Verdampfung hält man begreiflich einen oder mehrere Behälter geöffnet. In der Zeichnung sind deren sechs unter einer Pfanne angegeben. Die Behälter sind mit doppeltem Boden und einem Hahn am untern Boden versehen, durch welchen die Mutterlauge ablaufen kann. Durch eine mittelst einer wasserdicht schliessenden Thür verschliessbare Oeffnung wird das Salz entfernt.

Edw. W. Parnell in Liverpool. Neuerungen in der Fabrication von Alkali. (Engl. P. No. 4188, v. 21. October 1878.) Das Verfahren bezweckt die Entfernung der Schwefelverbindungen aus der Rohlauge und besteht darin, dass diese mit metallischem Zink behandelt wird. Die Sulfide bilden damit Schwefelzink; in Folge der Wasserstoffentwicklung werden die Sulfite und Thiosulfate ebenfalls in Sulfide verwandelt, die ihrerseits den Schwefel an das Zink abgeben. Befindet sich in der gereinigten Lauge Zink gelöst, so wird dies durch Zusatz von ein wenig Rohlauge ausgefällt. Rascher von statten geht folgendes Verfahren. Es wird durch Lösen von Zink oder Zinkoxyd in kaustischem Alkali eine Zinklösung hergestellt, welche der Rohlauge zugesetzt wird. Hierdurch werden allerdings nur die Sulfide allein zersetzt. Das bei diesen Verfahren erhaltene Schwefelzink wird mit Zinksulfat versetzt und die Mischung calcinirt. Das dadurch erhaltene Zinkoxyd geht wieder in den Process zurück.

Frank Clarke Hills in Deptford richtet die Ammoniumsulfatfabrikation folgendermaassen ein. Drei Saturationsgefässe sind in verschiedenen Höhen angeordnet und durch Röhren mit einander verbunden. No. 1 und 3 sind mit Säure oder Ammoniumsulfat mit Säureüberschuss gefüllt, während No. 2 ammoniakalische Flüssigkeit enthält. Die Ammoniakdämpfe gelangen aus dem Destillationsapparat in den ersten und zweiten Saturator. Während dadurch der Inhalt des letzteren immer ammoniakalisch gehalten wird um Eisen und andere Metalle zu fällen, fliesst in jenen Schwefelsäure in continuirlichem Strome. Die Ammoniumsulfatlösung fliesst aus dem ersten nach einander in den zweiten und dritten Saturator. Der Inhalt des letztern wird durch Schwefelsäure immer schwach sauer gehalten. Aus diesem kommt die Lösung in Absetzbehälter und alsdann zur Eindampfung. (Engl. P. No. 3257, v. 17. August 1878.)

Jerome Narcisse Jouveau Dubreuil in Paris. Verfahren zur directen Gewinnung aller in dem Varek enthaltenen nutzbaren Salze, hauptsächlich des Jods und Broms. (D. P. No. 6896, v. 9. Januar 1879.) Die Varekpflanzen werden mittelst Zerfaserungs- oder

Schleifmaschinen, ähnlich den Holzschleifmaschinen, zerkleinert. Der dicke Brei wird in besondere, unter die Apparate aufgestellte Behälter gefüllt. Zur Klärung des Saftes wird Kalkmilch zugesetzt. Das Minimum des zur Verwendung kommenden Kalkes ist 4 pCt. Die Behälter sind mit passenden Röhren versehen. Das Gemenge wird während 12 Stunden sich selbst überlassen, dann wird es, um allen Saft zu gewinnen, in hydraulische Pressen gebracht, oder der Wirkung von Trockenapparaten ausgesetzt.

1000 kg Varekpflanzen liefern nach dieser Behandlung 800 l Saft und 200 kg noch feuchter Rückstände. Der Saft bleibt zunächst noch ruhig stehen, wird dann decantirt und weiter zur Jodgewinnung behandelt. Die nach dem Decantiren in dem Gefässe bleibenden Rückstände werden ausgewaschen, und das Waschwasser wird zum Löschen neuer Mengen Kalk verwendet.

Der Ertrag an Jod hängt von der Natur der Pflanzen ab. Die reichhaltigsten sind die vom Grunde herauf geholten, die aber hauptsächlich während der Hochfluth nur zu Schiff gesammelt werden können. Dieselben werden in Schuppen auf cementirten geneigten Böden gelagert, welche die abfließende Flüssigkeit aufzufangen gestatten. Diese Flüssigkeit enthält eine bedeutende Menge Jod und wird in Behälter geschüttet, um dort mit dem vorher gelöschten Kalk Kalkmilch zu bilden.

Da der grüne Tang im Winter nicht immer aus der See geholt werden kann, so muss man zu dieser Zeit denjenigen, welcher von den Stürmen an die Küste geworfen wird, sammeln. Sein Gehalt an Jod ist nicht so gross wie bei dem vorgenannten.

Die Fabrikationsrückstände enthalten eine gewisse Menge Kalk und bilden einen ausgezeichneten Dünger.

Bei diesem Verfahren fallen sowohl Abdampfung und Calcination, als auch die Einäscherung der Pflanzen weg. Dadurch wird jeder Verlust an Jod vermieden. (Die Maceration der Seealgen mit Kalk anstatt der Einäscherung ist bereits von Herland, *Monit. scientif.* 1876, S. 894, empfohlen worden.)

J. H. C. Behncke in Billwärder stellt Thonerde und kohlen-saure Alkalien aus Bauxit dar, in dem er dieses Mineral mit Natriumsulfat und Kohle unter Zusatz von Eisenoxyd erbitzt. Entweder werden alle vier Materialien mit einander gemischt, oder Sulfat und Kohle werden zunächst für sich gegläht. Der Zusatz von Eisenoxyd soll den Zersetzungsprocess wesentlich befördern wegen der Affinität des Eisens zum Schwefel. Das Glühprodukt wird ausgelaugt und das Alkalialuminat wie gewöhnlich mit Kohlensäure weiter behandelt. Das entstandene Schwefeleisen wird geröstet und das zurückbleibende Eisenoxyd wieder von neuem verwendet. (D. P. No. 7256, v. 1. April 1879.)

Paul Piccard in Lausanne. Verdampfung von Salzlösungen. (Engl. P. No. 3109, v. 6. August 1878.) Das Erhitzen und das Verdampfen der Lösung findet in zwei verschiedenen Gefässen statt. Während des Erhitzens durch eine Dampfschlange steht die Flüssigkeit unter künstlichem Druck. Dieselbe wird dann in das Verdampfgefäss gepresst, welches mit der äussern Luft communicirt. Durch die plötzliche Verdampfung scheidet sich rasch das Salz ab, welches dem Verdampfgefässe von Zeit zu Zeit entzogen wird. Die Lösung kann wiederholt dem Erhitzungskessel zurückgeschickt werden.

Jul. Wilh. Klinghammer in Braunschweig. Apparat zur Sättigung von Lösungen, welche schweflige Säure aufnehmen, mit diesem Gase unter sehr geringem Druck. (D. P. No. 6389, v. 20. December 1878.) Ein Gebläse schickt Luft durch einen horizontalen Ofen, in welchem Schwefel verbrannt wird. Die Gase kommen dann in die verticale Absorptionscolonne, deren einzelne Elemente so eingerichtet sind, dass sie eine vielfältige Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit gestatten, ohne dass ein erheblicher Druck stattfindet.

Jos. Tscherniak und H. Günzburg in Paris. Neuerungen an den Apparaten zur synthetischen Darstellung von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen. (D. P. No. 7079, v. 16. April 1879.) Zusatz zu D. P. No. 3199 (vgl. Bd. XII, S. 140.)

Das Rhodanammonium wird in einem emaillirten Kessel erzeugt, der durch eine auf dem Boden liegende Dampfschlangenröhre geheizt werden kann. Dieser Kessel steht durch 4 Röhren mit einem zweiten darüber befindlichen in Verbindung, welcher durch ein von kaltem Wasser durchflossenes Schlangenrohr kühl gehalten wird. Bei der Operation findet nun ein beständiges Destilliren und Zurückfliessen des Schwefelkohlenstoffs statt. Der früher zur Reduction des Eisenoxyds benutzte Cylinder ist jetzt durch einen Etagenofen ersetzt, auf dessen horizontalen Platten das Gemenge von Kiesabbränden und Kohle allmählig hinab und der heissesten Flamme entgegen geschoben wird. Das reducirte Eisen wird in einem Raum aufgefangen, von dem der Zutritt der Luft ausgeschlossen ist.

Edw. A. Parnell in Swansea bereitet Zinkoxyd durch Reduction von Ziinksulfat mittelst kohlehaltiger Stoffe, wobei bis zur dunkeln Rothglut in Retorten erhitzt wird. Als Reductionsmittel dienen auch Generatorgase oder Kohlenwasserstoffdämpfe. (Engl. P. No. 3237, v. 16. August 1878.)

Cl. Ad. Maugin-Lesur in Paris belegt Spiegelscheiben in der Weise, dass er erst eine Silberschicht erzeugt, diese mit einer Cyankalium-Cyanquecksilberlösung übergiesst, und darauf wieder Zinkstaub bringt. (D. P. No. 7498, v. 16. April 1879.)

Elizabeth Jane Corbett in San Francisco schlägt in ihrem Engl. P. No. 2213, v. 3. Juni 1878 vor, die in städtischen Abzugscanälen sich entwickelnden schädlichen Gase mittelst Röhren in die Pfosten der nächst liegenden Gaslaternen zu leiten, so dass dieselben durch eigene Röhren bis zu den Brennern geleitet werden. Bei Tage sind diese Röhren durch Hähne geschlossen. Beim Brennen des Gases werden die Cloakengase durch die Flamme aus den geöffneten Röhren aufgesaugt und verbrannt.

G. Kühnemann in Dresden. Verfahren der Isolirung und Mischung der Bestandtheile aus dem Getreidesamen. (D. P. No. 7056, v. 22. Februar 1879 (Zusatz zu D. P. No. 4611, vgl. S. 713.)

1. Besondere Zubereitung der stickstoffhaltigen Substanzen und Extractivstoffe. Der in der Calciumhydroxydlösung durch Kohlensäure entstandene Niederschlag (c-Phytoleukomin) wird zuerst durch Absetzen und Filtration getrennt, und noch feucht mit nasser Getreidestärke innig gemischt, dann wird noch soviel trockne Stärke hinzugegeben, dass eine fast steife Masse entsteht, welche bei gelinder Wärme getrocknet wird und leicht zu Pulver zerdrückt werden kann.

Die vom c-Phytoleukomin abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Phosphorsäure oder auch Calciumsuperphosphat schwach sauer gemacht und dann erst zum Kochen erhitzt. Hierdurch entsteht eine feine, starke Trübung von b-Phytoleukomin, vermischt mit Sinistrin und noch andere Bestandtheile der Getreidesamen enthaltend, welche sich leicht absetzt und filtriren lässt.

Das b-Phytoleukomin kann für sich oder auch gemischt mit Stärke bei gelinder Wärme getrocknet und als ein feines Pulver leicht erhalten werden.

Die von b-Phytoleukomin abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält a-Phytoleukomin, Extractivstoffe und einige Salze der Getreidesamen.

Die überschüssige Säure in der Flüssigkeit wird durch Kochen derselben mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Flüssigkeit dann abfiltrirt und nachdem derselben die durch die Operation entzogene kleine Menge Magnesiumverbindung wieder hinzugefügt ist, eingedampft und dann kalt mit Getreidestärke gemischt, getrocknet, pulverisirt oder die Mischung auch feucht verwendet.

2. Zubereitung der Stärke und stärkemehlhaltigen Körper. Die Stärke wird aus den Hülsen ausgewaschen. An den Hülsen verbleibt noch eine fest anhängende, plastische Masse; diese wird durch wiederholtes Kochen mit phosphorsäurehaltigem Wasser von den Hülsen getrennt und die kochende Flüssigkeit durch ein Tuch, Sieb oder mittelst des Patentanalysatorapparates von den gröberen Hülsen entfernt.

In dieser Flüssigkeit ist ein lichtgraues, feines Pulver enthalten, welches aus der Flüssigkeit abgeschieden, mit Stärke vermischet und getrocknet in der Mehlfabrikation zu geringeren Qualitäten verwendet wird.

Die von dem Pulver getrennte Flüssigkeit enthält noch gelöstes Amylodextrin und etwas freie Phosphorsäure, welche letztere durch Erhitzen mit Calciumcarbonat gefällt wird, wenn nicht beabsichtigt werden sollte, das Mehl mit Liebig-Horsford'schem Backpulver zu verarbeiten.

Das Filtrat von dem Calciumniederschlag ist wasserhell und wird kalt mit Stärke vermischet, entweder getrocknet oder feucht verwendet.

Um ein Raffinadmehl mit mehr oder weniger Stickstoffgehalt im Verhältniss zum Stärkemehl zu bereiten, wird den verschiedenen isolirten und schon mit Stärke theilweise vermischten Bestandtheilen der Getreidesamen noch mehr Getreidestärke hinzugesetzt.

Bei Anwendung dieses Verfahrens lassen sich die nicht weissen organischen Bestandtheile der Getreidesamen durch Chlorgas oder andere bleichend wirkende Chlorlösungen entfärben, insbesondere ist die Wirkung des Chlors auf das in der Amylo-Dextrinlösung in nicht unbedeutender Quantität sich abscheidende, graue Pulver eine sehr vortheilhafte. Die Hülsen der Getreidesamen, welche vollständig getrennt worden sind, werden zu Dermatiose (Papiermasse) verarbeitet. Die Abfälle (Kleie), welche bei dem jetzt üblichen Mehlfabrikation der Getreidesamen zurückbleiben, 'können', wenn dieselben nicht zu fein gemahlen sind, in gleicher Weise nach dem beschriebenen Verfahren behandelt werden, wobei aus den erhaltenen Hülsen Dermatiose (Papiermasse) bereitet wird, während die den Hülsen noch anhängenden, sehr nahrhaften Bestandtheile vollständig gewonnen werden und zur Mehlfabrikation vortheilhafte Verwendung finden.

G. J. Vedova in Smyrna sammelt zum Zweck der Gewinnung von Gerbsäure Auswüchse an den Eichen in der Levante. Dieselben sind so leicht wie Hollundermark und mit einem gummiartigen Ueberzug versehen, daher ohne weiteres nicht geeignet zum Versandt und Verbrauch. Die Masse wird deshalb durch Waschen mit schwacher Sodalösung von dem gummiartigen Stoff befreit, dann getrocknet und gepulvert. Das Pulver kommt als solches in den Handel oder im daraus hergestellten Extract. (Engl. P.)

E. Schrader und O. Dumcke in Königsberg. Verfahren nebst Apparat um Bernstein und Copal bei Luftabschluss zu schmelzen. (D. P. No. 6322, v. 19. Januar 1879.) Aus dem geneigten und unten mit Abfluss versehenen Apparat wird durch indifferente Gase, Wasserdampf oder Kohlensäure die Luft ausgetrieben, wodurch ein Dunklerwerden des Copals wirksam verhindert wird.

C. Scheibler hat seinen Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben u. s. w. (vgl. S. 146) insofern verbessert, als er die gläsernen Auslaugeröhren durch solche aus Metall, welche inwendig verzinkt oder versilbert sind, ersetzt hat. Ferner ist an Stelle des Kühlers, in welchem die Dämpfe des Zuckerlösungsmittels condensirt werden, ebenfalls eine Metallröhre getreten, welche ein für allemal an ihrem untern Ende in einem grösseren Wasserbehälter befestigt ist. Ein Zwischenstück aus Glas zwischen Kühlröhre und Auslaugeröhren gestattet, den Gang der Operation zu beobachten. Das Ganze wird von einem geeigneten Stativ getragen. (D. P. No. 7493, v. 29. April 1879.) Zusatz zu D. P. No. 3973.

D. Robertson Gardner in Glasgow. Präservirung von Holz. (Engl. P. No. 3261, v. 19. Aug. 1878.) Das Holz wird mit neutralen, alkalischen und sauren Dämpfen behandelt und von Saft befreit und dann mit Quecksilbernitrat oder andern Stoffen imprägnirt.

Gustav Bernheim in Brüssel. Feuerlöschmittel und Apparat zu dessen Anwendung. (Engl. P. No. 4089, v. 29. October 1878.) Das Mittel enthält in 1000 Theilen: 700 Theile Chlorcalciumlösung von 44° B., 20 Theile concentrirter Boraxlösung, 29 Theile Kaliumbicarbonatlösung, 90 Theile concentrirter Lösung von wolframsaurem Natrium, 90 Theile Salmiak-, 100 Theile Chlornatrium-, 29 Theile Bittersalzlösung und 79 Theile Wasser. Die Flüssigkeit (was aus den entstandenen Niederschlägen wird, ist nicht mitgetheilt; Ref.) wird in Fässern aufbewahrt und mittelst einer Druckpumpe und Schlauches verwendet.

Samuel Arthur Peto in London. Graphittiegel. (Engl. P. No. 3992, v. 9. October 1878.) Graphittiegel müssen, da sie in Folge ihrer Porosität Feuchtigkeit absorbiren, vor dem Gebrauch angewärmt werden. Um dies entbehrlich zu machen, versieht Erfinder die Tiegel mit einer Glasur, deren Schwindmaass mit dem der Masse übereinstimmt. Er giebt für die Glasurmasse an: 12 Theile Thon, 2 Theile Cornishstone, 4 Theile gebrannten Thon und $\frac{1}{2}$ Theil Braunstein. Wenn der damit überzogene Tiegel gebrannt wird, so wird vortheilhaft noch etwas Kochsalz in den Ofen geworfen.

Phil. Embury Lockwood in London. Arzneimittel. (Engl. P. No. 4192, v. 21. October 1878.) Mischung von Malzextract mit Leberthran.

Nächste Sitzung: Montag, 27. October 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 27. October 1879.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ewald Herzog, Düsseldorf, Jägerhofstrasse 26 (durch H. Hübner und J. Post);

Siegfried Marcus, Fabrikant wissenschaftlicher Apparate, Wien, Mariahilfstr. 107 (durch E. Ludwig und C. Liebermann);

Geiza Lucich, Professor, Pressburg (durch dieselben);

Karl Schlagenhauer, Wien IV., Heumühlgasse 4 (durch R. Benedikt und P. Weselsky);

Dr. P. Fritzsche, Assistent am Polytechnic., Braunschweig (durch R. Otto und C. Pauly);

Dr. Vitus Bruinsma, Lehrer in
Beenwarden,

Dr. O. J. Risselada, Lehrer in } (durch A. v. Hasselt
Almelo, } und B. v. d. Meulen);

Moritz Levy, } Kgl. techn. Hochschule; Berlin, Kloster-
Ludwig Linde- } strasse (durch C. Liebermann und
mann, } O. Hörmann);

Louis Friedländer, Chem. Univ.-Laborat., Berlin (durch E. Baumann und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

List, K. Geschichtlicher Rückblick auf die Versuche der Entphosphorung des Eisens. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

— Darstellung einer Reihe neuer magnetischer Verbindungen des Eisenoxydes. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Ludwig, E. und J. Mauthner. Chemische Untersuchung der Karlsbader Thermen. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Polytechnisches Notizblatt. 1879 Nos 13—20 vom Hrn. Prof. R. Böttger.

Hämmerer, Herm. Untersuchungen des Pegnitzwassers in Nürnberg. (Vom Verf.)

Kjelt, Edvard. Kamforonsyrans amider. Akademisk afhdhg. Helsingfors 1879.

Arata, Pedro N. Guía para el análisis inmediato de los vegetales. Buenos Aires 1879.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Mittheilungen.

509. Julius Thomsen: Ueber die allotropischen Zustände des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. D. Tommasi hat in den Schriften der Akademie der Wissenschaften zu Mailand einige Abhandlungen über die allotropischen Zustände des Wasserstoffs gegeben. In die erste Abhandlung hat sich aber ein wesentlicher Irrthum eingeschlichen, der die aus der Abhandlung gezogenen Schlüsse unhaltbar macht. Der Irrthum war so leicht zu entdecken und wesentlich nur durch Verwechslung von Zahlen entstanden, dass es mir unnöthig schien, darauf aufmerksam zu machen; da aber die Abhandlung jetzt unverändert ins Französische übertragen ist (Les mondes 48, No. 7) und da ferner auch der Jahresbericht für 1878 S. 194 die irrtümliche Argumentation aufgenommen hat, scheint es mir nothwendig, auf die begangenen Fehler aufmerksam zu machen.

In dem italienischen Texte und der französischen Uebersetzung steht ganz übereinstimmend: Die Bildungswärme des Kaliumchlorats ist 9760° , diejenige des Kaliumchlorids 104476° ; bei der Ueberführung des Chlorats in Chlorid wird demnach eine Wärmemenge absorbirt, welche der Differenz der Bildungswärme dieser beiden Verbindungen entspricht, nämlich $104476 - 9760 = 94716$, d. h. man muss dem Kaliumchlorate diese Wärmemenge hinzufügen um es zu Chlorid zu reduciren.“

Diese Angaben enthalten nun einen dreifachen Irrthum. Erstens würde nach den oben angegebenen Daten die Reduction des chlorsauren Kalis zu Chlorkalium und Sauerstoff nicht eine Wärmemenge von 94716° absorbiren, sondern der Process würde eine solche Wärmemenge entwickeln. Zweitens ist die Zahl 9760° nicht die Bildungswärme des chlorsauren Kalis, welche 95840° beträgt, sondern die Wärmetönung bei der Spaltung des chlorsauren Kalis in Chlorkalium und Sauerstoff auf trockenem Wege. Drittens beziehen sich die Reductionen, welche Hr. Tommasi bespricht, auf in Wasser gelöstes, chlorsaures Kali, und beträgt bei der Spaltung dieses Salzes auf nassem Wege die Wärmeentwicklung 15370° . (Vergleiche meine Untersuchungen über die Chlorsäure im Journal für praktische Chemie, [2] 11, S. 142, sowie auch meine Affinitätstafeln in diesen Berichten VI, 1543.)

Da Hr. Tommasi für die Reduction des chlorsauren Kalis eine Wärmeabsorption von 94716° statt einer Wärmeentwicklung von 15370° als Grundlage für die folgenden theoretischen Betrachtungen benutzt, verlieren selbstverständlich diese ihren Werth in sofern sie sich auf diese Reaction stützen.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, November 1879.

510. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die kohlensauren Salze.

(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer bald erscheinenden, meine Untersuchungen über die kohlensauren Salze enthaltende Abhandlung entlehne ich folgende Resultate.

Bildungswärme der wasserfreien, kohlensauren Salze.

Reaction	Wärmetönung
(K ₂ , O ₂ , CO)	250940°
(Na ₂ , O ₂ , CO)	242490
(Ba, O ₂ , CO)	252770
(Sr, O ₂ , CO)	251020
(Ca, O ₂ , CO)	240660
(Mn, O ₂ , CO)	180690
Cd, O ₂ , CO)	151360
(Pb, O ₂ , CO)	139690
(Ag ₂ , O ₂ , CO)	92770

Die Wärmetönung bezieht sich hier auf die Bildung des wasserfreien Salzes aus Metall, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Wird von diesen Werthen 66810°, d. h. die Wärmetönung bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, abgezogen, dann resultirt die Wärmetönung bei der Bildung der Salze aus Metall, Sauerstoff und Kohlensäure z. B. (Pb, O, CO₂) = 72880°. Wird ferner die Oxydationswärme des Metalls abgezogen, dann resultirte die Wärmetönung für die Vereinigung des Metalloxyds mit Kohlensäure. Für die alkalischen Erden, Blei- und Silberoxyd findet man folgende Werthe:

Reaction	Wärmetönung
(BaO, CO ₂)	55580°
(SrO, CO ₂)	53230
(CaO, CO ₂)	42490
(PbO, CO ₂)	22580
(Ag ₂ O, CO ₂)	20060

Die Zersetzung des rhomboëdrischen kohlensauren Kalkes in Kohlensäure und Kalk erfordert demnach eine Verwendung von 42490° für jedes Molekül. Da das Molekül Ca CO₃ gleich 100 ist, entspricht demnach 425° derjenigen Wärmemenge, welche bei der Zer-

setzung einer Gewichtseinheit vor Kalkstein im Kalkofen absorbiert wird. Aeltere Versuche von Favre und Silbermann hatten den Werth 308° gegeben, welche Zahl etwa $\frac{1}{4}$ zu klein ist, aber auch durch eine unsichere Methode gemessen wurde.

Wenn man die Wärme bei der Bildung der wasserfreien kohlensauren Salze nach der Formel $(\overset{\text{II}}{\text{R}}, \text{O}_2, \text{CO})$ mit derjenigen der wasserfreien schwefelsauren Salze nach der Formel $(\overset{\text{II}}{\text{R}}, \text{O}_2, \text{SO}_2)$ vergleicht, erhält man folgendes Resultat:

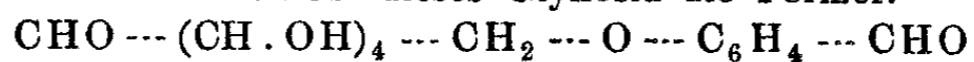
$\overset{\text{II}}{\text{R}}$	$\overset{\text{II}}{(\text{R}, \text{O}_2, \text{SO}_2)}$	$\overset{\text{II}}{(\text{R}, \text{O}_2, \text{CO}_2)}$	Differenz
K ₂	273560°	250940°	22620°
Na ₂	257510	242490	15020
Ba	266490	252770	13720
Sr	259820	251020	8800
Ca	248970	240660	8310
Pb	145130	139690	5440
Ag ₂	96200	92770	3430
Cd	150210	151360	-1150
Mn	178790	180690	-1900

Die ungleiche Differenz deutet auf ein ungleiches Verhalten der beiden Radicale SO₂ und CO.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, November 1879.

511. Hugo Schiff: Bildung mehrgliedriger Glykoside.

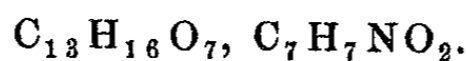
Von den Acetyl- und Anilinderivaten des Helicins ausgehend, habe ich vor 11 Jahren für dieses Glykosid die Formel:



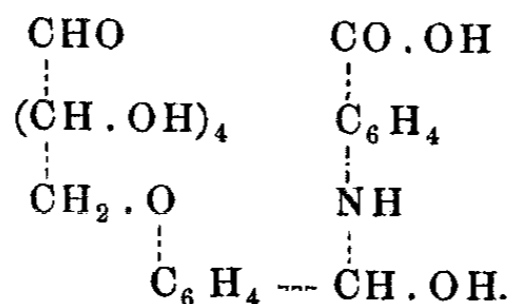
entwickelt. Dieselbe ist letzthin mittelst der von A. Michael (Compt. rend. 89, 355) ausgeführten Synthese des Helicins weiter bestätigt worden. Diese Synthese verleiht einigen Helicinderivaten ein besonderes Interesse, welche als dreigliedrige, in ihrer Constitution dem Phloridzin vergleichbare Glykoside aufgefasst werden können.

Amidobenzoësäure (1.3) löst sich mit Leichtigkeit in warmer, wässriger Helicinlösung. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, welche sich beim Erwärmen leicht in Wasser löst. Ist die Lösung verdünnter, so setzen sich beim Erkalten glasartige Tropfen ab. Selbst beim langsamen Verdunsten der

Lösung über Schwefelsäure erhält man nichts anderes als jene glasartige, fluorescirende, farblose Substanz, welche schliesslich zu einer gelblichen, sehr leichten Masse austrocknet. Aber aus der concentrirten, alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in glänzenden, farblosen Blättchen, welche sich beim Trocknen an der Luft strohgelb färben und bei 142° schmelzen. Die Analyse sowohl der glasartigen als auch der krystallisirten Verbindung führte zur Formel:



Es sind also gleiche Moleküle von Helicin und Amidobenzoësäure ohne Wasseraustritt vereinigt, mit grosser Wahrscheinlichkeit in folgender Weise:



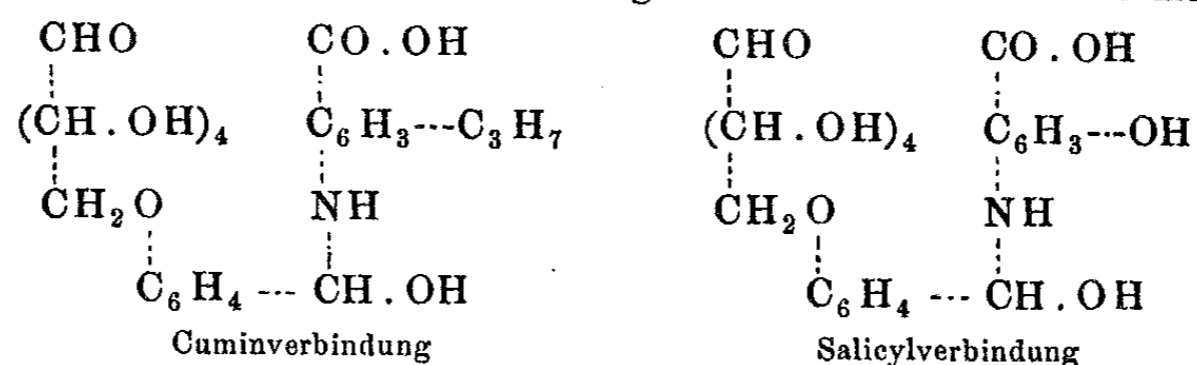
Mit Acetanhydrid erwärmt, entstehen die Acetylderivate der Constituenten, so dass es in dieser Weise nicht möglich war, die Existenz der fünften Gruppe ---CH.OH darzuthun. Wie das Phloridzin sich beim Erwärmen mit Säuren in Glykose, eine Oxysäure und ein Phenol zersetzt, so spaltet sich die hier beschriebene Verbindung unter jenen Verhältnissen in Glykose, eine Amidosäure und ein Aldehydphenol. Wir haben hier aber ein Beispiel von Spaltung in drei Verbindungen unter Aufnahme von nur einem Wassermolekül.

Ganz analoge, gut krystallisirende, dreigliedrige Glykoside habe ich mit Amidocuminsäure und mit Amidosalicylsäure erhalten. Die beiden Isomeren 1, 2, 3 und 1, 2, 5 der letzteren Säuren verhalten sich dabei in gleicher Weise. Helicin löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Löst man nun ein Molekül Helicin (284 cg) in 10 ccm Normalnatron und fügt die wässrige Lösung von einem Molekül (in Centigrammen) salzsauren Amidosäure zu, so scheidet sich, bei Amidosalicylsäure nach einiger Zeit, die neue Verbindung in kleinen Krystallen ab. Man presst sie aus und befreit sie, durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, von wenig anhängendem Chlornatrium. Die Cuminsäureverbindung bleibt auch nach dem Trocknen farblos, während die Salicylverbindung sich schon in der Flüssigkeit gelb färbt und sich beim Trocknen röthet. Letztere ist in Wasser sehr viel löslicher als die beiden anderen Verbindungen und die Lösung giebt noch die violette Eisenreaction. Die Analyse ergab für

die Cuminverbindung: $C_{13}H_{16}O_7, C_{10}H_{13}NO_2,$

die Salicylverbindung: $C_{13}H_{16}O_7, C_7H_7NO_3$

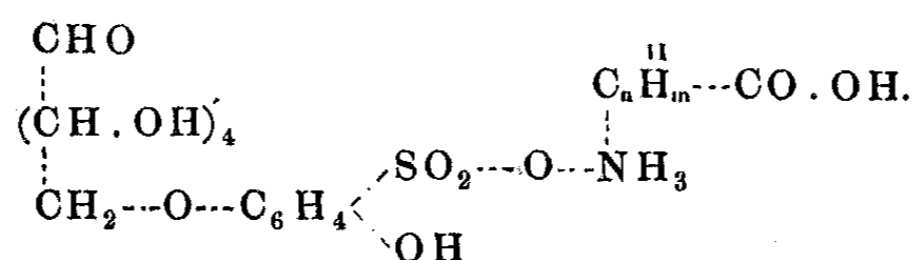
und ihre Constitutionen können dargestellt werden durch die Formeln:



Zur Darstellung diente Cuminsäure aus Kümmelöl und Amidosalicylsäure 1, 2, 5. — Mit Amidosäuren aus der Fettkörpergruppe (Glykochol, Leucin, Tyrosin, Asparagin) habe ich bis jetzt durch directe Vereinigung und ohne Anwendung von wasserentziehenden Mitteln derartige Verbindungen nicht erhalten können.

Diese Verbindungen gehören jetzt wohl zu den complicirteren, künstlich, darstellbaren chemischen Individuen. Die darin enthaltenen Atomgruppen entsprechen einer ganzen Reihe verschiedenartiger, chemischer Funktionen; aber gerade wegen dieser Mannigfaltigkeit tritt keine derselben besonders hervor, wie das auch bei den complicirteren natürlichen Glykosiden, z. B. bei Phloridzin und Amygdalin, der Fall ist.

In indirecter Weise können Amidosäuren und Helicin auch durch schweflige Säure verbunden werden und in solche Verbindungen können auch Amidosäuren der Fettkörpergruppe eintreten. Schüttelt man eine mit schwefliger Säure gesättigte, wässrige Lösung von Amidobenzoësäure, Glykochol, Leucin u. s. w. mit Helicin, so lösen sich unter Erwärmung sehr beträchtliche Mengen davon auf, so dass zuletzt eine dickflüssige Lösung erhalten wird. Im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, bleibt schliesslich ein klarer, dicker Syrup, welcher nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anfängt weisse Punkte auszuscheiden, von welchen aus dann das Ganze sehr langsam zu einer undeutlich krystallinischen, weissen Masse erstarrt, welche sich in der geringsten Menge Wasser wieder klar löst und auch in Weingeist reichlich löslich ist. Diesen Verbindungen entspräche die Formel:



Aber bei dem wochenlangen Trocknen im Exsiccator verlieren die Verbindungen einen gewissen Antheil der schwefligen Säure und ergaben daher bei der Analyse zu viel Kohlenstoff und zu wenig

Schwefel. Gegen verdünnte Säure verhalten sich die Helicinbisulfite übrigens vollkommen wie die Verbindungen der Aldehyde mit alkalischen Bisulfiten.

Florenz, Istituto superiore.

512. **V. Merz und G. Zetter: Ueber einige Derivate des Resorcins und Orcins.**

(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist früher in vorläufiger Mittheilung¹⁾ erwähnt worden, dass das Amidodiimidoresorcin beim stärkeren Erhitzen mit Salzsäure in einen Körper übergehe, welcher die Zusammensetzungsverhältnisse des Benzotrioxychinons aufweist.

Das Bedürfniss nun, das Ausgangsmaterial zum Chinonkörper, die Styphninsäure, bequemer zu erhalten als bisher thunlich war, veranlasste Versuche, welche mitsammt analogen Versuchen über die Gewinnung von Trinitroorcins zuerst besprochen sein mögen.

Der Entdecker der Styphninsäure, Chevreuil, hat dieselbe bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fernambukholzextract erhalten; sie ist lange Zeit aus diesem Extract, ferner aus Sandel- Gelb- Sapanholzextract und zudem aus verschiedenen Schleim- und Gummiharzen dargestellt worden.

Wie Stenhouse²⁾ fand, geht das Resorcin durch concentrirte Salpetersäure in Trinitroresorcin über, und J. Schreder³⁾ hat gezeigt, dass diese Substanz und die Styphninsäure ein und derselbe Körper sind.

Die Ausbeute an Styphninsäure aus dem verschiedenen Pflanzenmaterial ist nicht gerade erheblich und dürfte daher, wo auf grössere Mengen der Säure abgesehen wird, zur Zeit nur noch das Resorcin in Betracht kommen.

Stenhouse giebt zwei verschiedene Methoden der Gewinnung des Trinitroresorcins und Trinitroorcins an, beschreibt indessen die Details der Darstellung nur für das Orcin. Bei dem einen Verfahren dient eine wässrige Lösung der beiden Phenole,⁴⁾ wogegen beim andern Verfahren⁵⁾ das Resorcin oder Orcin fein gepulvert in rauchende, gut abgekühlte Salpetersäure eingetragen, dann die Nitrirung durch tropfenweises Einfallen der Reactionsmasse in kalte conc. Schwefelsäure vollständig gemacht wird.

¹⁾ Th. Diehl und V. Merz, diese Berichte XI, 1229. Wegen Abreise des Hrn. Diehl von Zürich habe ich die Untersuchung mit Hrn. Zetter fortgesetzt. M.

²⁾ Chem. news 22, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 244.

⁴⁾ Chem. news 23, 193.

⁵⁾ Ibid. 22, 98.

Wie eigene Versuche bestätigen, kann das zuletzt erwähnte Verfahren recht gute Resultate geben, ist jedoch sehr zeitraubend, da es, wenn nicht totale Zerstörung des Ausgangsmaterials riskirt sein soll, fortwährende Aufmerksamkeit und grosse Geduld voraussetzt.

Dieser Umstand mag wohl Stenhouse veranlasst haben später nicht mehr festes Resorcin bezüglich Orcin, sondern ihre wässerigen Lösungen anzuwenden. Indessen auch die derartige Darstellung der Trinitroverbindungen scheint für grössere Mengen Schwierigkeiten zu haben, da in Stenhouse' Vorschrift z. B. bloss 6 g Orcin aufgenommen sind.

Es war nun zu muthmaassen, dass bei Ersatz des Resorcins durch sein Diacetylderivat die Nitrirung viel ruhiger verlaufen, bezüglich die Gewinnung auch erheblicher Mengen von Styphninsäure leicht sich geben würde.

Das aus reinem Resorcin und Chloracetyl bereitete ölige, hellgelbe Diacetylresorcin wurde tropfenweise zu gekühlter, rauchender Salpetersäure gesetzt; jeder Tropfen brachte lebhaftes Zischen mit sich und wurde roth gelöst. Man hat die Reaktionsmasse durch häufiges Umrühren gleichmässig zu erhalten; auch ist im Anfang nur mässig, später jedoch sorgfältig zu kühlen, da sonst heftige Oxydation eintreten und die ganze Masse zerstört werden kann. Bald beginnt übrigens die tiefrothe Flüssigkeit einen hellgelben, körnigen Niederschlag abzusetzen, welcher im Laufe der Operation immer mehr zunimmt. — Die Reaktionsmasse wird, nach Zugabe aller Diacetylsubstanz, zunächst während ein Paar Stunden sich selbst überlassen, dann eine Zeit lang im Wasserbad erhitzt. Sollte eine Gasentwicklung anheben, so ist sie durch sofortiges Kühlen zu sistiren und kann das Erhitzen später erneuert werden. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird allmählig zur 5—6 fachen Menge an kalt gehaltener Schwefelsäure gesetzt, dann die Mischung nach einigem Stehen langsam im Wasserbade erhitzt; auch jetzt muss, wenn allenfalls Gasblasen erscheinen sollten, rasch gekühlt werden. Wächst nämlich die Gasentwicklung erheblich an, so ist die Zerstörung des grössten Theils der aromatischen Substanz nicht mehr zurückzuhalten und entsteht ausser massenhaftem Kohlendioxyd auch sehr viel Oxalsäure. — Das Erhitzen wurde 1—2 Stunden lang unterhalten, die rothbraune Masse erkalten gelassen, hierauf in überschüssiges Wasser gegossen, wobei sehr reichlich hellgelbe, körnig-krystallinische Substanz, zweifellos Diacetyltrinitroresorcin, herausfiel. Der zunächst ausgewaschene, dann mit verdünnter Natronlauge erwärmte Niederschlag ging rückstandlos in Lösung, aus welcher Salzsäure die freie Styphninsäure in hellgelben Flocken niederschlug. Hätte so bereitete Säure noch nicht den ganz richtigen Schmelzpunkt, so wird sie durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure

und schliessliches Ausfällen durch kaltes Wasser völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 174.5°.

Die Ausbeute an Styphninsäure betrug circa 70 pCt. der theoretischen Menge, und sind, nach dem geschilderten Verfahren, erhebliche Quantitäten des Trinitrokörpers dargestellt worden; indessen später hat sich gezeigt, dass er am wohl besten aus Resorcinsulfosäure zu erlangen ist.

Es wird, wie mehrfache Erfahrung beweist, zweckmässig so vorgegangen, dass man ganz fein gepulvertes Resorcin in kleinen Portionen zur 5—6fachen Menge concentrirter, etwa 40° warmer Schwefelsäure setzt; dabei ist kräftig umzurühren und soll ein neuer Zusatz so lange unterbleiben, bis die frühere Portion sich vollständig gelöst hat. Derart entstehen nicht wie sonst rothe Knollen, welche bei der weiteren Verarbeitung sehr lästig werden. — Die Lösung des feinpulverigen Resorcins geht übrigens rasch und unter so viel Wärmeentwicklung vor sich, dass die Temperatur auch ohne weitere Wärmezufuhr auf 40° einsteht eventuell sogar um einige Grade höher steigt. — Man bringt, sobald alles Resorcin sich gelöst hat, die rothe, klare Lösung auf's Wasserbad; sie erstarrt hier sehr bald zu einem steifen Brei aus kleinen, meistens central gruppirten Nadelchen. Wird von vornherein auf 100° erhitzt, so tritt die erwähnte Ausscheidung zu rasch ein, und ist dann die Verarbeitung des noch nicht eingetragenen Resorcins selbstverständlich bedeutend erschwert.

Beiläufig sei erwähnt, dass sich die Sulfosäure durch Waschen auf dem Saugfilter mit concentrirter Schwefelsäure von der gefärbten Mutterlauge leicht trennen lässt, und hat die Analyse ihres aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirten, dabei in weissen Nadelchen erhaltenen, schliesslich scharf getrockneten Calciumsalzes bewiesen, dass Disulfosäure vorliegt.

Gefunden 13.41 pCt. Calcium, ferner im Mittel zweier Analysen 20.51 pCt. Schwefel, ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} \{(OH)_2 \\ \{(SO_3)_2 \} Ca \end{matrix}$ 12.99 und 20.78 pCt.

Da die wohl gleiche Säure unter etwas andern Verhältnissen bereits von Piccard und Humbert¹⁾ dargestellt und in neuester Zeit auch von Tedeschi²⁾ untersucht worden ist, so treten wir auf ihre Besprechung nicht weiter ein.

Man operirt übrigens zweckmässig schon bei Darstellung der Disulfosäure in einer grossen, flachen Schale, welche das Umrühren der Reactionsmasse leicht macht und später bei der Nitrirung auch den Vortheil einer grossen Kühlfläche bietet.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1479.

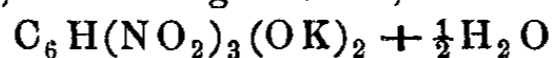
²⁾ Ibid. XII, 1267.

Die Disulfosäuremischung kommt in kaltes, am besten fließendes Wasser, dann wird unter tüchtigem Umrühren concentrirte Salpetersäure, welcher etwa 10 Gewichtsprocente Wasser zugefügt worden sind, eintropfen gelassen; die Temperatur der Mischung soll 10—12° nicht überschreiten, und ist bezüglich der Säurezusatz dem conform zu reguliren. Die Reaktionsmasse wird bald gelb und setzt mehr und mehr gelbe, krystallinische Bildungen ab. Weiterhin ist concentrirte Salpetersäure ohne Wasserzusatz und endlich rauchende Salpetersäure anzuwenden so lange, bis der gesammte Säurezusatz das etwa 2 bis 2½ fache der theoretischen Menge ausmacht.

Die Reaktionsmasse, ein Brei aus körnig-krystallinischer, gelblicher Substanz mit röthlicher Flüssigkeit, wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmählig in das 1½ bis 2 fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, worauf man das ausgeschiedene, hellgelbe Nitroprodukt durch Decantiren dann auf dem Saugfilter, bis zum Verschwinden aller Schwefelsäure wäscht, und schliesslich auf dem Wasserbade trocknet.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen lassen sich weitere, nicht unerhebliche Mengen der gleichen Substanz erhalten.

Das so bereitete Produkt bildet eine lichtgelbe, körnigkrystallinische Masse, welche bei 174.5° schmilzt und überhaupt alle Eigenschaften der reinen Styphninsäure zeigt. Auch hatte das sehr charakteristische Kaliumsalz, bei 120° getrocknet, den der Formel



entsprechenden Metallgehalt.

Gef. 23.70 pCt., ber. 26.68 pCt. Kalium.

Die Ausbeute an Styphninsäure lässt wenig zu wünschen übrig; so ergaben 80 g dann wieder 80 g, weiter 90 g Resorcin 161, 162 und 190 g Nitrosäure, d. s. 90.5, 91 und 95 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben nach diesem Verfahren ohne viele Mühe über 1 Kilo reine Styphninsäure dargestellt und würde die Gewinnung auch grösserer Mengen keine Schwierigkeiten haben.

Das Trinitroorcine löst sich zwar nach derselben Methode aber doch nicht ganz so leicht erhalten wie die Styphninsäure. Durch Erhitzen des Orcins mit dem 5—6fachen Gewicht an concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, dann im Oelbade schliesslich bis 150°, entsteht eine flüssige, grünbraune, nicht erstarrende Masse, welche in nahezu derselben Weise nitriert worden ist, wie das Resorcin-Schwefelsäureprodukt. Doch hat man hier auf gute Kühlung (Schnee oder Eis), auf die Anwendung von zunächst mässig verdünnter Salpetersäure bezüglich auf langsame Reaction noch mehr zu achten wie beim Resorcin.

Bei correcter Nitrirung entsteht eine rothbraune, feinnadlige Ausscheidung, welche auf weiteren Säurezusatz zunächst partiell verschwindet, später aber um so reichlicher wieder auftritt. (Diente bei der Nitrirung des Orcins von vorneherein unverdünnte Salpetersäure oder ist nicht genügend gekühlt worden, so werden ausser den rothbraunen Nadelchen auch klumpige, zähe, siegellackähnliche Massen erhalten, welche die Reingewinnung der Trinitroverbindung sehr erschweren).

Das schliesslich durch Wasser abgeschiedene, dann gewaschene, sonst noch rohe Trinitroorcins schoss aus seiner heissen, wässrigen Lösung, nach reichlichem Salzsäurezusatz (wie bekannt sehr verminderte Löslichkeit), in langen, gelblichen Nadeln an, welche bei 163.5° schmolzen während Stenhouse 162° angiebt. Auch krystallisirte mit Pottaschelösung bereitetes Kaliumsalz, wie Stenhouse mittheilt, in schön rothen Nadeln; sie lieferten, bei 120° getrocknet, 22.79 pCt. Kalium, berechnet für die Verbindung, $C_7H_3(NO_2)_3(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, 22.72 pCt.

Die Ausbeute an reinem Trinitroorcins betrug circa 60 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben die Styphninsäure, um schliesslich das Benzotrioxychinon zu erhalten, zunächst, nach Schreder's Angaben in Triamido- dann Amidodiimidoresorcins übergeführt. Die hierbei gemachten Erfahrungen stimmen mit denen von Schreder überein und sei uns nur gestattet, einiger besonderer Verhältnisse zu erwähnen.

Da Styphninsäure, Zinn und Salzsäure stürmisch und unter sehr starkem Anschwellen der Mischung reagiren, so werden bei grösseren Mengen das Zinn und die Salzsäure zweckmässig zunächst allein in geräumiger Schale gelinde erwärmt, worauf man die Nitroverbindung portionenweise hinzusetzt. Derart macht die Reduction selbst grosser Quantitäten Styphninsäure gar keine Schwierigkeiten.

Wie auch Schreder, erhielten wir bei der Reduction der Styphninsäure eine rothe bis rothbraune Lösung, indessen bei spätern Versuchen mit wohl reinem Material war die Flüssigkeit farblos oder nur ganz schwach gelblichgrün, so dass die Rothfarbe nicht als das Kriterium für complete Reduction angeführt werden kann.

Das Zinndoppelsalz schoss in glänzenden Blättchen bis verflachten Nadeln an oder wurde auch in dieser Form durch eingeleitete Salzsäure aus der Lösung gefällt. Wir haben das Doppelsalz durch Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser, Waschen mit Salzsäure und endlich mit Alkohol gereinigt, dann in heisser, wässriger Lösung entzint; das wasserhelle Filtrat vom Schwefelzinn wurde im Schwefelwasserstoffstrom eingekocht. Nur im Vacuum zu concentriren, wie Schreder gethan hat, ist nicht erforderlich, allerdings muss für sorg-

fältigen Ausschluss der Luft gesorgt werden, was vortheilhaft durch Schwefelwasserstoff geschieht.

Die für je 10 g der ursprünglichen Nitrosubstanzen auf 110—120 ccm gebrachte Lösung des Triamidoresorcinchlorhydrats gab, als sie mit concentrirter Eisenchloridlösung bis zum schwachen Ueberschuss versetzt wurde, einen dicken Niederschlag aus rothen Nadeln des Amidodiimidoresorcinchlorhydrats. Wir erwähnen, dass die Abscheidung dieser Verbindung, wenn sehr viel Salzsäure zugegen ist, erst nach Stunden erfolgen kann; sie geht vollständig vor sich, aber dem Produkte ist häufig dunkle, harzartige Substanz eingemischt. Am besten eignet sich eine mässig salzsaure oder auch conc. wässrige Lösung. Bei grössern Mengen von Triamidosalz wird die Ausbeute an Amidodiimidoresorcinchlorhydrat erheblich besser, wenn man die Lösung der Triamidoverbindung nicht auf einmal, sondern in Fractionen verarbeitet. Auch sind bei der Ausscheidung des Amidodiimidochlorhydrats nur kalte Lösungen anzuwenden.

Der Ertrag an dieser Substanz war bei sorgfältiger Arbeit ein recht erfreulicher, so lieferten 45, 75, 30 und wieder 30 g Styphninsäure 23, 48, 19 und 18 g Amidodiimidoresorcinchlorhydrat d. s. 66, 82.5, 81.5 und 77.6 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die bei der Darstellung des Amidodiimidoresorcinchlorhydrats wichtigen Punkte gelten ohne weiteres auch für das analoge Orcinderivat; nur ist dessen grössere Löslichkeit zu berücksichtigen.

Wir erwähnen nun unserer Versuche, Benzotrioxychinon d. i. kurzweg Trioxychinon, darzustellen.

Das Amidodiimidoresorcin löst sich in heisser Sodalösung zunächst unter blauer Farbe auf, bei weiterem Kochen entweicht Ammoniak und wird die Lösung dunkelolivengrün. Durch überschüssige Essigsäure entsteht ein rothbrauner bis brauner Niederschlag, welcher in starken Mineralsäuren sich löst, auch Stickstoff enthält und wohl ein Amidodioxychinon sein dürfte. — Diese Substanz geht beim stärkern Erhitzen mit Salzsäure in einen stickstofffreien Körper über, in dessen weitere Versuche zeigten, dass er in anderer Weise weit bequemer bezglch. direct aus Amidodiimidoresorcin zu erhalten ist.

Das Chlorhydrat der Amidodiimidobase wird mit 8 höchstens 10procentiger Salzsäure während 2—3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Reactionsröhre weist nun eine dunkle, zum Theil krystallinische Substanz auf, auch ist die ursprünglich rothe Flüssigkeit hellgelblich bis schwach bräunlich geworden; sie enthält viel Salmiak. Das feste Produkt wird abfiltrirt, ausgewaschen, dann noch feucht unter Rückfluss 2 bis 3 Stunden lang mit vielem Weingeist erhitzt, wobei eine dunkel bordeauxrothe Lösung entsteht; sie wird von allenfalls rückständigen Partien durch Filtriren getrennt und, nachdem der Weingeist

grossentheils abdestillirt worden ist, mit vielem heissen Wasser versetzt. Allmählig scheiden sich dunkle, schwere, krystallinische Schuppen oder Körner aus, indessen nie allein, sondern immer noch mit einer amorphen, dunklen pulverförmigen Substanz vermischt; auch müssen wir erwähnen, dass verschiedene Male alle Krystallisation unterblieb bezglch. nur amorphe Substanz zu erhalten war. Die Kryställchen können wenigstens angenähert durch Absieben, wobei sie zurückbleiben, isolirt werden.

Ist es nicht auf Krystalle abgesehen, so wird das Produkt aus dem Amidodiimidokörper zweckmässig in Sodalösung aufgenommen und zur klaren, eventuell filtrirten Solution Salzsäure gesetzt, wobei eine flockige, braunschwarze, getrocknet pulverförmige Substanz niederfällt.

Das Derivat des Amidodiimidoresorcins war übrigens durchaus stickstofffrei und hatte auch, wie die folgenden Analysen von bei 120° getrockneter a) krystallisirter b) amorpher Substanz zeigen, eine dem Trioxychinon, $C_6H_4O_5$, entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden		Berechnet
	a	b	
Kohlenstoff	46.05	45.98	46.15
Wasserstoff	2.91	2.75	2.56.

Die Ausbeute an Chinonkörper kam der Theorie nahe.

Wir erwähnen zuzüglich, dass bei der Darstellung von Trioxychinon concentrirte Salzsäure zu vermeiden ist, da sonst Condensations- und später eigentliche Zersetzungs Vorgänge eintreten bez. Kohlendioxyd auftritt. Auch schon vor der Gasbildung entsteht, wie eine Analyse darthut, kohlenstoffreichere Substanz. Gefunden Kohlenstoff 49.74, Wasserstoff 2.10 pCt., berechnet für Trioxychinon s. o. Derartige Produkte sind in Alkohol nur noch spurweise auch in Lauge nur theilweise bis fast gar nicht löslich. Wie concentrirte Säure influirt, wenn zu hoch erhitzt wird, auch verdünnte Säure.

Ueberhaupt entsteht das Trioxychinon nur innerhalb ziemlich enger Gränzen, da es nicht unter 130° sich bilden und von etwa 170° an schon wieder zersetzt wird. Oberhalb 190—200° tritt Kohlendioxyd auf und hinterbleibt ein an Kohle erinnernder Körper.

Das Trioxychinon krystallisirt, wie beiläufig bereits früher erwähnt wurde, in schweren, dunklen Schuppen, welche deutlichen Messingglanz zeigen, oder es bildet ein amorphes, fast schwarzes Pulver. Seine Löslichkeit ist im Ganzen gering; so wird es von Wasser gar nicht, von Aether, Benzol und Ligroin kaum, auch von siedendem Alkohol und Eisessig nur spärlich gelöst; erstere Lösung ist rothbraun, die letztere braun gefärbt. Seide erlangt durch die alkoholische Lösung eine angenehme und sehr beständige, dunkelaschblonde Farbe. — Kali und Natronlauge, die Alkalimetallcarbonate wie

auch Ammoniak nehmen das Trioxychinon unter brauner Farbe, welche jedoch ins Rothe bis Violette sticht, normal ohne Rückstand auf. Diese Lösungen setzen beim Stehen an der Luft dunkle Substanz ab und werden immer heller; am weitaus beständigsten ist die Lösung in Ammoniak.

Erhitztes Trioxychinon verkohlt, ohne dass ein Sublimat entsteht.

Durch Erhitzen des Chinons mit überschüssigem Fünffachchlorphosphor war nicht, wie sich erwarten liess, Pentachlorbenzol zu erhalten, sondern auch hier trat Verkohlung ein.

Uebersieht man das Verhalten und die Eigenschaften der Substanz, welche die Zusammensetzung des Trioxychinons aufweist, so wird sehr wahrscheinlich, dass in ihr nicht die normale Verbindung, sondern ein polymerer Körper vorliegt. Muthmasslich kann das normale Oxychinon unter den Verhältnissen, welche für sein Hervorgehen aus dem Amido-diimidoresorcin Bedingung sind, nicht uncondensirt bestehen. Aber auch der condensirte Körper hat keine lange Dauer; er wird mehr und mehr schliesslich sogar in Alkalien grossentheils bis fast ganz unlöslich. Doch verhielten sich nicht alle Präparate in absolut gleicher Weise. Die Analyse ergab übrigens, dass an Kohlenstoff reichere Substanz entsteht.

Die Trioxychinon genannte Verbindung welche vor der Hand auch ferner so heissen mag, liefert leicht Metallderivate. Sie wird zu dem Behufe in nicht zu viel Ammoniak gelöst, dann das allfällig überschüssige Ammoniak durch Erhitzen, sowie über Schwefelsäure Stellen entfernt. Auf Zugabe von Salzen der Erdalkalimetalle oder schweren Metalle entstehen dunkle Fällungen.

Bariumsalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Ba\frac{3}{2}$. — Bariumgehalt der bei 120^0 getrockneten Verbindung, gefunden 57.37, berechnet 57.32 pCt. — Dunkelblauschwarzer, flockiger, voluminöser Niederschlag, trocken fast schwarz; in siedendem Wasser etwas löslich.

Bleisalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Pb\frac{3}{2}$. — Scharf getrocknete Substanz, gefunden 67.01, berechnet 66.99 pCt. Blei. Gleicht dem Bariumsalz, ist wie dieses ohne Metallglanz, wird auch von kochendem Wasser nicht gelöst.

Silbersalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Ag_3$. — Bei 120^0 getrocknete Verbindung, gefunden 68.23, berechnet 67.92 pCt. Silber. Schwarzbrauner, flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag, trocken schwarz mit einem Stich ins Grüne, dabei lebhaft messinggelber Reflex.

Durch organische Säurechloride geht das Trioxychinon in Triverbindungen über.

Triacetyltrioxychinon, $C_6H_2(O_2C_2H_3O)_3$.

Mit Chloracetyl reagirt die Oxyverbindung schon in der Kälte; wird erwärmt, so entweichen Ströme von Salzsäure. Das beim Verdunsten zurückgebliebene, dunkle Produkt wurde aus heissem Eisessig in kleinen, wenig deutlichen Schüppchen erhalten, welche in Alkohol und Benzol nur spärlich sich lösten.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz ergab zur oben angeführten Formel stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	51.15	51.06
Wasserstoff	3.70	3.54.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Triacetylverbindung nur wenig ein, veranlasst aber beim Erwärmen eine braune, ins Violette ziehende Lösung — offenbar der Natriumverbindung des Trioxychinons.

Durch Chlorbenzoyl wird das Trioxychinon in der Kälte wenig afficirt, dagegen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung in:

Tribenzoyltrioxychinon, $C_6H_2(OC_7H_5O)_3$,
übergeführt.

Dieses bleibt im überschüssigen Chlorbenzoyl dunkelbraun gelöst, fällt jedoch auf reichlichen Alkoholzusatz in braunen Flocken heraus, welche mit Alkohol und Aether rein gewaschen wurden. Versuche um Krystallisation führten nicht zum Ziel.

Das Vorhandensein der Tribenzoylverbindung wurde durch die Analyse (bei 120° getrocknetes Präparat) bestätigt. Beistehend auch die theoretische Zusammensetzung a) des di-, b) des tribenzoylirten Oxychinons.

	Gefunden	Berechnet	
		a	b
Kohlenstoff	69.63	65.93	69.23
Wasserstoff	3.67	3.30	3.42.

Die Darstellung von:

Bromtrioxychinon, $C_6BrO_2(OH)_3$,
hatte einiges Interesse, weil vielleicht weiterhin ein Peroxybenzol zu erlangen war.

Brom und in Eisessig befindliche Trioxyverbindung liefern beim Erwärmen Bromwasserstoff; überschüssiges Brom ist zu vermeiden, da es leicht tiefgreifende Zersetzung herbeiführt. (Solche Zersetzung wurde übrigens einmal auch in Abwesenheit eines Bromüberschusses beobachtet.) Die eingedampfte Lösung schied braune, körnige bis pulverige Bildungen aus, welche durch erneute Aufnahme in Eisessig und Abscheidung daraus gereinigt wurden.

Ihre Analyse führte zur Formel, $C_6 Br H_3 O_5$, eines Bromtrioxychinons.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	30.96	30.63
Wasserstoff . . .	1.54	1.27
Brom	34.41	34.04.

In Alkohol ist das Bromtrioxychinon schwer löslich und war daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Lauge, die Alkalimetallcarbonate und Ammoniak lösen den Bromoxychinonkörper unter rein brauner Farbe auf, und setzen ihn beim Uebersäuren in braunen Flocken wieder ab.

Die Metallverbindungen des Bromtrioxychinons gleichen durchaus denen des Trioxychinons; auch werden sie wie diese dargestellt.

Bleisalz, $C_6 Br O_3 \cdot O_3 Pb_2$. — Metallgehalt der bei 130° getrockneten Verbindung, gefunden 57.52, berechnet 57.23 pCt. Schwerer, schwarzbrauner, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Silbersalz, $C_6 Br O_2 \cdot O_3 Pb_2$. — Scharf getrocknete Substanz enthielt, gefunden 58.54, berechnet 58.27 pCt. Silber. — Braune, voluminöse, unlösliche Fällung, welche trocken gelblichen Metallglanz zeigt.

Versuche so auch mit Aetzalkalien, um dem Bromtrioxychinon sein Brom im Tausch gegen die Hydroxylgruppe zu entziehen, hatten keinen Erfolg, waren bezüglich nicht ohne anderweitige Zersetzung durchzuführen.

Aehnlich wie aus Resorcin ist ein dreifach hydroxylierter Chinonkörper auch aus Orcin zu erhalten.

Trioxytoluchinon, $C_6(CH_3)O_2(OH)_3$.

Amidodiimidoorcinchlorhydrat und überschüssige 10 procentige Salzsäure setzen bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 140 — 150° reichlich dunkle, krystallinische Substanz ab; die lichtbraune Mutterlauge ist stark salmiakhaltig. Das ausgewaschene Rohprodukt, welches selten ganz stickstofffrei war, wird zweckmässig in die bald zu besprechende Triacetyloverbindung übergeführt und diese dann durch warme Soda-lösung zersetzt. Aus der hierbei erhaltenen, braunen, ins Violette ziehenden Lösung schlagen Mineralsäuren schwere, dunkle Flocken nieder, welche sorgfältig ausgewaschen wurden und ganz stickstofffrei waren.

Ihre Analyse führte zur Formel des Trioxytoluchinons, $C_7H_6O_5$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	49.67	49.41
Wasserstoff . . .	3.48	3.53.

Das Toluchinon ist in Benzol-Aether und auch in kaltem Alkohol kaum, in heissem dagegen in merklicher Menge und zwar dunkelkirschfar-

ben löslich; deutlich krystallisirte Substanz war aus dieser Solution nicht zu erhalten. Alkalien und ihre Carbonate nehmen das Trioxytoluchinon leicht auf; die Lösungsfarben gleichen denen des unmethylirten Chinons, stechen indessen, namentlich bei starker Verdünnung, mehr in's Rothe. An der Luft setzen die alkalischen Lösungen allmählig dunkle Substanz ab und werden immer heller.

Die Verbindungen des Trioxytoluchinons mit den Erdalkalimetallen und schweren Metallen werden am besten unter Benutzung des Ammoniumsalzes dargestellt; sie bilden dunkle, meist ganz unlösliche Niederschläge; das Calcium- und Bariumsalz sind in heissem Wasser etwas löslich. Näher untersucht wurde nur das

Silbersalz, $C_7H_3O_2 \cdot O_3Ag_3$. — Metallgehalt der bei 120° getrockneten Substanz, gefunden 66.15, berechnet 65.99 pCt. — Schwerer, fast schwarzer Niederschlag; bildet ausgewaschen und getrocknet eine compacte, dunkle Masse mit lebhaftem grüngelblichem Metallreflex.

Triacetyltrioxytoluchinon, $C_7H_3O_2(O C_2H_3O)_3$, entsteht leicht, wenn Chloracetyl und das Oxychinon auf dem Wasserbade erwärmt werden. Der Verdampfungsrückstand wird in heissem Alkohol aufgenommen, die braune Lösung ziemlich stark eingeengt, dann mit heissem Wasser versetzt, beim Erkalten fällt dunkles, gelblich metallglänzendes, scheinbar krystallinisches Pulver heraus, dessen Analyse zu der oben angeführten Formel stimmende Werthe lieferte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	52.83	52.70
Wasserstoff . .	3.71	4.05.

Das triacetylirte Trioxytoluchinon gleicht im Ganzen dem analogen Trioxybenzoderivat, ist jedoch schon in kaltem Weingeist recht merklich, in heissem relativ leicht löslich.

Reductionsmitel wie schweflige Säure, Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure (bei 120°) wirkten auf das Trioxychinon nur schwierig ein; ähnlich verhielt sich auch das Trioxytoluchinon.

Möglicher Weise waren fünfwerthige Phenole direct aus dem triamidirten Resorcin bezüglich Orcin durch Erhitzen mit Salzsäure zu erhalten. Die Lösung des Triamidoresorcinchlorhydrats hatte, nach mehrstündigem Erhitzen auf 160° , nur ganz wenig dunkles Pulver abgesetzt; sie enthielt reichlich Salmiak und zudem eine ungemein veränderliche und überdies sehr leicht lösliche Substanz, deren Isolirung noch nicht genügend gelungen ist. Weniger unbeständig scheint das Derivat des Triamidoorcins zu sein.

Wir erwähnen noch, dass die durch überschüssiges Natron alkalische Lösung des Triamidoresorcinprodukts an der Luft sofort schön

blau wird und allmählig kleine, broncefarbene Nadelchen absetzt, welche nur noch Spuren von Stickstoff (wohl etwas eingemischte fremde Substanz) enthielten.

Die Krystalle lösen sich in reinem Wasser mit blaugrüner Farbe leicht auf; Säuren bewirken keine Fällung, dagegen entstehen durch Metallsalze charakteristische Niederschläge.

Ob hier nicht das eigentlich normale Trioxychinon vorliegt, musste, wegen nothwendigen Abschlusses der Versuche vor den Ferien, späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wir gedenken schliesslich noch einiger Daten, welche anlässlich von Versuchen um Substitutionsderivate der Styphninsäure gesammelt worden sind.

Die Styphninsäure wird durch rauchende Salpetersäure auch in Gegenwart von viel Phosphorsäureanhydrid nicht höher nitrirt. Sie löst sich wohl beim Erwärmen auf, indessen fällt durch Wasser noch unveränderte Substanz heraus. Schmelzpkt. 174.5° . Mit solcher Säure erlangtes und bei 120° getrocknetes Kaliumsalz lieferte 23.76 pCt. Kalium, berechnet für die Formel, $C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, 23.68 pCt. — Wenig oberhalb 40° wird die Styphninsäure durch das vorhin erwähnte Nitrirungsgemisch unter massenhafter Bildung von Kohlendioxyd zerstört.

Durch stark rauchende, erhitzte Schwefelsäure geht die Styphninsäure klar in Lösung, auch bewirkt Wasser keine Fällung; wahrscheinlich ist eine Styphninsulfosäure entstanden, indessen die Versuche um das Tetranitroresorcin haben nicht zum Ziel geführt.

Brom zersetzt in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig befindliche Styphninsäure schon beim gelinden Erwärmen; dabei entsteht viel Brompikrin.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass ein saures Styphnat, etwa das Natriumsalz, $C_6H(NO_2)_3 \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}$, mit Brom zunächst das labile Bromprodukt, $C_6H(NO_2)_3 \begin{cases} OBr \\ OH \end{cases}$, dieses die isomere Bromstyphninsäure, $C_6Br(NO_2)_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, liefern würde.

Streicht Luft, welche Brom passirt hat, durch eine wässrige Lösung des sauren Styphnats, so erfährt die hellgoldgelbe Flüssigkeit schon durch die ersten Gasblasen eine milchige Trübung, welche eine Zeit lang stark zunimmt, dann jedoch sich sammelt und eine Mischung von Oel und fester Substanz absetzt. Der Absatz wird von der überstehenden Flüssigkeit, welche freies Brom und trotzdem unverändertes saures Styphnat enthält, getrennt, abgewaschen, dann mit verdünntem Weingeist (1 Theil Weingeist und 1 Theil Wasser), in welchem das

Öl leicht sich löst, ausgezogen. Doch muss rasch operirt werden, um nicht viel feste Substanz zu verlieren. Diese geht in Chloroform leicht auf und schießt daraus beim Abdunsten in grossen farblosen Krystallen an. Sie riechen noch nach Brompikrin, werden jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform ganz geruchlos erhalten, liefern auch dann mit weingeistigem Aetzkali und Anilin erhitzt, die Pseudocyanürreaction nicht mehr.

Die Analyse dieser Krystalle zeigte, dass nicht mehr aromatische Substanz, sondern wahrscheinlich ein Nitrodibromäthylen, $C_2HBr_2(NO_2)$,^{a)} bezüglich Nitrodibromäthan, $C_2H_3Br_2(NO_2)$,^{b)} vorliege.

	Gefunden		Berechnet	
			a.	b.
Kohlenstoff	10.41	10.49	10.39	10.30
Wasserstoff	0.59	0.56	0.43	1.29
Brom . .	69.35	—	69.26	68.67
Stickstoff .	6.40	—	6.06	6.01.

Es war nun zu ermitteln, ob die hier gegebene Substanz wirklich bloß 2 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalte, bezüglich Aethylamin liefern könne.

Sie geht durch Zinn und concentrirte Salzsäure unter lebhafter Wechselwirkung rückstandslos in Lösung. Die Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Lauge in vorgelegte Salzsäure abdestillirt und das Destillat eingedampft; dabei hinterblieb eine blätterig krystallinische Substanz, welche in absolutem Alkohol total sich löste, auch bei der Prüfung mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge auf primäres Amin die Pseudocyanürreaction sehr intensiv gab. Durch Platinchlorid entstand eine Doppelverbindung, welche alle Eigenthümlichkeiten des Aethylaminchlorhydrat - Platinchlorids, $(C_2H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, zeigte und geglüht, die erforderliche Metallmenge lieferte. Platin gefunden 39.63, berechnet 39.34 pCt.

Hiernach war bei dem Nitrodibromkörper nur an ein Aethylen- oder Aethanderivat zu denken.

Brom wirkte auf den Körper auch bei dreistündigem Erhitzen auf 100° gar nicht ein (Krystallisation, Schmelzpunkt, Tinctionsvermögen wie früher; über diese weiter unten); indessen das Vorliegen einer Aethansubstanz ist dadurch noch nicht bewiesen, fixirt doch z. B. das Tetrabromäthylen nur schwierig Brom, war bezüglich die Verwandtschaft des evtl. Nitrodibromäthylens zu Brom vielleicht so gut wie Null gleich.

Nach Limpricht,¹⁾ mit Salzsäure Zinnchlorür u. s. w. ausgeführte Titrations ergaben, wenn die Reduction der Nitrodibromsubstanz bei gelinder Wärme stattgehabt hatte, für jedes ihrer Moleküle

¹⁾ Diese Berichte XI, 35.

etwas mehr wie sechs, war stärker (bis 160°) erhitzt worden, dagegen 8 Atome Wasserstoff, und wurde demgemäss auch so ein nur eindeutiges Resultat nicht erzielt.

Berücksichtigt man indessen, dass die Zersetzung der Styphninsäure durch Brom wohl schwerlich das an Wasserstoff (im Verhältniss zu den Kohlenstoffatomen) dreimal so reiche Nitrodibromäthan liefern wird, und ferner, dass die oben citirten Analysen im Brom- mehr noch Wasserstoffergebniss von den resp. Werthen für ein Aethan-derivat nicht unerheblich abweichen, während sie zu einem Aethylen-abkömmling gut stimmen, so ist es gerechtfertigt, die schön krystallisirte Nitrobromsubstanz als „Nitrodibromäthylen“ zu qualificiren.

Der aus Styphninsäure (saurem Styphnat) neben Nitrodibromäthylen erhaltene ölige Körper ist im Unterschied zum Aethylendervivat mit Wasserdämpfen flüchtig und wurde durch zweimalige solche Destillation ganz farblos erhalten. Er hatte den penetranten Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Brompikrins, dessen Vorhandensein auch durch eine Brombestimmung erhärtet worden ist. Gefunden 80.25, berechnet für Brompikrin 80.50 pCt. Brom.

Da Brompikrin und Nitrodibromäthylen aus der Styphninsäure nicht ohne complete Zerstörung des aromatischen Kerns entstehen können, so fanden wahrscheinlich erhebliche Oxydationsprocesse statt und war dabei auch Kohlendioxyd zu gewärtigen. In der That entstand durch ursprünglich von Kohlendioxyd ganz freie Luft, nachdem sie Brom dann die Styphnatlösung passirt hatte, in vorgelegtem Barytwasser eine dichte Carbonatfällung.

Das Nitrodibromäthylen krystallisirt in der Regel sehr leicht. Wir verdanken Hrn. Prof. Groth die folgende gefällige Mittheilung über aus Chloroform angeschossenes Präparat:

Grosse, wasserhelle, sechsseitige Prismen, Combinationen eines rhombischen Prismas mit dem Brachypinakoïd, am Ende ein ganz gerundetes Brachydoma. Zwillinge nach einem Makrodoma von circa 45° Neigung, da die Prismenkanten der beiden Krystalle rechtwinklig zu einander stehen. Durch das Brachypinakoïd erblickt man beide optische Axen im Makropinakoïd und symmetrisch zur Axe b liegend.“

Das reine Nitrodibromäthylen schmilzt bei 112° , dunkelt rasch und zersetzt sich zwischen 120 — 125° unter Bildung rothbrauner Dämpfe. Von Wasser wird die Nitrodibromsubstanz nicht gelöst, dagegen leicht namentlich beim Erwärmen, von Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Die Lösung, besonders in Weingeist oder Schwefelkohlenstoff, hinterlässt mitunter nicht Krystalle sondern ein gelbliches Oel. Solches Widerstreben gegen Krystallisation zeigt namentlich die noch nicht ganz reine Substanz. Es wird dadurch bei der Darstellung des Nitrodibromäthylens unrathsam, was sonst nahe läge, diesen Körper

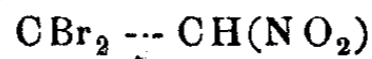
vom flüchtigen Brompikrin durch Dampfdestillation zu trennen; das ölige Residuum ist kaum zu krystallisiren.

Obschon das Nitrodibromäthylen selbst farblos ist, so wird doch die Epidermis durch seine Berührung zinnoberfarben. Der gelöste Nitrobromkörper tingirt übrigens nicht unmittelbar, z. B. war Seide in einer Chloroformlösung nach 24 Stunden ganz unverändert, sondern erst wenn die in Seide, Wolle, Papier u. d. g. aufgezugene oder auf thierischer Haut befindliche Lösung an der Luft eintrocknet. Das Roth ist je nach der Natur der gefärbten Substanz ein Mennige- bis Zinnoberroth, blässt jedoch nach einigen Tagen ab und weicht schliesslich einer gelblichen bis bräunlichen Färbung.

Das Nitrodibromäthylen liefert mit Metallen salzähnliche, indessen nur wenig beständige Verbindungen. Seine alkoholische Lösung wird durch Alkalien, deren Carbonate und durch Ammoniak tief blutroth gefärbt, durch Säuren sofort wieder entfärbt; aber auch für sich hält die Farbe nicht lange an und verschwindet schliesslich vollständig. Auf Zusatz von neutralem Silbernitrat zu den rothen Lösungen (ohne Ueberschuss an Base) oder besser von ammoniakhaltigem Nitrat zur ursprünglichen Lösung entsteht ein feurig zinnoberrother, pulveriger Niederschlag, welcher indessen schon nach wenigen Secunden heller und flockig wird und nach kurzer Zeit in Bromsilber übergegangen ist. Der getrocknete (120°) und der geschmolzene Niederschlag hatte dasselbe Gewicht.

Auch die durch Bleiessig in alkoholischer Nitrodibromäthylenlösung erzeugte ebenfalls pulverige und schön rothe Fällung ist, wenn gleich etwas beständiger wie das Silbersalz, doch nicht haltbar und war nach einigen Stunden in Brommetall übergegangen.

Wird übrigens bei dem Nitrodibromkörper zugegeben was für die Nitroparaffine gilt, dass der reactionsfähige Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome stehen, so ist für das hier vorliegende Nitrodibromäthylen nur die Formel:



zulässig.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

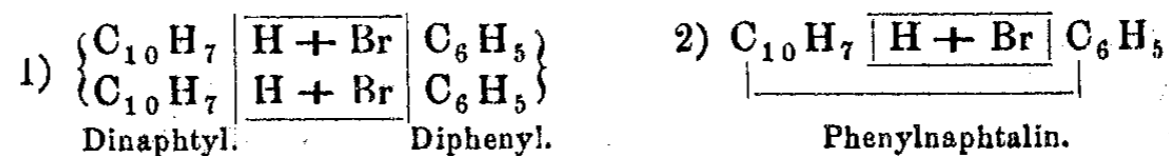
513. Watson Smith: Ueber die Synthese des Phenylnaphtalins.
(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor einigen Monaten von mir veröffentlichten vorläufigen Mittheilung über den obenerwähnten Gegenstand¹⁾ beschrieb ich eine Methode, nach welcher Isodinaphtyl, Diphenyl und ein neuer Kohlenwasserstoff — wahrscheinlich das Phenylnaphtalin — gewonnen worden waren. Dieselben wurden ohne Schwierigkeit von einander durch

¹⁾ Diese Berichte XII, 1896.

Fractioniren getrennt, und durch nachherige Behandlung des neuen Rohprodukts mit siedendem, verdünnten Weingeist wurde der neue Kohlenwasserstoff aufgelöst, während das in diesem Lösungsmittel fast unlösliche Isodinaphtyl unverändert zurückblieb. Durch Sublimation erhielt ich dann den neuen Körper im Zustande der Reinheit. Derselbe bildet schöne, farblose, durchsichtige Blättchen, die eine blaue Fluorescenz zeigen und deren Dämpfe einen angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch besitzen. Bei der Darstellung wurden die berechneten Mengen von Monobrombenzol und Naphtalin durch ein rothglühendes Rohr geleitet. Der Versuch wurde nun so angestellt, dass das Gemisch von Brombenzol und Naphtalin über glühenden Natronkalk geleitet wurde, während früher das Rohr immer theilweise mit Bimsteinstückchen gefüllt war. Das Resultat war kein günstiges, denn es bildeten sich Benzol und ein wenig Diphenyl. Dieser Vorgang ist der früher ²⁾ schon beschriebenen Reaction ganz analog, wo sich durch Ueberleiten von Bromnaphtalin und Benzol über glühenden Natronkalk Naphtalin bildete. Die erste Methode wurde daher zur Gewinnung einer neuen Menge Substanz angewendet. Doch brachte ich bei nachfolgenden Darstellungen eine kleine Veränderung an, indem ich einen Ueberschuss von Naphtalin anwandte, in der Hoffnung, hierdurch auf die Bildung von Phenylnaphtalin hinzuwirken. Die beim ersten Durchleiten erhaltene, weiche, theerartige Masse wurde einer Destillation unterworfen; das dabei übergehende unveränderte Brombenzol und Naphtalin wurde nach Zusatz von Naphtalin wieder durch das rothglühende Rohr geleitet. Dieselbe Operation wurde wiederholt, bis kein Brombenzol mehr überging. Zur Trennung der in dem erhaltenen Gemisch enthaltenen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe wurde nun dasselbe einer Destillation unterworfen, wobei unverändertes Naphtalin, wenig Diphenyl, eine bedeutend grössere Menge des Phenylnaphtalins und verhältnissmässig viel Isodinaphtyl nebst noch höher siedenden Kohlenwasserstoffen übergingen. Die Menge des jetzt erhaltenen Phenylnaphtalins war gleich der des gebildeten Isodinaphtyls, wenn nicht grösser, so dass jedenfalls eine Verbesserung der früheren Methoden vorliegt.

Wenn man die gewonnenen Produkte bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes berücksichtigt, so ergibt sich, dass bei Anwendung der berechneten Mengen von Brombenzol und Naphtalin nach aller Wahrscheinlichkeit die in folgenden Schemata erläuterten Reactionen stattfinden:



¹⁾ Diese Berichte XII, 1896.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Naphtalin scheint die erste Reaction fast vollständig aufzuhören, und die zweite vorzuherrschen, zugleich tritt die einfachere: 3) $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ ein.

Dinaphtyl

Eine Verbrennung des reinen, sublimirten Körpers lieferte die folgenden Ergebnisse:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C_{16}	94.63	94.12
H_{12}	6.01	5.88.

Zwei Dampfdichtebestimmungen in einer Atmosphäre von Stickstoff nach der Methode von Victor Meyer und K. Meyer lieferten nachstehende Zahlen:

I.		II.
B = 722.8	$\left\{ \begin{array}{l} \text{B} = \text{Barometerstand auf } 0^\circ \\ \text{w} = \text{Tension des Wasserdampfs bei } t^\circ \\ \text{S} = \text{Gewicht der Substanz} \\ \text{V} = \text{Gemessenes Luftvolumen} \\ \text{d} = \text{Dampfdichte} \end{array} \right.$	B = 722.8
w = 24.3		w = 24.3
t = 25.5		t = 25.5
S = 0.1336		S = 0.13825
V = 17.3 ccm		V = 17.8 ccm
$d = \frac{S (1 + 0.003665 t) 587780}{(B - w) V}$		

Dampfdichte.

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
I.	$\frac{0.1336 (1 + 0.00365 \cdot 25.5) 587780}{(722.8 - 24.3) 17.3} = 7.10$	7.05
II.	$\frac{0.13825 (1 + 0.003665 \cdot 25.5) 587780}{(722.8 - 24.3) 17.3} = 7.14$	

Der Schmelzpunkt wurde nun von Neuem mittelst eines Geissler'schen Normalthermometers mit grosser Sorgfalt ermittelt und als Mittel mehrerer Bestimmungen wurde $95^\circ - 96^\circ$ als corrigirter Schmelzpunkt gefunden, statt dem früheren $101^\circ - 102^\circ$, welcher mittelst eines gewöhnlichen Instruments gefunden wurde. Mit diesem gewöhnlichen Thermometer zeigte die neu dargestellte Substanz einen Schmelzpunkt von $100^\circ - 101^\circ$, was die Identität der zwei Präparate bestätigt.

Der Inhalt der zwei Glasdampfdichteapparate wurde jetzt mit heissem, absoluten Alkohol behandelt, gut geschüttelt und auf ein Filter gebracht. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde das Phenyl-naphtalin durch Zusatz von Wasser leicht gefällt und schied sich in

mikroskopischen und rein weissen Blättchen aus. Der Körper wurde endlich mit Wasser gewaschen und bei 70° im Luftbad getrocknet.

Eine Verbrennung gab nachstehende Resultate:

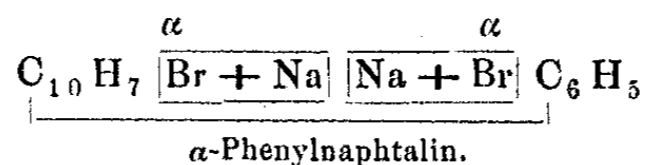
0.23925 g Substanz lieferte 0.11859 g H₂O und 0.82795 g CO₂.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₀ H ₇ C ₆ H ₅
C ₁₆	94.37	94.12
H ₁₂	5.51	5.88
	99.88	100.00.

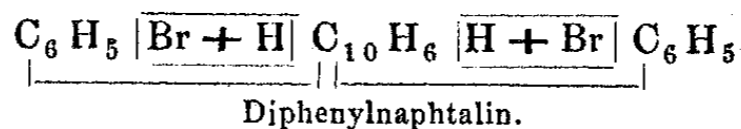
Es sind zwei Isomere, α- und β-Phenylnaphtalin, möglich, wie durch nachstehende Schemata klar wird.



Es scheint mir nun als fast sicher, dass der von mir dargestellte Kohlenwasserstoff das β-Phenylnaphtalin ist, und dies lässt sich auf folgende Weise erklären. Dieses Naphtalinderivat bildet sich aus jenem Reste einer Naphtaliningruppe, der bei höheren Temperaturen am leichtesten gebildet wird. Wenn man nun, wie frühere von mir angestellten Untersuchungen beweisen, das Naphtalin sehr hohen Temperaturen oder der Hitze in Verbindung mit Einwirkung von Halogenen unterwirft, so bildet sich in überwiegender Menge das Isodinaphtyl. Das Isodinaphtyl ist aller Wahrscheinlichkeit nach das ββ-Dinaphtyl, demgemäss das von mir enthaltene Phenylnaphtalin wahrscheinlich das β Isomeren ist. Zur Darstellung des α-Phenylnaphtalins bietet vielleicht die Fittig'sche Reaction ein anwendbares Mittel, wie folgendes Schema zeigt:

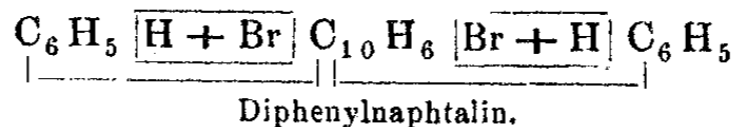


Diese Aufgabe hoffe ich bald zu lösen, wobei auch die Frage, ob es möglich ist, durch Durchleiten eines Gemisches von 2 Mol. Brombenzol mit 1 Mol. Naphtalin durch ein rothglühendes Rohr, ein Diphenylnaphtalin nach dem Schema

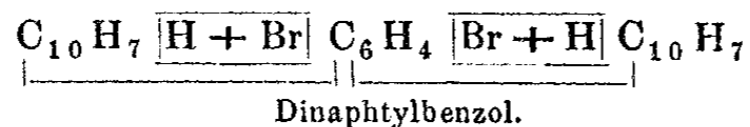


zu erhalten, erledigt werden soll.

Vielleicht ist die Synthese durch Einwirkung von 2 Mol. Benzol auf 1 Mol. Dibromnaphtalin zu erreichen.



Ueberdies ist es auch möglich, dass durch Anwendung eines Gemisches von 1 Mol. Dibrombenzol und 2 Mol. Naphtalin, u. A. ein Dinaphtylbenzol sich bilden kann —



Es ist ferner wohl möglich, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff schon unter den höher siedenden Produkten vorhanden ist, die ich mit den Phenylnaphtyl und Dinaphtyl beim Durchleiten von Naphtalin und Brombenzol durch das rothglühende Rohr erhielt.

Mit der Lösung dieser Aufgaben werde ich mich nun beschäftigen und hoffe bald über weitere Resultate berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

514. A. Pinner: Beiträge zur Kenntniss des Cyanallyls und seiner Verseifungsproducte.

(Eingegangen am 27. October.)

Vor längerer Zeit hat Hr. A. Rinne (diese Berichte VI, 389) die interessante Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl die Anwendung des Aethylalkohols als Verdünnungsmittel vermieden werden müsste, weil alsdann eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ entstehe, welche bei $173\text{--}174^\circ$ siedet, aber bei der Verseifung mit Kalilauge die gewöhnliche feste Crotonsäure liefert. Ich habe ursprünglich zu anderen Zwecken vor einiger Zeit Cyanallyl aus Chlorallyl darzustellen versucht und unter Anderem auch das Chlorallyl mit Cyankalium bei Gegenwart von Weingeist zersetzt. Hierbei war ich erstaunt, kaum Spuren von Cyanallyl auftreten zu sehen, dagegen in reichlicher Menge die von Rinne beschriebene Verbindung. Jedoch ausser dieser Verbindung wurde in grosser Menge und in vollendeter Reinheit erhalten: Propylencyanid (bereits von Claus (Ann. Chem. Pharm. 191, 38) beobachtet, jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt), ferner Brenzweinsäure in solcher Quantität, dass sie als das Hauptproduct der Reaction anzusehen ist, und endlich Triallylamin.

Die Isolirung dieser verschiedenen Verbindungen geschah in folgender Weise. Chlorallyl wurde mit 1 Vol. Weingeist und 1 Vol. Wasser und etwas mehr als der äquivalenten Menge gut gepulvertem Cyankalium in einer Stöpselflasche unter häufigem Schütteln 4 Wochen stehen gelassen, alsdann die von der Salzmasse abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat, welches stark alkalisch reagirte, wurde mit Salzsäure neutralisirt, nochmals abdestillirt und das jetzt erhaltene Destillat, welches ausser dem Wein-

geist viel unzersetztes Chlorallyl enthielt, wieder mit Cyankalium in Berührung gebracht. Der von der ersten Destillation gebliebene Rückstand bildete zwei Schichten, von denen die obere abgehoben und fractionirt, die untere mit Salzsäure stark angesäuert und sehr häufig mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach Verjagung des Aethers vollkommen farblose Krystalle von Brenzweinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$. Die aufschwimmende ölige Schicht zeigte beim Fractioniren in kurzer Zeit zwei constante Siedepunkte, bei $176-178^\circ$ und bei $252-254^\circ$, dagegen gingen bei $112-120^\circ$ (der Siedetemperatur des Cyanallyls) nur wenige Tropfen über. Der bei $176-178^\circ$ siedende Antheil zeigte alle Eigenschaften der von Rinne beschriebenen Verbindung. Eine Analyse des Körpers selbst ist nicht ausgeführt worden, wohl aber die von verschiedenen Derivaten desselben.

Die bei $252-254^\circ$ siedende Fraction zeigte sich in der Analyse als Propylencyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

	Gefunden	Berechnet
C	63.52 pCt.	63.83 pCt.
H	7.24 -	6.38 -
N	29.31 -	29.78 -

Das Propylencyanid ist eine farblose, allmähig schwach gelblich werdende Flüssigkeit, die in der Kälte zu prächtigen, durchsichtigen Prismen erstarrt und dann bei etwa 12° wieder schmilzt. Es lässt sich leicht verseifen und liefert dabei Brenzweinsäure.

Die oben erwähnten, mit Salzsäure neutralisirten und von Weingeist befreiten, basischen Verbindungen wurden zur Trockene verdampft, durch Ausziehen mit absolutem Weingeist der Salmiak entfernt und die weingeistige Lösung nach Verjagung des Weingeistes mit concentrirter Natronlauge versetzt. Es schied sich ein stark basisch und allylartig zugleich riechendes Oel ab, welches ganz constant von $150-151^\circ$ siedete und sich als Triallylamin, $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$, erwies. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich und giebt ein in grossen, gelben Prismen anschliessendes, ziemlich lösliches Platinsalz, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.68 pCt.	28.82 pCt.
C	31.80 -	31.44 -
H	5.07 -	4.66 -
N	4.8 -	4.08 -

Das Chlorhydrat des Triallylamins zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Beim Eindampfen seiner Lösung im Wasserbad hinterbleibt es als grossstrahlig krystallinische Masse, lässt man aber seine Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten, so bleibt ein zäher vollkommen amorpher, leicht löslicher Rückstand, der mit Platin-

chlorid ein fast vollkommen unlösliches und amorphes Platindoppelsalz liefert.

Das Entstehen dieser verschiedenen Verbindungen in derselben Reaction ist leicht verständlich. Schon Claus hat nachgewiesen, dass bei der Zersetzung der Halogenderivate der ungesättigten Verbindungen zugleich durch Addition von HCN die Dicyanide der entsprechenden gesättigten Verbindungen entstehen. In unserem Falle entsteht demnach neben Cyanallyl, $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, das β -Propylencyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Bei der leichten Verseifbarkeit des Propylencyanids wird ein grosser Theil desselben durch das entstandene KHO in Brenzweinsäure umgesetzt. Andererseits wird das bei dieser letzteren Reaction auftretende Ammoniak mit dem überschüssig vorhandenen Chlorallyl in Wechselwirkung treten und Triallylamin bilden. (Eine Tetraallylammoniumverbindung habe ich nicht zu isoliren vermocht. Ihre Entstehung ist auch bei der alkalischen Reaction der Reaktionsmasse zweifelhaft.)

In ganz anderer Weise verläuft die Reaction bei der Einwirkung von Chlorallyl auf Cyankalium in wässriger Lösung bei Ausschluss von Alkohol. Lässt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen, so erfolgt sie äusserst langsam und nur wie es scheint bis ein gewisser Procentsatz Chlorallyl sich umgesetzt hat. Denn wenn man Chlorallyl und Cyankalium in concentrirtester, wässriger Lösung unter häufigem Umschütteln etwa 8 Tage in Berührung lässt, das aufschwimmende Chlorallyl abhebt und fractionirt, so erhält man circa 10 pCt. über 100° siedende Antheile, die fast lediglich aus Cyanallyl bestehen, und wenn man andererseits Monate hindurch die Einwirkung statthaben lässt und die aufschwimmende Oelschicht in gleicher Weise behandelt, so findet man gleichfalls die weit überwiegende Menge Chlorallyls noch unzersetzt. Die gleiche Beobachtung erwähnt Claus in der oben citirten Abhandlung bei der Zersetzung des Jodallyls durch Cyankalium. Ausser Cyanallyl entsteht bei der Umsetzung des Chlorallyls durch wässrige Cyankaliumlösung nur Brenzweinsäure in ganz geringer Menge, Propylencyanid konnte nicht aufgefunden werden.

In seiner klassischen Untersuchung über die Constitution der Allylverbindungen und über die Crotonsäure (Diese Berichte VI, 386) hat bekanntlich Kekulé festgestellt, dass die Allylverbindungen die Constitution $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{---} \text{CHR}$ besitzen, während die Crotonsäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ constituirt ist. Kekulé ist nun geneigt, eine Atomverschiebung beim Uebergang des Chlor- oder Jodallyls in Cyanallyl anzunehmen, weil letzteres bei der Oxydation nur Essigsäure liefert. Aber abgesehen davon, dass der Begriff Atomverschiebung nur die Umschreibung, nicht die Erklärung einer chemischen Reaction

ist, scheint es sehr unwahrscheinlich zu sein, dass eine ohne Temperaturerhöhung sich vollziehende, äusserst einfache Reaction mit einer Atomumlagerung verbunden sein sollte. Ich habe daher den Verseifungsprocess bei dem Cyanallyl und der Verbindung desselben mit Alkohol noch einmal studirt, und habe, so weit es möglich war, auch hier hohe Temperaturen vermieden. Die Verseifung wurde mit Salzsäure und mit weingeistiger Kalilauge ausgeführt.

Verseifung des Cyanallyls mit Salzsäure.

Das Cyanallyl löst sich leicht in stark rauchender Salzsäure. Lässt man die Lösung über Nacht stehen und neutralisirt alsdann die etwas verdünnte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so scheidet sich in mehr oder minder grosser Menge ein schnell erstarrendes Oel ab. Es wurde, da die Verbindung in Wasser ziemlich löslich sich erwies, die Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausgekocht und nach dem Verjagen des Aethers ein öldurchtränkter Rückstand erhalten, der aus Aether häufig umkrystallisirt eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung lieferte, deren Schmelzpunkt bei 159° lag. Seiner Zusammensetzung nach scheint dieser Körper ein Crotonamid zu sein $C_4H_5ONH_2$, wenn auch die Zahlen nicht ganz scharf stimmen. Allein ich habe auf seine Bildung weniger Werth gelegt, weil die gleichzeitig auftretende, flüssige Verbindung nicht rein dargestellt werden konnte und weil der bei 159° schmelzende Körper jedenfalls ein Product secundärer Zersetzung (durch das Natriumcarbonat) ist.

Wird dagegen Cyanallyl mit Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder besser erwärmt man 1—2 Stunden lang die Flüssigkeit im Wasserbade auf $50 - 60^{\circ}$, so scheidet sich reichlich Salmiak aus und man kann nun durch Aether eine Säure extrahiren, die bei circa 200° unter reichlicher Salzsäureentwicklung siedet. Diese Säure ist

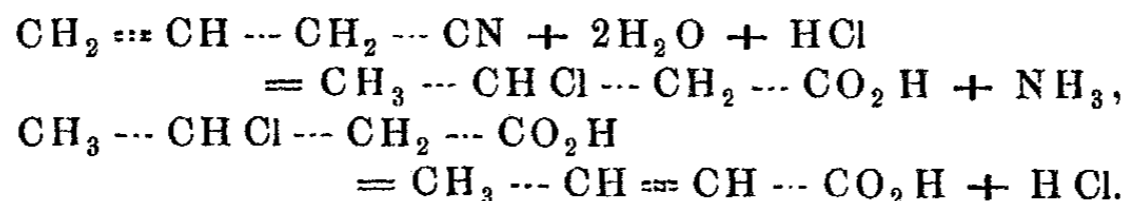
Monochlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

In reinem Zustande konnte ich die Säure selbst wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht erhalten. In der destillirten Verbindung wurden

	Gefunden	Berechnet
C	42.4 pCt.	39.2 pCt.
H	6.9 -	5.7 -
Cl	22.0 -	29.0 -

Ein Silbersalz aus der nicht destillirten Verbindung wurde in der Weise erhalten, dass zu mit etwas Salpetersäure angesäuertem Silbernitrat die Chlorbuttersäure gesetzt, vom gefällten Chlorsilber filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt wurde. Es entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und beim Erwärmen mit Wasser sich vollständig zu Chlorsilber zersetzt. (Auch beim Trocknen zersetzt sich das Salz etwas).

Eine Silberbestimmung ergab 48.5 pCt. statt 47.1 pCt. Silber. Der Uebergang des Cyanallyls in die entsprechende Säure durch Salzsäure findet demnach nur bei gleichzeitiger Addition von Salzsäure unter Bildung einer leicht zersetzlichen Chlorbuttersäure statt, und es ist deshalb die Entstehung der Crotonsäure leicht verständlich selbst wenn das Cyanallyl als $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CN}$ constituiert betrachtet wird. Die Crotonsäure würde nämlich alsdann in zwei auf einander folgenden Reactionen entstehen:



In ganz analoger Weise sollte nach meiner Meinung die Verseifung des Cyanallyls durch Kalilauge erfolgen; zunächst sollte sich durch gleichzeitige Addition von Wasser die β -Oxybuttersäure bilden und diese dann bei der Destillation in Crotonsäure und Wasser zerfallen. Ich habe daher Cyanallyl durch Kalilauge zu verseifen gesucht. Allein wässrige Lauge übt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein und selbst bei Anwendung weingeistiger Kalilauge musste ich mehrere Tage auf 50—60° erwärmen, um die Verseifung zu bewirken. Dass bei dieser lang dauernden Wirkung der überschüssigen Kalilauge auf die etwa entstandene Oxybuttersäure diese letztere zersetzt werden musste, war vorauszusehen, ich habe aber gleichwohl, wenn auch ohne Erfolg, die Oxybuttersäure zu isoliren gesucht. Es wurde deshalb nach beendeter Verseifung die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der aus der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Eine Verbrennung dieser unreinen syrupartigen Substanz lieferte nahezu die für Crotonsäure erforderlichen Zahlen.

In gleicher Weise wie das Cyanallyl wurde die bei 176—178° siedende Verbindung desselben mit Alkohol, die, wie aus dem Folgenden sichtbar ist, nichts anderes ist als Aethoxybutyronitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} = \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sowohl mit Salzsäure wie mit weingeistiger Kalilauge verseift.

Lässt man dieses Nitril mit stark rauchender Salzsäure über Nacht stehen und zieht die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung eine bei 71° schmelzende Krystallmasse, welche sich als das Amid der Aethoxybuttersäure erwies.

	Gefunden		Berechnet für
			$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	54.59	54.23 pCt.	54.96 pCt.
H	10.23	10.25 -	9.92 -
N	11.12	—	10.69 -

Erwärmt man aber das Nitril 1—2 Stunden mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich reichlich Salmiak aus, und Aether entzieht der Masse eine flüssige Säure, die bei ca. 213—220° siedet und die die Aethoxybuttersäure sein musste. Durch die Verbrennung allein konnte freilich keine Entscheidung herbeigeführt werden, denn die Zusammensetzung der Aethoxybuttersäure $C_6H_{12}O_3$ ist nahezu dieselbe wie die der durch Abspaltung von Alkohol aus ihr entstehenden Crotonsäure $C_4H_6O_2$. Es musste daher die Molekulargrösse festgestellt werden, und dies geschah, da die Säure farblos und leicht in Wasser löslich ist, durch Titriren mit Natronlauge. Hierbei wurde gefunden, dass 1 Molekül Natronlauge genau 132 Gewichtstheile der Säure neutralisire, und in der That hat die Säure $C_6H_{12}O_3$ das Molekulargewicht 132. So können demnach aus der Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol das Amid und die freie Säure der Aethoxybuttersäure gewonnen werden.

Endlich wurde die somit als Nitril der Aethoxybuttersäure constatirte ursprüngliche Verbindung mit absolut weingeistiger Kalilauge verseift, was wiederum mehrere Tage in Anspruch nahm. Das überschüssige Kaliumhydrat wurde darauf mit Kohlensäure entfernt und die Lösung verdunstet. Da das Kaliumsalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war und ein anderes, schwer lösliches Salz als Niederschlag nicht erhalten werden konnte, wurde das Kaliumsalz zum Theil durch Schwefelsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether extrahirt. Allein auch diese Methode, die Säure zu fassen, führte nicht zum Ziel, die freie Säure zersetzte sich bei der Destillation zum grossen Theil. Daher wurde schliesslich aus dem Kaliumsalz mittelst Jodäthyl der Aethyläther dargestellt und eine bei 172—174° siedende Flüssigkeit gewonnen, welche der Analyse nach ein Gemenge von Aethoxybuttersäureäther und Oxybuttersäureäther zu sein scheint. Es wurden nämlich gefunden: C = 57.4, 57.85 und 57.84 pCt., H = 10.2, 9.2 und 9.9 pCt., während der Aether der Aethoxybuttersäure $C_8H_{16}O_3$ verlangt: C = 60, H = 10 pCt. und der Aether der Oxybuttersäure $C_6H_{12}O_3$: C = 54.5, H = 9.1 pCt. Es müsste daher durch die andauernde Einwirkung der Kalilauge auf die Aethoxybuttersäure zum Theil die Aethylgruppe eliminirt worden sein. Ich kann jedoch diesem Versuche keine entscheidende Bedeutung beimessen.

So glaube ich denn die Behauptung aussprechen zu dürfen, dass bei der Darstellung des Cyanallyls keinerlei Umsetzung des Allylradicals eintritt, dass jedoch bei der Verseifung des Cyanallyls durch Salzsäure β -Chlorbuttersäure, durch Kalilauge β -Oxybuttersäure zunächst gebildet, und dass diese beiden durch Kalilauge zu der gewöhnlichen Crotonsäure umgesetzt werden.

515. A. P. N. Franchimont: Darstellung von Essigsäureester.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Pflanzencellulose gab ich an, dass das Essigsäureanhydrid mit Hülfe von geschmolzenem Natriumacetat nicht leicht auf Cellulose reagirt und dass ich, weil ich die Wirkung des Natriumacetats als die eines schwachen wasserentziehenden Mittels betrachtete, statt desselben Schwefelsäure genommen hätte, die aber eine Spaltung der Cellulose verursachte.

Seitdem habe ich ein anderes wasserentziehendes Mittel, nämlich geschmolzenes Chlorzink, versucht und beobachtet, dass dann ein Acetylderivat der Cellulose und zwar wie die Analyse und die Acetylbestimmung zeigen das vollständig acetylrte entsteht, worüber ich in kurzem näher berichten werde.

Ich habe dieselbe Methode, (Erwärmen mit dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen geschmolzenem Chlorzink), auch auf die andern Kohlehydrate und mit gutem Erfolg angewandt, denn alle geben gleich leicht vollständig reine Acetylderivate.

Auf Mannit ist die Wirkung, obgleich sehr heftig auch sehr glatt, man bekommt in wenigen Minuten den aus Aether prachtvoll krystallisirenden, bei etwa 120° schmelzenden Hexacetylmanit.

Mit Glycerin war die Reaction, wahrscheinlich weil es sich nicht mit dem Anhydrid mischt, auf einmal so heftig, dass Explosion stattfand.

Die Methode scheint mir sehr empfehlenswerth, weil sie sehr rasch verläuft, also Zeit spart, weil kein Erhitzen auf hohe Temperatur nöthig ist, Umlagerungen also weniger zu befürchten sind, und weil sie reine und wie es scheint immer die höchst acetylrten Produkte liefert.

Versuche, diese Reaction auch auf andere Säureanhydride auszudehnen, sind schon vorgenommen, so wie auch eine Darstellung der Methyl- und Aethylderivate mit Hülfe des Chlorzinks.

Bei günstigem Erfolg hoffe ich der Gesellschaft bald nähere Mittheilung darüber machen zu können.

Leiden, 24. October 1879.

516. G. Bruylants: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Jod- und Bromwasserstoffsäure.¹⁾

(Eingegangen am 28. October.)

Die Verwandtschaft der Halogene zum Wasserstoff nimmt ab vom Fluor bis zum Jod. Die Richtigkeit dieses Satzes, der sich auf

¹⁾ Vgl. Bulletins de l'Académie Royale des Sciences de Belgique, 2. série tome XLVII, No. 6, juin 1879.

eine grosse Zahl von Thatsachen stützt, erhellt leicht aus der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren. Während dieselbe die Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, zu deren Darstellung sie ja benutzt wird, nicht verändert, zersetzt sie die Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Wasser, Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung des Halogens.

Bei der Bromwasserstoffsäure verläuft diese Reaction nur theilweise und erfordert eine gewisse Wärmemenge; bei der Jodwasserstoffsäure erfolgt sie vollständig und schon bei niedrigerer Temperatur. Man kann daher diese Säuren nicht ebenso darstellen, wie die früher genannten. Zu ihrer Darstellung hat man seine Zuflucht zur Zersetzung der Phosphorverbindungen des Broms und des Jods durch Wasser genommen. Aber diese Methode, die sich bei Darstellung kleiner Mengen Säure ziemlich brauchbar erweist, bietet grosse Schwierigkeiten und sogar gewisse Gefahren in Folge der Bildung von phosphoriger Säure und von Phosphoniumjodid, wenn man einigermaßen bedeutendere Mengen dieser Körper nach derselben darstellen will. Ausserdem bleibt eine gewisse Menge dieser Säuren in Wasser gelöst, mit dem sie eine Verbindung von constantem Siedepunkt bilden, aus welcher man sie durch blosse Anwendung von Wärme nicht austreiben kann. Eine gewisse Menge Halogen kann man hierbei also, wenn nicht als verloren, so doch wenigstens als gebunden betrachten. Ferner sind die so erhaltenen Jod- und Bromwasserstoffsäure feucht und lassen sich nicht vollständig von dem beigemengtem Wasser befreien.

Ich will in dieser Notiz eine praktische und leicht ausführbare Darstellungsmethode dieser beiden Säuren beschreiben, welche ich in der letzten Zeit zu wiederholten Malen, namentlich zur Darstellung von Jodwasserstoff angewandt habe.

Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass Jod und Brom sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gewissen organischen Substanzen verbinden und unter dem Einfluss der Wärme wieder in Form von Jod- und Bromwasserstoffsäure austreten. Der Gedanke, diese Reaction für die Darstellung der Bromwasserstoffsäure zu verwerthen, ist schon von Laurent, gelegentlich seiner denkwürdigen Arbeiten über das Naphtalin, ausgesprochen worden. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass bei der Flüchtigkeit gewisser bromirter Verbindungen dieses Kohlenwasserstoffs diese Reaction nicht praktisch ist. Später empfahlen die HH. Pellet und Champion¹⁾ zu gleichem Zweck die Einwirkung des Broms auf die Paraffine. Jedoch hat diese Methode den Nachtheil, dass dabei eine ziemlich bedeutende Menge Brom gebunden wird. Ich habe in der That nur wenig mehr

¹⁾ Pellet und Champion, Comptes rendus, 70, 620.

als die Hälfte des Broms in Form von Bromwasserstoffsäure erhalten können.

Das Studium der Einwirkung der Halogene auf das Copaivaöl brachte mich auf den Gedanken, diese Reaction zur Darstellung der Jod- und Bromwasserstoffsäure zu benutzen. Das Copaivaöl besteht aus einem Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Terpene, welcher der Formel $(C_5H_8)_3$ oder $(C_5H_8)_4$ entspricht und bei 250—255° siedet. Man erhält es durch Destillation von Copaivabalsam mit Wasserdämpfen oder durch Erhitzen desselben in einer Retorte auf 300°. ¹⁾ Das so gewonnene Produkt muss vorher über Chlorcalcium getrocknet werden.

Mit einer gewissen Menge Copaivaöl lässt sich fast die dreifache Gewichtsmenge Jod oder Brom in die betreffenden Wasserstoffsäuren überführen. Ich bin bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben. In eine tubulirte Retorte, die mit einem Rückflusskühler verbunden ist und 500 ccm fasst, bringt man das ätherische Oel, etwa 60 g. Am andern Ende des Kühlers befindet sich eingebogenes Glasrohr, welches die Verbindung zwischen der Retorte und einem Trockenthurm für Gase, dessen untere Abtheilung einen leichten Asbestpfropf enthält und in dessen obere Oeffnung ein Entwicklungsrohr mündet, herstellt. Man erwärmt das Oel ein wenig, löst dann nach und nach 20 g Jod auf und lässt dann die Temperatur steigen. Nach einigen Augenblicken beginnt eine reichliche und regelmässige Gasentwicklung; wenn sie abnimmt, lässt man die Retorte ein wenig erkalten und führt eine neue Menge Jod ein. Da die Reaction jetzt nicht mehr so lebhaft wie bei dem ersten Zusatz ist, so kann man eine grössere Portion eintragen. Man erhitzt wiederum und fährt mit der Operation fort, bis man 150 g Jod zugesetzt hat. Bei mehrfach wiederholten Versuchen lieferten mir 150 g Jod 145—150 g Jodwasserstoffsäure.

Der grösste Theil des Oels wird während dieser Reaction fest; ein geringer Theil verwandelt sich in Cymol und vielleicht in Dicymol. Ich behalte mir übrigens vor, später auf diese Frage zurückzukommen.

Was die Darstellung der Bromwasserstoffsäure nach dieser Methode betrifft, so verfährt man dabei fast genau ebenso, nur thut man hier gut, das Gas 2 oder 3 Trockenthürme durchstreichen zu lassen. Man muss ausserdem die Vorsicht gebrauchen, das Brom in einen Tropftrichter zu bringen und daraus langsam, Tropfen für Tropfen, 20 g zu dem Oel fliessen zu lassen und die Retorte zu erwärmen; wenn dann die Entwicklung weniger lebhaft ist, lässt man die Masse erkalten

¹⁾ Der Copaivabalsam enthält durchschnittlich 50 pCt. ätherisches Oel, es kommt indessen vor, dass der Betrag an Oel bis auf 80 pCt. steigt.

und giebt eine neue Menge Brom, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln zu. 60 g Oel und 150 g Brom gaben mir 142 g Bromwasserstoffsäure.

Löwen, October 1879.

517. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

(Eingegangen am 29. October.)

Schon vor 7 Jahren habe ich einige Resultate meiner Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs mitgetheilt (diese Berichte V, 172). Ausser der Wärmetönung bei der Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen enthält die Mittheilung die Wärmetönungen bei der Bildung der übrigen Oxyde und Säuren durch Oxydation des Radikals NO. Um die Wärmetönung bei der Bildung dieser Körper aus den Elementen berechnen zu können, war noch die Bildungswärme der Verbindung NO zu messen. Zur Messung dieser Grösse war es nothwendig, besondere Apparate verfertigen zu lassen, und es schien mir demnach zweckmässig, die schon erreichten Resultate zu publiciren ohne diese letztgenannte Messung abzuwarten, um so mehr, weil kurz vorher viele Irrthümer sich in die Arbeiten anderer Forscher durch Benutzung älterer, ungenauer Messungen dieser Werthe eingeschlichen hatten. Als ich vor etwa 4 Jahren den noch fehlenden Werth gemessen, hatte die Publication meiner langen Reihe von Abhandlungen über die Affinitätsphänomene begonnen, und um diese nicht zu unterbrechen, wurde die Publication meiner Arbeit über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs von Jahr zu Jahr verschoben. Vor Kurzem habe ich nun meine Untersuchung über diesen Gegenstand in den Festschriften der Universität zu Kopenhagen publicirt, und aus dieser Abhandlung entlehne ich die unten folgenden Zahlenresultate. Die Abhandlung selbst, welche eine genaue Darlegung der ganzen Untersuchung enthält, wird bald als Abschnitt XXXII meiner thermochemischen Untersuchungen erscheinen.

Für die Bildungswärme des Stickstoffoxyds habe ich einen Werth gefunden, der bedeutend von demjenigen abweicht, welchen Hr. Berthelot gefunden hat; denn während dieser Forscher die Bildungswärme des Stickoxyds zu -4330° angiebt, habe ich

$$(N, O) = -36395^{\circ}$$

gefunden. Ich habe in der angegebenen Abhandlung genau entwickelt, dass die von Hrn. Berthelot zur Messung dieser Werthe benutzte Methode keine sicheren Resultate zu geben vermag, weil die zur Zersetzung des Ammoniumnitrits hinzugeführte Wärmemenge das 2- bis 12fache der zu messenden Reactionswärme beträgt. In meinen

entsprechenden Versuchen war die zur Zersetzung des Ammoniumnitrits benutzte Wärmemenge nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der zu messenden Reactionswärme, und während Hr. Berthelot in seinen 4 Versuchen durchschnittlich nur 138 ccm Stickstoff entwickelte, habe ich bei jedem meiner 8 Versuche durchschnittlich 552 ccm Stickstoff entwickelt. Während Hr. Berthelot für die Zersetzung eines Moleküls Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser eine Wärmeentwicklung von 80400° fand, gaben meine Versuche nur 71770° . Durch diese Abweichung in der Bildungswärme des Radikals NO entstehen bedeutende Differenzen zwischen den von Hrn. Berthelot angegebenen und den von mir gefundenen Werthen für die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen, während unsere Resultate bezüglich derjenigen Grössen, welche von der Bildungswärme des Stickoxyds unabhängig sind, gut übereinstimmen. Die folgende Tafel zeigt die Grösse der Differenzen zwischen meinen Zahlen und den von Hrn. Berthelot (Ann. chim. phys. [5] Vol. 6 p. 178) aus seinen Versuchen berechneten.

Reaction.	Berthelot.	Thomsen.
(N ₂ , O ₂)	— 86600 ^c	— 72790 ^c
(N ₂ , O ₄)	— 48660	— 33650
(N ₂ , O ₃ , Aq)	— 51800	— 36460
(N ₂ , O ₅ , Aq)	— 14800	+ 180

Die Differenzen betragen für 1 Mol. Stickstoff demnach 14000 bis 15000 Wärmeeinheiten.

Die durch meine Versuche erhaltenen Fundamentalwerthe sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N ₂ , H ₄ , O ₂)	64950 ^c	{ Bildung des Ammoniumnitrits aus seinen Elementen Oxydation des Stickoxyd zu gasförmiger Untersalpetersäure Absorption der gasförmigen Untersalpetersäure durch Wasser Oxydation der wässrigen Lösung der Untersalpetersäure durch Sauerstoff Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen.
(N ₂ O ₂ , O ₂)	39140	
(N ₂ O ₄ , Aq)	15510	
(N ₂ O ₄ Aq, O)	18320	
(N ₂ , O)	— 18320	

Aus diesen Werthen berechnet man leicht nach der bekannten Methode die Wärmetönungen bei der Bildung der 5 Oxydationsstufen des Stickstoffs aus den Elementen; sie sind in der folgenden Tafel enthalten.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N ₂ , O)	- 18320°	} Gasförmige Produkte.
(N ₂ , O ₂)	- 72790	
(N ₂ , O ₄)	- 33650	
(N ₂ , O ₃ , Aq)	- 36460	} Wässrige Lösungen.
(N ₂ , O ₄ , Aq)	- 18140	
(N ₂ , O ₅ , Aq)	+ 180	

In den unten folgenden drei Tafeln habe ich die Wärmetönungen für verschiedene Reactionen zusammengestellt, welche die Bildung oder Zersetzung hieher gehörender Körper veranlassen, und zwar enthält die erste Tafel die Wärmetönung für Reactionen, in welchen Oxyde oder Säuren des Stickstoffs gebildet oder zersetzt werden; die zweite enthält die Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien, salpetersauren Salze aus ihren Elementen, während die dritte Tafel diejenigen Wärmetönungen enthält, welche der Bildung der salpetersauren Salze nach der Formel (R, O₂, N₂O₄, n H₂O) entsprechen; dieser Tafel habe ich die Lösungswärme der Salze hinzugefügt.

Tafel I. Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N ₂ , O)	- 18320°	} N ₂ O aus NO und N gebildet } NO ₃ , NH ₄ aus N ₂ O und 2 H ₂ O gebildet
	(NO, N)	+ 18075	
	(N ₂ O, 2 H ₂ O)	- 30340	
Stickoxyd	(N, O)	- 36395	} wässrige Lösung } Bildung von N ₂ O ₃ Aq aus N ₂ O ₂
	(N ₂ , O ₃ , Aq)	- 36460	
Salpetrige Säure	(N ₂ O ₂ , O, Aq)	+ 36330	} Bildung von NO ₂ HAq aus NO } - - - - - NO ₂ } Bildung von NO ₂ .NH ₄ aus N ₂ und 2 H ₂ O
	(N, O ₂ , H, Aq)	+ 15950	
	(NO, O, H, Aq)	+ 52345	
	(NO ₂ , H, Aq)	+ 32775	
Untersalpetersäure	(N ₂ , 2 H ₂ O)	- 71770	} Lösungswärme } Bildung von N ₂ O ₅ Aq aus N ₂ } - - - - - N ₂ O } - - - - - N ₂ O ₂ } - - - - - N ₂ O ₄ } Bildung von NO ₃ H aus N } - - - - - NO } - - - - - NO ₂ } Lösungswärme } Bildung von NO ₃ HAq aus N } - - - - - NO } - - - - - NO ₂ } - - - - - NO ₂ HAq
	(N, O ₂)	- 16825	
	(NO, O)	+ 19570	
	(NO ₂ , Aq)	+ 7755	
	(N ₂ , O ₅ , Aq)	+ 180	
	(N ₂ O, O ₄ , Aq)	+ 18500	
	(N ₂ O ₂ , O ₃ , Aq)	+ 72970	
Salpetersäure	(N ₂ O ₄ , O, Aq)	+ 33830	
	(N, O ₃ , H)	+ 26690	
	(NO, O ₂ , H)	+ 63085	
	(NO ₂ , O, H)	+ 43515	
	(NO ₃ H, Aq)	+ 7580	
	(N, O ₃ , H, Aq)	+ 34270	
	(NO, O ₂ , H, Aq)	+ 70665	
	(NO ₂ , O, H, Aq)	+ 51095	
	(NO ₂ HAq, O)	+ 18320	

Tafel II. Wasserfreie salpetersaure Salze.

	Reaction.	Wärme- lösung.	Erklärungen.
Kalium	(K, N, O ₃)	104660°	In diesen Reactionen werden die Salze aus ihren Elementen gebildet.
Natrium	(Na, N, O ₃)	96430	
Lithium	(Li, N, O ₃)	96800	
Thallium	(Tl, N, O ₃)	43330	
Silber	(Ag, N, O ₃)	13920	
Barium	(Ba, N ₂ , O ₆)	196100	
Strontium	(Sr, N ₂ , O ₆)	190210	
Calcium	(Ca, N ₂ , O ₆)	173590	
Blei	(Pb, N ₂ , O ₆)	75860	

Tafel III. Wärmetönung bei der Bildung der salpetersauren Salze nach der Formel (R, O₂, N₂O₄) und Lösungswärme derselben.

	Reaction.	Wärme- tönung.	Lösungs- wärme.
Kalium	(K ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	242960°	— 17040°
Natrium	(Na ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	226500	— 10060
Lithium	(Li ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	227240	+ 600
Thallium	(Tl ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	120300	— 19940
Silber	(Ag ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	61480	— 10880
Barium	(Ba, O ₂ , N ₂ O ₄)	229750	— 9400
Strontium	(Sr, O ₂ , N ₂ O ₄)	223860	— 4620
Calcium	(Ca, O ₂ , N ₂ O ₄)	207240	+ 3950
Blei	(Pb, O ₂ , N ₂ O ₄)	109510	— 7610
Strontium	(Sr, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	231540	— 12300
Calcium	(Ca, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	218440	— 7250
Cadmium	(Cd, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	124870	— 5040
Magnesium	(Mg, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	214530	— 4220
Zink	(Zn, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	142180	— 5840
Nickel	(Ni, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	124720	— 7470
Kobalt	(Co, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	123330	— 4960
Kupfer	(Cu, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	96950	— 10710

Die Lösungswärme gilt für das durch die Formel des Salzes gegebene Gewicht des Salzes z. B. K₂N₂O₆, PbN₂O₆ u. s. w.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1879.

518. Raphael Meldola: Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten.

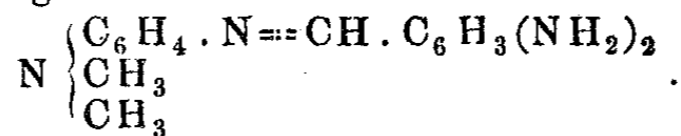
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kürzlich mitgetheilten, interessanten Notiz hat Hr. Otto N. Witt¹⁾ die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluy-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Juni 1879.

lendiamin beschrieben, bei welcher sich ein neuer, blauer Farbstoff bildet, dem die folgende Formel zukommt:



Bei Reactionen dieser Art greift der Sauerstoff der Nitrosogruppe die Methylgruppe des Metatoluylendiamins an. Vor der obenerwähnten Mittheilung von Hrn. Witt hatte ich einige vorläufige Versuche über die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole angestellt, bei denen ich zu neuen Farbstoffen, mit deren Untersuchung ich nun beschäftigt bin, gelangte. Da die von mir erhaltenen, neuen Verbindungen eine von der durch Witt's „Toluylenblau“ gekennzeichneten Körperklasse verschiedene Constitution besitzen müssen, will ich meine Untersuchungen auf die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten, beschränken. Die folgende Darstellung der β -Naphtolverbindung mag als typisches Beispiel der angewandten Gewinnungsart dienen.

1 Molekül β -Naphtol wird bei einer Temperatur von ungefähr 110°C . in dem gleichen Gewicht Eisessig gelöst und in die Lösung nach und nach 1 Molekül Nitrosodimethylanilinhydrochlorid eingetragen, wobei das Gemenge bald eine schöne, blaue Farbe und Bronzeglanz annimmt. Nachdem die Reaction beendet ist, wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und setzt zu der Lösung Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheiden sich dann prachtvolle, lange, bronzefarbene Nadeln, die Kupferglanz zeigen, aus. Sie sind das salzsaure Salz der Base und lösen sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger, blauvioletter Farbe.

In gleicher Weise habe ich die entsprechenden Verbindungen von Resorcin und α -Naphtol dargestellt. Erstere ist ein dem β -Naphtolkörper sehr ähnlicher, blauvioletter Farbstoff, letztere giebt eine schöne, rothe Lösung. Bei beiden eben erwähnten Phenolen muss man jedoch zur Vollendung der Reaction auf eine höhere Temperatur als beim β -Naphtol erhitzen.

Schliesslich sage ich noch Hrn. Witt für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir das Feld dieser von mir begonnenen Untersuchungen gütigst überlassen hat, meinen besten Dank.

Atlas Works, Hackney Wick, London.

519. F. Seelheim: Ueber die Flüchtigkeit des Platins in Chlorgas.

(Eingegangen am 30. October.)

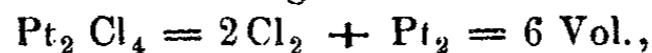
Schon vor längeren Jahren stellte ich den folgenden Versuch an. In eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase wurde ein dünnes

Platinblech gebracht und durch Umgebung der Röhre mit starken Gasflammen zum hellen Glühen erhitzt. Hierauf wurde ein langsamer Chlorstrom durch die Röhre geleitet und dies Verfahren 24 Stunden ununterbrochen fortgesetzt. Nach dieser Zeit fand sich, dass die Röhre hinter dem Platinblech mit einer Menge von Platinkrystallen bekleidet war. Die Krystalle zeigten die Formen $\infty O \infty . O$, ∞O , $\frac{\infty O . n}{2}$, waren schön ausgebildet, kompakt, glänzend und die Formen selbst ohne Vergrößerung erkennbar. Später stellte ich denselben Versuch in einer Porcellanröhre im Kohlenfeuer an, setzte ihn aber nur einige Stunden fort. Er lieferte wieder Krystalle von denselben Formen, nur waren sie kleiner. Ich sandte eine Probe dieser Platinkrystalle 1873 an Hrn. Prof. R. Böttger in Frankfurt. Obgleich die Einwendung nicht gemacht werden kann, dass das Platin durch den Chlorstrom mechanisch mitgeführt sei, indem es dann als unkrystallinischer Anflug hätte erscheinen müssen, stellte ich doch neuerdings noch den folgenden Versuch an, um die Flüchtigkeit des Platins in einer Chloratmosphäre zu beweisen. In ein kleines Porcellankölbchen mit sehr engem Halse wurde, nachdem es mit einem Lehmbeschlag versehen war, etwas Platinchlorür gebracht und das Kölbchen ohne es zu verschliessen in einem gewöhnlichen, transportablen Ofen zum hellen Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten und vorsichtigem Zerschlagen zeigte sich, dass das Platin sublimirt war. Ein Theil bildete in dem unteren Theile der Röhre eine kleine Kuppe von netzartig vereinigten Krystallen und unterhalb derselben war die Wand und der Boden des Kölbchens mit mikroskopischen, aber vollkommen ausgebildeten Platinkrystallen bekleidet, die wieder die oben angegebenen, spiegelnden Flächen zeigten. Offenbar war die Weissglühhitze nicht völlig erreicht, sonst würde sich der Platindampf höher erhoben haben. Die mitgetheilten Versuche beweisen nun mit vollkommener Sicherheit, dass das Platin im Chlorgase durchaus flüchtig ist. Von Platinchlorür war in einem wie im anderen Falle nichts zu bemerken. Da nun die Annahme einer Dissociation des Chlors bei den Versuchen von V. und C. Meyer ¹⁾, wie dieselben bemerken, auf der Voraussetzung beruht, dass das Platinchlorür beim Erhitzen einen absolut nicht flüchtigen Rückstand lässt, so verfällt nach Obigem mit dieser Voraussetzung auch der einzige Grund, worauf sich jene Annahme stützte, und man braucht nicht zu den beiden hypothetischen Erklärungen zu greifen, welche Ad. Lieben ²⁾ unter der Bedingung versucht, dass das Porcellan und das Platin keine Spur von Gas in Freiheit gesetzt habe. Die durch die Herren Meyer

¹⁾ Diese Berichte XII, 1426.

²⁾ Compt. rend. 89, No. 6.

beobachtete Erscheinung, dass das Volum des Chlors bei ihren Versuchen um ein Drittel grösser gefunden wurde, als bei niederen Temperaturen, würde sich in vollkommener Uebereinstimmung mit der Beobachtung durch die Gleichung erklären:



wobei 2 Vol. durch Platingas eingenommen werden. Der Versuch gewinnt dadurch nur an Interesse, dass er ebensowohl eine Bestimmung der Dampfdichte des Platins, als derjenigen des Chlors darstellt. Es bliebe nur durch quantitative Versuche zu entscheiden, ob das Molekül des Platins aus einem oder zwei Atomen besteht.

Eine andere Frage ist es, wie man sich die Verflüchtigung des Platins im Chlorgas zu denken habe. Eine chemische Einwirkung muss dabei stattfinden, da das Platin in indifferenten Gasen bei derselben Temperatur nicht flüchtig ist. Durch die Versuche von Troost und Hautefeuille¹⁾ ist bereits bewiesen, dass wenn man Platin in Chlorgas auf 1400° C. erhitzt, sich Platin in Krystallen absetzt und ferner, wenn man das Gas plötzlich abkühlt, sich Platinchlorür absetzt. Sie nehmen an, dass das Gas nicht Platin, sondern Platinchlorür bei 1400° enthalte, welches sich durch Abkühlung wieder dissociirt und Platinkrystalle absetzt. Wenn diese Auffassung die richtige ist, so würde, wenn das Molekül des Platinchlorürs $\text{Pt}_2 \text{Cl}_4$ ist, die Dampfdichte des Chlors in den Versuchen der HH. Meyer grösser, wenn das Molekül PtCl_2 ist, höchstens gleich der normalen gefunden sein müssen und eine Dissociation des Chlors wäre nach den Versuchen der HH. Meyer nur noch wahrscheinlicher. Man bleibt aber mehr in Uebereinstimmung mit dem unmittelbaren Ergebnisse der Versuche und mit den Erscheinungen der Dissociation, wenn man annimmt, dass das Platinchlorür in dem glühenden Gasgemische nicht stabil enthalten ist, sondern sich fortwährend bildet und wieder zersetzt. In diesem Falle würde zwar in dem Gasgemische immer etwas Platinchlorür neben freiem Platin vorhanden sein, dessen Menge aber bei den von V. und C. Meyer angewandten Temperaturen so gering wäre, dass sie keinen merkbaren Einfluss auf das Volum hat. Wie dem aber auch sei, so kann doch nicht an eine Dissociation des Chlors gedacht werden, bis man sich versichert hat, dass kein Dampf eines anderen Körpers dem Chlorgase beigemischt ist.

Utrecht, 28. October 1879.

¹⁾ Compt. rend. 84, 947.

520. A. Koch: Ueber den schwefelhaltigen Farbstoff aus Paraphenyldiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Fortsetzung meiner Untersuchung¹⁾ über die von Lauth entdeckte Gruppe schwefelhaltiger Farbstoffe habe ich zunächst die Zusammensetzung des Farbstoffs aus Phenyldiamin zu ermitteln gesucht.

Von den drei isomeren Phenyldiaminen giebt nur die Paraverbindung einen hierher gehörigen Farbstoff. Man erhält ihn bei successiver Behandlung der sauren Lösung von salzsaurem Paraphenyldiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als salzsaures Salz in Form grün kantharidenglänzender, oft in einander verschlungener Krystalle, die durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind.

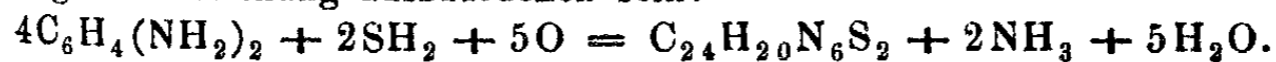
Diese Verbindung ist leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und Alkohol löslich; reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen; durch schwache Oxydationsmittel und schon durch den Sauerstoff der Luft wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt, während starke Oxydationsmittel die Verbindung vollständig zerstören. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffes; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf.

Die freie Base des Farbstoffes wurde durch Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak in kleinen, braunschwarzen Blättchen erhalten. Die Substanz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_3S$, die aus andernorts zu entwickelnden theoretischen Gründen wohl zu der Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ verdoppelt werden muss.

Base $C_{24}H_{20}N_6S_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	63.15 pCt.	63.08	62.95 pCt.
H	4.39 -	4.63	4.69 -
N	18.42 -	17.94	—
S	14.04 .	13.75	— .

Die Reaction verläuft demnach hier insofern etwas anders als beim Dimethylparaphenyldiamin, als der Eintritt des Schwefels von einer theilweisen Abspaltung von Ammoniak begleitet ist. Nach der gefundenen Zusammensetzung würde die Bildung der Verbindung durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



¹⁾ Diese Berichte XII, 592.

²⁾ Compt. rend. 82, 1441.

Die Farbstoffbase zeigt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das salzsaure Salz, unterscheidet sich jedoch von diesem, abgesehen von der Form der Krystalle, durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Von dem Farbstoff habe ich noch die folgenden Salze analysirt:

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH + 4H_2O$.

Seine Eigenschaften und Bildungsweise wurden oben angeführt. Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

	Berechnet	Gefunden	
$4H_2O$	11.98 pCt.	12.21	12.41 pCt.

Wasserfreie Verbindung: $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH$.

	Berechnet	Gefunden	
N_6	15.88 pCt.	15.70	— pCt.
Cl	13.42 -	13.60	13.54 - .

Schwefelsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot SO_4H_2 + 1H_2O$.

Durch Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Kleine spiessige, grün metallglänzende Nadeln. Im luft-trocknen Salz wurde ein Molekül Krystallwasser gefunden.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	3.14 pCt.	3.38	pCt.
S	17.33 -	17.34	- .

Salpetersaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2NO_3H + 4H_2O$.

Durch Sättigen der freien Base mit HNO_3 erhalten. Braune Nadeln mit grünlichem Flächenschimmer.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	11.01 pCt.	11.38	pCt.
N	19.24 -	19.37	- .

Oxalsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot C_2O_4H_2 + 4H_2O$.

Aus der freien Base und Oxalsäure erhalten. Bildet dunkelgrüne Nadeln.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	11.65 pCt.	11.88	pCt.
C	57.14 -	56.97	-
H	4.03 -	4.21	- .

Zinnchloriddoppelverbindung, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH \cdot ZnCl_2 + 1H_2O$.

Durch Versetzen des in Salzsäure gelösten salzsauren Salzes des Farbstoffes mit $ZnCl_2$ erhalten. Rothbraune, grünlich schimmernde haarförmige Krystalle.

	Gefunden	Berechnet	
H_2O	2.80 pCt.	2.63	pCt.
Cl	21.10 -	21.34	-
Zn	9.49 -	9.80	-

Quecksilberchloriddoppelverbindung, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH$
 $\cdot HgCl_2$.

Dargestellt durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid.

Gefunden	Berechnet
Cl 17.50 pCt.	17.75 pCt.

Durch Behandlung der Farbstoffbase mit geschmolzenem, essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung des Farbstoffs gebildet. Dieselbe wurde jedoch nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten; sondern stellte auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nur eine fast weisse Masse von krystallinischem Habitus dar. Die Analyse ergab für die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{16}N_4S_2(NHC_2H_3O)_2$ nur annähernde Zahlen. Dass eine Acetylverbindung vorlag, wurde aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, durch die der ursprüngliche Farbstoff wieder erzeugt wurde, erkannt.

Berlin, Organisches Laborat. d. Kgl. Technischen Hochschule.

521. C. Wurster: Ueber die durch Oxydationsmittel aus Di- und Tetraparaphenylendiamin entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. November.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]

Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Sendtner und Hrn. Schobig nachgewiesen, dass die roth und blau gefärbten Körper, welche aus Dimethylparaphenylendiamin und Tetramethylparaphenylendiamin in saurer Lösung durch Oxydationsmittel entstehen, keinen Sauerstoff enthalten, sondern wasserstoffärmere Verbindungen sind. Ueber die Constitution der betreffenden Körper wollte ich mich damals noch nicht aussprechen, da ich jedoch für einige Zeit verhindert bin, die wissenschaftliche Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortzuführen, so sehe ich mich veranlasst, die Ansicht, die ich mir über die Natur derselben gebildet habe, hier in Kürze mitzutheilen.

Der rothe Farbstoff aus Dimethylparaphenylendiamin lässt sich als ziemlich beständige Bromverbindung isoliren. Noch leichter wird derselbe als Ferrocyanverbindung erhalten, wenn die sehr concentrirte saure Lösung des schwefelsauren Diamins mit einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium zusammengebracht wird. Das in Wasser mit rother Farbe etwas lösliche Salz bildet glänzende, dunkelgrüne Nadelchen, die sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen lassen.

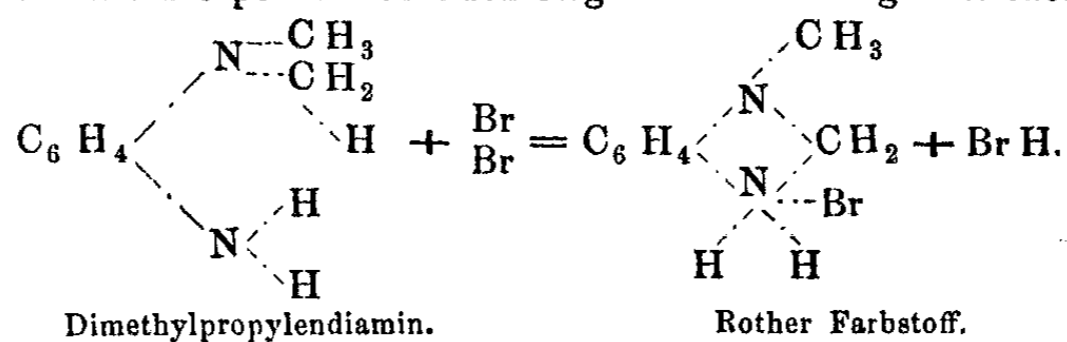
Betrachtet man die Eigenschaft des rothen Farbstoffs:

- 1) nur in Verbindung mit einer Säure beständig zu sein,
- 2) durch Reductionsmittel sogar schon mit Alkohol glatt in die ursprüngliche Base überzugehen,
- 3) durch starke Alkalien die ursprüngliche Base neben braunen Azokörpern zu regenerieren,

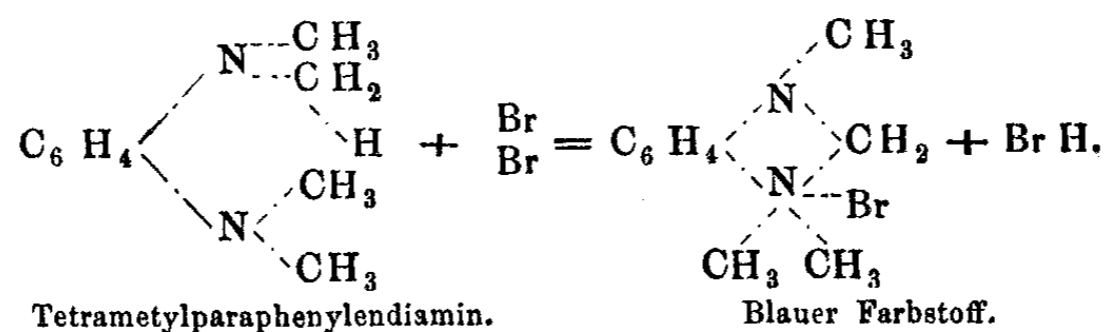
so erscheint die Annahme einer Bildung von Azokörpern, oder einer Verkettung mehrerer Moleküle durch eine Stickstoff- oder eine Kohlenstoffbindung, unwahrscheinlich.

Am einfachsten lässt sich die Bildung und die Eigenschaft dieser Körper erklären, wenn man annimmt, dass eine Stickstoffkohlenstoffbindung eintritt und zwar zwischen einer Methangruppe und der Amidogruppe. Durch diese Bindung geht die Amidogruppe in eine Ammoniumverbindung über, welche sich zwar in ihren Eigenschaften von den völlig alkylirten Ammoniumbasen unterscheidet, sonst aber doch gewisse Aehnlichkeiten mit den Ammoniumbasen zeigt ¹⁾.

Der rothe Körper würde nach folgender Gleichung entstehen:



Der blaue Farbstoff:



Durch Reductionsmittel wird die Bindung N --- CH₂ gelöst, es entsteht glatt die ursprüngliche Base zurück.

Ich hoffe bald in der Lage zu sein, die hier entwickelten Ansichten experimentell fester begründen zu können.

New-York, den 26. September 1879.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte IX, 886.

522. R. Anschütz: Ueber Tetrabromäthane.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. November.)

Bei der Einwirkung von Brom auf gewöhnliche Bibrombernsteinsäure hat Bourgoin¹⁾ einen bei 54.5° schmelzenden, bei 206° siedenden Körper erhalten, durch dessen Analysen er bewogen wurde dieser Substanz die Formel $C_2H_2Br_4$ beizulegen.

Weitere Thatsachen, die bestätigen, dass der betreffende Körper wirklich die eben gegebene Zusammensetzung besitzt, finden sich nicht angeführt. Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab mir bis jetzt nur Perbromäthylen und Perbromäthan. Nach den Perbromirungsversuchen von Merz und Weith²⁾ war es von herein wahrscheinlich, dass diese beiden Körper sich jedenfalls unter den Reaktionsprodukten finden mussten, auch wenn man weniger Brom anwandte als zu alleiniger Bildung dieser Substanzen aus Bibrombernsteinsäure sich berechnet, und es war mir bei der Durchsicht der Literatur bereits aufgefallen, dass diese Substanzen beim Studium der Einwirkung von Brom auf Bibrombernsteinsäure früher nicht beobachtet wurden.

Dem Bourgoin'schen Tetrabromäthan bin ich noch einmal in der Literatur begegnet und zwar bei den Perbromirungsversuchen, die Kessel³⁾ mit dem sogenannten Aethylidenoxychlorid anstellte. Dort wird der Schmelzpunkt der Substanz, die Kessel für identisch hält mit dem bei 54.5° schmelzenden, bei 206° siedenden Tetrabromäthan, als bei 52°, der Siedepunkt bei 220° liegend angegeben. Auch hier wurde das Auftreten von Perbromäthylen nicht beobachtet, was man, wie gesagt, nach den Resultaten der Perbromirungsversuche von Merz und Weith hätte erwarten dürfen, um so mehr, als sich zu Folge der Angaben dieser Forscher das Perbromäthylen bei der Perbromirung der Aethanverbindungen vorzugsweise bildet. Bei der Reaction von Kessel scheint es kaum zweifelhaft, dass hier in der That Perbromäthylen vorlag und mit Perbromäthan verwechselt wurde, und vieles spricht dafür, dass sich die Sache bei dem von Bourgoin beschriebenen Bromirungsprodukt der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure ebenso verhält. Die Analysen von Bourgoin fallen als Gegenbeweis nicht allzu schwer in's Gewicht, da die procentische Zusammensetzung der Körper C_2Br_4 und $C_2H_2Br_4$ sehr nahe übereinstimmt:

	Berechnet für C_2Br_4	Berechnet für $C_2H_2Br_4$
C	6.98	6.94
H	—	0.58
Br	93.02	92.48
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

¹⁾ Ann. chim. phys. (1873) [4] 29, 378; (1874) [5] 2, 227.

²⁾ Diese Berichte XI, 2238.

³⁾ Diese Berichte X, 1667.

Die Elementaranalyse so hoch bromirter, organischer Substanzen ist bekanntlich eine Schwierigkeit, die erst neuerdings durch die ausgezeichnete Verbrennungsmethode von Kopper, deren ich mich ausschliesslich bediente, als zuverlässig überwunden angesehen werden darf.

Beiläufig sei bemerkt, dass, wenn sich die Identität des Bourgoin'schen Tetrabromäthans mit Perbromäthylen unzweideutig nachweisen lässt, damit abermals eine der Valenztheorie widersprechende Thatsache beseitigt wäre, denn die beiden anderen, ausserdem bekannten Tetrabromäthane sind ihren Bildungsweisen nach die einzigen, die von der Valenztheorie vorausgesehen werden.

Die Versuche, die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure weiter zu bromiren, waren in der Absicht wiederholt worden, möglicher Weise ein für die Constitution dieser Säure beweiskräftiges Reactionsprodukt zu isoliren, was mir vorläufig noch nicht gelang. Gleichzeitig musste ich es natürlich als meine Aufgabe betrachten, die beiden anderen, in der chemischen Fachliteratur beschriebenen Tetrabromäthane genau kennen zu lernen und dieselben in einer Form zu gewinnen, in der sie mit Sicherheit als chemische Individuen angesehen werden durften. Bei dem sog. Acetylentetrabromid kann dieser Zweck als erreicht gelten, und die über diesen Körper gesammelten Erfahrungen sollen in Kürze mitgetheilt werden. Auf die ziemlich umfangreichen Literaturangaben über das Acetylentetrabromid hier näher einzugehen, scheint überflüssig. Der Körper wird beschrieben als eine selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwicklung grösstentheils zersetzt. Das Acetylentetrabromid, durch Addition von Brom an Acetylen dargestellt, zeigte genau die eben beschriebenen Eigenschaften. Um einen Beweis dafür zu haben, dass factisch in dem Additionsprodukt von Brom an Acetylen ein wohlcharakterisirtes, chemisches Individuum vorlag, wurde zunächst die Destillation unter stark vermindertem Druck versucht. Bei etwa 36 mm Quecksilberdruck im Apparat lag der Siedepunkt des Acetylentetrabromids bei durchgehendem Luftstrom bei 137—137.2°. Das Destillat war vollkommen farblos, stark lichtbrechend und erstarrte nicht bei — 24°. Derselbe Körper wurde noch auf einem anderen Wege dargestellt. Nach einer kurzen Notiz von Sabanejeff¹⁾ erhält man beim Behandeln von alkoholischem Acetylentetrabromid mit Zink glatt das Bibromäthylen (Acetylenbibromid). Diese Angabe kann ich nur bestätigen. Die Reaction, die beim Eintragen von Zinkstaub in eine alkoholische Lösung von Acetylentetrabromid entsteht, ist sehr energisch, man darf den Zinkstaub nur in kleinen Portionen zusetzen und hat dennoch von Zeit zu Zeit gutes Kühlen nöthig. Den Siede-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1441. Corr.

punkt des aus reinem Acetylentetrabromid dargestellten Bibromäthylens fand ich 110—111°, während Sabanejeff 106—109° angiebt. Das Bibromäthylen besitzt einen chloroformähnlichen Geruch, es scheint sich nicht zu polymerisieren, wohl aber verbindet es sich bei Sommertemperatur allmählich mit Sauerstoff um in eine Acetylverbindung übergehen. Das genaue Studium der letzteren Reaction wurde unterlassen, da Demole seine derartigen Versuche noch nicht abgeschlossen hat.

Lässt man in das trockne Bibromäthylen aus Acetylentetrabromid tropfenweise die berechnete Menge Brom fließen, so wird jeder Tropfen anfangs mit zischendem Geräusch absorbiert, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich, es entsteht glatt ein Tetrabromäthan. Um die Identität dieses Tetrabromäthans mit dem Acetylentetrabromid festzustellen, wurde auch der durch Addition von Brom an Bibromäthylen erhaltene Körper im luftverdünnten Raume destillirt; er ging bei etwa 41 mm Quecksilberdruck im Apparat bei 139—139.2° über und erstarrte gleichfalls nicht bei —24°. Die specifischen Gewichte der beiden Präparate wurden mit der Westphal'schen Wage bestimmt:

Acetylentetrabromid aus Acetylen spec. Gew. 2.9517 bei 17.5°.

Acetylentetrabromid aus Acetylenbibromid - 2.9469 - 17.5°.

Der zuletzt beschriebene Versuch zeigt, dass in dem bei 110° bis 111° siedenden Bibromäthylen das symmetrische, zweifachgebromte Aethylen, das Acetylenbibromid vorliegt. Zu dieser Anschauung führen auch folgende, mit den Thatsachen übereinstimmende Betrachtungen. Vergleicht man die Siedepunkte von Aethylenbibromid und Aethylidenbibromid, so ergibt sich:

Aethylenbibromid: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, Siedep. 131° } Diff.

Aethylidenbibromid: $\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$, - 114° } 17°.

Vorausgesetzt, dass zwischen dem symmetrischen und dem unsymmetrischen Bibromäthylen ein ähnliches Verhältniss stattfindet, darf man erwarten, dass der Siedepunkt des unsymmetrischen Bibromäthylens etwa bei 93—94° liegt.

Sym. Bibromäthylen: $\text{CHBr}=\text{CHBr}$, Siedep. 110—111° } Diff.

unsym. Bibromäthylen: $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$, Siedep. 93—94° } 17°.

Sehen wir uns nach Siedepunktangaben über Dibromäthylen in der Literatur um, so wird für das Dibromäthylen aus Bromvinylbromid, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}_2$, von Reboul¹⁾ der Siedepunkt 88°, von Tawildarow²⁾ 91° angegeben. Dieses Bibromid polymerisirt sich leicht, an ihm ist unter anderem von Demole³⁾ die so viel Aufsehen erregende Umwandlung durch directe Sauerstoffaddition in Bromacetyl-

1) Ann. Chem. Pharm. 126, 270.

2) ibid. 176, 22.

3) Diese Berichte XI, 315, 1307.

bromid beobachtet worden. Von Demole wird der Siedepunkt dieses Dibromäthylens, das sich sehr leicht polymerisirt, einmal zu $87-92^{\circ}$ ¹⁾, ein anderes Mal zu $87-95^{\circ}$ ²⁾ angegeben. Der Mittelwerth aus der letzteren Beobachtung stimmt mit der obigen Berechnung noch besser als Reboul's Zahl, er kommt hinaus auf den von Tawildarow gegebenen Siedepunkt.

Hiernach unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, erstens, dass die beiden eben besprochenen Bibromäthylene von einander verschiedene Körper sind, zweitens, dass das Sabanejeff'sche Bibromäthylen, das symmetrische Acetylenbibromid und das von Demole zu den Sauerstoffadditionen verwandte Bibromäthylen der unsymmetrische Körper ist. Damit ist aber die Grundlage, auf der sich die Speculationen zur Erklärung der Sauerstoffaddition an das bei $87-95^{\circ}$ siedende Bibromäthylen aufbauten, eine ganz andere geworden; denn Demole giebt diesem Körper, für den es meiner Meinung nach unzweifelhaft nachgewiesen wurde, dass er der unsymmetrische ist, die symmetrische Formel: $\text{BrHC}::\text{CHBr}$.

An dieser Stelle möchte ich darauf aufmerksam machen, dass es eine Eigenschaft nur der unsymmetrischen, hierhergehörigen Verbindungen zu sein scheint, Polymerisationsphänomene zu zeigen. Das unsymmetrische Bibromäthylen, $\text{CH}_2::\text{CBr}_2$, dargestellt aus Tribromäthan, $\text{CH}_2\text{Br}::\text{CHBr}_2$, ist durch Bromaddition von Lennox in das unsymmetrische Tetrabromäthan, $\text{CH}_2\text{Br}::\text{CBr}_3$, übergeführt worden. Diese Substanz wird als eine bei 200° nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit beschrieben, die in einer Kältemischung zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Ich bin überzeugt, dass sich das unsymmetrische Tetrabromäthan im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren lässt und man so in dem Siedepunkt dieser Substanz ein Kriterium finden kann, sowohl für ihre Reinheit, als für ihre Verschiedenheit von Acetylen-tetrabromid. Mit der Wiederholung der Versuche von Lennox bin ich zur Zeit noch beschäftigt, auch beabsichtige ich das Pentabromäthan aus Perbromäthylen und Bromwasserstoff einer- und aus Tribromäthylen mit Brom andererseits darzustellen.

Erhitzt man Acetylen-tetrabromid mit Brom und Wasser 24 Stunden lang auf $180-185^{\circ}$, so bildet sich neben relativ wenig Perbromäthan, vorzugsweise Perbromäthylen; beide Körper lassen sich bei Befolgung der Angaben von Merz und Weith durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander trennen.

Bonn, 30. October 1879.

¹⁾ Diese Berichte XI, 316.

²⁾ Diese Berichte XI, 1308.

Correspondenzen.

523. A. Kopp, aus Paris, den 1. September 1879.

Comptes rendus No. 21.

(26. Mai 1879.)

Ueber die Bildung der Steinkohle von Hrn. Fremy. Bis jetzt sind die Bedingungen, unter denen die Vegetabilien sich in die schwarze, bituminöse, zum Theil schmelzbare und in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Masse, die wir Steinkohle nennen, verwandeln, unbekannt gewesen. Hr. Fremy versuchte es, diese Frage aufzuklären und fand einige chemische Reactionen, mit deren Hülfe man das Holz, den Torf, die verschiedenen Lignitarten, die Steinkohle und den Anthracit von einander zu unterscheiden vermag.

Durch verdünnte Kalilauge wird Holz kaum angegriffen, wogegen Torf eine gewisse Menge Humussäure an dieses Lösungsmittel abgibt; Lignit oder fossiles Holz enthält auch etwas Humussäure, kann aber weder mit Holz noch mit Torf verwechselt werden, da es durch Behandlung mit Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt wird und vollständig in unterchlorigsauren Salzen löslich ist. Der dichte Lignit enthält fast keine Humussäure mehr, löst sich aber in Salpetersäure und in unterchlorigsauren Salzen, während die Steinkohle und der Anthracit sowohl in den neutralen Lösungsmitteln als auch in Säuren, Alkalien und unterchlorigsauren Salzen vollkommen unlöslich sind.

Hr. Fremy hat versucht, die Steinkohle künstlich darzustellen, und zu diesem Zwecke einerseits das Zellgewebe, andererseits die Bestandtheile, welche dasselbe gewöhnlich begleiten, in geschlossenen Röhren auf 200 bis 300° erhitzt. Hierbei bildeten sich Säuren, gasförmige Körper, Wasser und Theer, doch behielten die angewendeten Substanzen ihren ursprünglichen Bau, und zeigte die erhaltene Masse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Steinkohle.

Hingegen verwandeln sich die Stoffe, welche in den Zellen enthalten sind, wie Zucker, Stärke, Gummiharze u. s. w., in der Hitze und unter Druck in schwarze Substanzen, welche in den Lösungsmitteln unlöslich sind und durch ihre chemische Zusammensetzung, ihr Aussehen und ihre Eigenschaften der Steinkohle sehr nahe stehen. Nach der Meinung des Verfassers haben sich die Vegetabilien zuerst in Torf und dann erst in Steinkohle verwandelt, und soll diese Umwandlung einer Art Gährung zuzuschreiben sein. Aehnlich wie die oben genannten Substanzen, lässt sich auch die Humussäure, welche aus Torf, aus Bestandtheilen des Holzes, oder aus Zucker erhalten

wird, durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in eine der natürlichen Steinkohle sehr ähnliche Masse verwandeln.

Hr. Soret macht auf die Fluorescenz aufmerksam, welche eine ganze Reihe von Erdmetallen in ihren Salzlösungen zeigen, und welche nur durch die äussersten ultravioletten Strahlen des Inductionsapparates hervorgerufen wird. So zeigen die Lösungen von schwefelsaurem Cer und Cerchlorid eine violette Fluorescenz, das Lanthanchlorid eine hellblaue, das schwefelsaure Didym und Didymchlorid eine tiefdunkelblaue, das Terbiumchlorid eine gelbgrüne, das Ytterbiumchlorid eine indigblaue u. s. w.

Hr. Marchand reclamirt seine Priorität bezüglich der Auffindung des Lithiums im Meerwasser, welche Untersuchungen vor denen Bunsen's im Jahre 1846 und 1850 bereits von ihm ausgeführt worden sind.

Nach Hrn. Jousselin ist es günstiger, zur Darstellung verschiedener Guanidinsalze statt von dem kohlsauren Guanidin auszugehen das sulfocycansaure Salz mit Salpetersäure zu zersetzen. Man erhält so eine Krystallmasse, welche an der Pumpe abgesaugt, dann mit etwas Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen wird. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen eine zweite Krystallisation von unreinerem Nitrat, welches etwas Nitrosoguanidin enthält.

Comptes rendus No. 22.

(1. Juni 1879.)

Ueber die Amalgame der Alkalien von Hrn. Berthelot. Der Verfasser hat thermische Untersuchungen über die Amalgame der Alkalien angestellt und zwar benutzte er feste Amalgame, welche 7 pCt. Kalium und 10 pCt. Natrium enthielten und also nahezu den Formeln Hg_3K und Hg_2Na entsprachen. Er behandelte diese Körper mit Wasser und mit Salzsäure und beobachtete eine Temperaturschwankung von 17 bis 18°; das Gewicht der angewandten Substanz betrug 1 bis 5 g.

Einwirkung des Wassers.

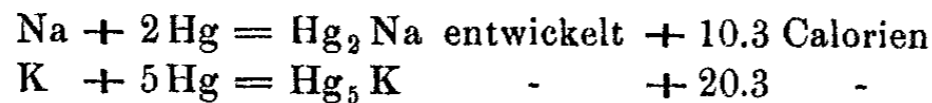
Für 1 Aequivalent gelöstes Metall	Na = 23 g, K = 39.1 g.
Natriumamalgam und Wasser	= + 32.6 Calorien.
Kaliumamalgam und Wasser	= + 27 Calorien.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure (1 Aeq. in 11).

Natriumamalgam und Salzsäure	= + 46.5 Calorien
Kaliumamalgam - - -	= + 41.2 -

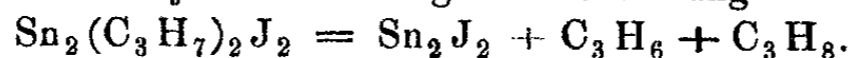
Die Zahlen der ersten kleinen Tabelle entsprechen nur einer unvollständigen Zersetzung, während mit Salzsäure eine vollständige stattfindet.

Die Bildungswärme dieser Amalgame ist leicht aus der bekannten Oxydationswärme der Alkalimetalle zu berechnen.



Ueber Zinnpropyle und Zinnisopropyle von HH. Cahours und Demarçay.

Bei der Darstellung des Dijoddizinnpropyls, $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$, durch Einwirkung von Propylenjodür auf Zinnfolie unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation und erhält immer eine beträchtliche Menge eines rothen Rückstandes von Zinndijodür, Sn_2J_2 . Das Dijoddizinnpropyl zersetzt sich bei 250° in ein Gemenge von Propylen, Propylwasserstoff und Zinnjodür nach folgender Gleichung



Die Destillation muss daher im Vacuum vorgenommen werden. Auch das Dijoddizinnäthyl erleidet eine ähnliche Zersetzung.

Das Dijoddizinnpropyl stellt eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit dar, welche bei 270 bis 273° siedet und welche mit verdünnter Kalilauge eine weisse, amorphe Masse liefert, die unlöslich in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist und die Zusammensetzung des Dizinnpropyloxyds besitzt. Durch die Einwirkung von kochender Salzsäure erhält man ein Oel, welches beim Erkalten schöne, bei 80 bis 81° schmelzende Krystalle von Dichlordizinnpropyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, giebt. Nimmt man zu der Darstellung statt des Zinns eine zehnprocentige Natriumlegirung dieses Metalles, so erhält man Jodtrizinnpropyl als farblose, bei 260 bis 262° siedende Flüssigkeit von der Formel $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{J}$. Wird dieser Körper mit Kali destillirt, so geht ein flüchtiges Produkt über, welches fast unlöslich in Wasser ist, in schönen Prismen krystallisirt und alkalische Reaction zeigt. Es ist das bei 22° schmelzende Hydrat $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{O}, \text{H}_2\text{O}$, welches mit organischen und Mineralsäuren gut krystallisirende Salze liefert.

Zinnisopropyl. Erhitzt man Isopropyljodür in geschlossenen Röhren einige Tage im Wasserbade mit Zinnfolie, so wird es noch leichter angegriffen als das Propyljodür und man erhält Dijoddizinnisopropyl, welches bei 265 bis 268° siedet und beim Erhitzen auf 250° Zinndijodür ausscheidet. Durch Einwirkung von Kalium- und Ammoniumhydroxyd erhält man das entsprechende Oxyd als amorphe, weisse Masse, welche sich in Säuren unter Bildung von Salzen löst.

Ersetzt man das Zinn durch eine zehnprocentige Natriumlegirung dieses Metalles und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man das Trizinnisopropyljodür, $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{J}$, eine zwischen 256 und 258° siedende Flüssigkeit, welche sich bei der Behandlung mit Kaliumhydrat in das Oxyhydrat des Trizinnisopropyls, $\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{O}, \text{H}_2\text{O}$, verwandelt.

Comptes rendus No. 23.

(9. Juni 1879.)

Hr. Würtz hat seine Arbeit über die Basen des Aldolammoniaks fortgesetzt. Die feste, schön krystallisirte Base, welche man beim Erhitzen von Aldol mit einem Ueberschusse von Ammoniak auf 150 bis 180° erhält, kann man viel leichter und gleich im Zustande der Reinheit darstellen, wenn man Crotonaldehyd mit Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt. Sie krystallisirt in orthorhombischen Prismen von der Formel $C_{12}H_{24}N_4 + 3H_2O$, ist leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem und bildet schöne Salze.

Ueber das Spectrum des salpetersauren Didymoxyds von HH. Lawrence Smith und Lecoq de Boisbaudran. Das Didymnitrat giebt in neutraler oder schwach saurer Lösung ein Absorptionsspectrum, welches fast mit dem des salzsauren Salzes identisch ist; wird jedoch ein Ueberschuss von Salpetersäure angewendet, so zeigen sich bedeutende Veränderungen im Spectrum, welche leicht zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Das breite, schwarze Band im Gelb, welches das neutrale Nitrat zeigt, wird bei dem sauren Salz in einen schmalen Streifen verwandelt. Bei dem doppelten Band im Grün wird die rechte Seite farblos. Der Streifen im Blau 475.8 verschwindet vollständig, während ein neuer zwischen 475.8 und 469.1 erscheint.

Das Spectrum des salpetersauren Erbiums zeigt nach Angaben des Hrn. Lecoq de Boisbaudran ähnliche Veränderungen, wie das des entsprechenden Didymsalzes, je nachdem man neutrale oder saure Lösungen zur Untersuchung nimmt.

Ueber die Absorptionsspectren des Alizarins und einiger sich von demselben ableitenden Farbstoffe von Hrn. Rosenstiehl. Die Spectren wurden in wässrigen Lösungen untersucht, welche 5promille der Natronsalze der verschiedenen Farbstoffe enthielten. Der sonst angewendete Trog mit parallelen Gläsern wurde hier durch ein hohles Prisma ersetzt, um so die Flüssigkeit in verschiedenen, mehr oder weniger dicken Schichten beobachten zu können.

Das complicirteste Spectrum zeigte das Alizarin, und zwar erscheinen, wenn die Flüssigkeitsschicht dick genug ist, drei schwarze Bänder, welche mit dem Zunehmen der Schicht breiter werden und sich schliesslich zu einem einzigen Bande vereinigen, das vom Roth des Streifen *C* bis zum Blau des Streifen *F* reicht, während das Roth und das Violett sehr hell bleiben. Beim Vergleich dieses Spectrums mit dem des Nitroalizarins, des Purpurins und des Pseudopurpurins kann man die Ersetzung des Wasserstoffs durch die Nitroso-, Hydroxyl- und Carboxylgruppe verfolgen. Das violette Ende des Spec-

trums nimmt an Glanz ab und verschwindet allmählig, während der rothe Theil heller und breiter wird.

Von den drei in der Nähe von *C*, *D* und *E* befindlichen Absorptionsbändern des Alizarins verschwindet das bei *C* gelegene durch Einführung der Nitroso- und Hydroxylgruppe, dagegen wird das helle Band, welches sich zwischen *D* und *E* befindet, heller und intensiver.

Beim Uebergang von einem Mono- zu einem Disubstitutionsderivat zeigt sich eine noch grössere Verschiedenheit. Das Spectrum des Pseudopurpurins zeigt nur ein dunkles, breites Band, welches zu beiden Seiten von *E* ausläuft.

Hr. Rosenstiel macht schliesslich noch auf die Thatsache aufmerksam, dass die Farbe der Lösung eines Farbstoffes mit dem Wachsen der Dicke der beobachteten Schicht mehr ins Rothe spielt.

Ueber die Dissociation des Ammoniumsulfids von HH. Engel und Moitessier. Die genannten Autoren haben gefunden, dass 2 Volume Ammoniakgas und 1 Volumen Schwefelwasserstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Ammoniumsulfid verbinden, während 1 Volumen Ammoniak ohne sich zu verbinden zurückbleibt. Das Ammoniumsulfid zersetzt sich schnell bei erhöhter Temperatur, bei 45° nimmt das Gasgemenge drei Volume ein. Letztere Beobachtung steht nicht im Einklang mit der Dampfdichtebestimmung, welche die HH. St. Claire Deville und Troost vor einiger Zeit ausgeführt haben und bei der sie 1.26 für $\text{NH}_4\text{S} = 2$ Volume fanden.

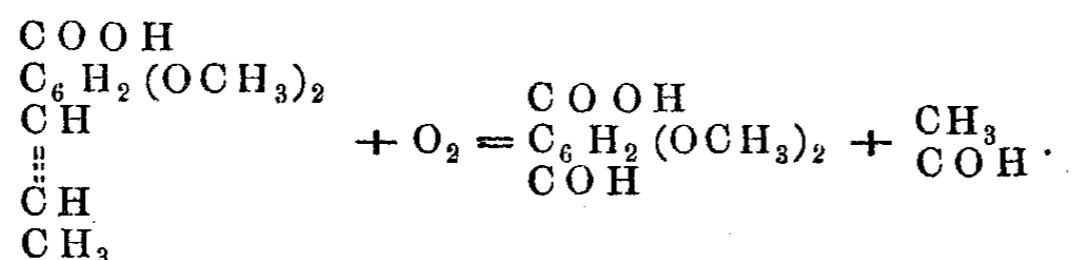
Hr. Coquillon hat die aus Siemens'schen Oefen entweichenden Gase analysirt und dabei beobachtet, dass nie sämtliche Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt werden kann, da nämlich bei Gegenwart von Wasserdampf das Kohlenoxyd unter Bildung von Wasserstoff und Kohlensäure verbrennt.

Hr. Wassermann berichtet über einige Derivate des Methyleugenols. Es gelang ihm nicht, das Methyleugenol in Opian-säure überzuführen. Trägt man unter Abkühlung Brom in in Aether gelöstes Methyleugenol ein, so erhält man das Dibromür des Monobromeugenols in langen, feinen Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen, sich in Alkohol und Aether lösen und die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$ besitzen.

Monobrommethyleugenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5$. Man kocht eine alkoholische Lösung des Monobrommethyleugenoldibromürs mit seinem doppelten Gewicht Zinkfeile, trennt nach 4—5 Tagen die Flüssigkeit von dem überschüssigen Zink, destillirt den Alkohol ab und rectificirt das zurückbleibende Oel, welches in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich ist, bei 190° im Vacuum siedet, und die Dichte 1.3959 besitzt.

Methyleugenolinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5COOH$. Man behandelt das Monobrommethyleugenol mit Chlorkohlensäureäther und dreiprocentigem Natriumamalgam, zieht die erhaltene Masse mit Aether aus und behält nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels Methyleugenol, Methyleugenolinsäure und Quecksilberdimethyleugenol zurück. Nach dem Kochen der Flüssigkeit mit Kali und Filtration durch ein nasses Filter fällt auf Zusatz von Salzsäure die Säure heraus, welche beim Umkrystallisiren aus warmen Alkohol sich in breiten, gelben, bei 180° schmelzenden Nadeln abscheidet.

Quecksilberdimethyleugenol, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Hg$. Dieser Körper wird aus dem unzersetzten Monobrommethyleugenol durch starke Abkühlung erhalten. Es scheiden sich dann Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140° schmelzen, farblos und löslich in Alkohol und Aether sind. Hr. Wassermann hoffte durch Oxydation der Methyleugenolinsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium Opianensäure nach folgender Gleichung zu erhalten:



Diese Reaction verlief jedoch anders, und er erhielt einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_{12}H_{12}O_5$, welcher sich in Wasser löste und bei $162-163^\circ$ schmolz.

Ueber die Localisation des Arsens im Gehirn von den HH. Caillol de Poncy und Ch. Lisson. Nach den Untersuchungen der HH. Gautier und Scolosuboff lokalisiert sich das Arsen in der Gehirnsubstanz. Bei Versuchen mit Thieren glaubten die genannten Herren bemerkt zu haben, dass eine Substitution in dem Neurin und der Phosphorglycerinsäure stattgefunden habe, da sie bei Fütterung mit Arsen grosse Mengen von Phosphorsäure im Harn vorfanden. Lecithin müsste das Arsen statt des Phosphors enthalten, doch wäre es zur Bestätigung dieser Annahme nöthig, diese Substanz künstlich darzustellen und zu analysiren.

Bulletin de la société chimique No. 8.

Ueber Malonsäure von den HH. Grimaux und Tscherniack. Die Verfasser beschreiben eine neue Darstellungsmethode dieser Säure, welche ihnen eine Ausbeute von 34 pCt. des Gewichtes der angewandten Chloressigsäure liefert, während man nach der gewöhnlichen Methode nur 10 bis 20 pCt. erhält. Zur Gewinnung der Cyanessigsäure löst man 250 g Chloressigsäure in 500 g Wasser und sättigt die Lösung

mit entwässertem Natriumcarbonat. Hierzu setzt man eine warme Lösung von 200 g Kaliumcyanid in 200 g Wasser. Nachdem die heftige, von Entwicklung von Blausäuredämpfen begleitete Reaction vollendet ist, versetzt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit 500 g Schwefelsäure und zieht sie mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein syrupdicker Rückstand von noch unreiner Cyanessigsäure, welche im Vacuum krystallisirt, aber schon in dieser unreinen Form zur Darstellung der Malonsäure brauchbar ist.

Die rohe Cyanessigsäure wird mit ihrem dreifachen Volumen rauchender Salzsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem man unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Salzsäurestromes 7 bis 8 Stunden digerirt hat, destillirt man das Produkt im Vacuum. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, wobei der gebildete Salmiak ungelöst zurückbleibt, und die ätherische Lösung setzt beim Verdunsten Krystalle von Malonsäure ab.

Ueber die Rolle der nebenwirkenden Säuren bei der Aetherification von Hrn. Berthelot. Einige Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure haben, wie dies Thenard und Scheele zuerst bemerkt haben, die Eigenschaft, in äusserst geringer Menge angewandt, die Verbindung der Alkohole mit organischen Säuren sehr zu begünstigen. Hr. Berthelot hat nun zur Erklärung dieser Reaction eine Reihe von Versuchen und Bestimmungen thermischer Natur ausgeführt und gelangte dabei zu folgenden Schlüssen. Die nebenwirkende Säure befördert sehr die ohne sie sehr langsam vor sich gehende Aetherification, und zwar ist die Beschleunigung desto grösser je mehr Säure vorhanden ist. So ändert sich beispielsweise die Grenze der Aetherification mit der Menge der vorhandenen Salzsäure. In der Kälte wurde sie bei Anwendung von Spuren einer Halogensäure zu 68.3 gefunden.

So lange die Wassermenge, welche sich bei der Aetherification bildet, gross genug ist, um die Spannung der wasserfreien Halogensäure zu zerstören, verbindet sich die letztere nicht merklich mit dem Alkohol. Dies zeigt sich bei Gemengen, welche 0.67 bis 4.77 pCt. Salzsäure enthalten, ist der Salzsäuregehalt jedoch grösser, so kann das gebildete Wasser die Säure nicht mehr in Hydrat umwandeln, und es entstehen dann Aether der Salzsäure. Bei 100° sind jedoch die Vorgänge andere; da bei dieser Temperatur die Säurehydrate sich zersetzen, so ist mit Spuren von Salzsäure die Aetherificationsgrenze nahezu dieselbe wie in der Kälte, steigt jedoch der Salzsäuregehalt auf 4.77 pCt. oder noch höher, so wird fast die ganze Menge der vorhandenen Säure in Aether umgewandelt.

Als Beweis können folgende thermochemische Versuche dienen: Werden äquivalente Mengen von Salzsäure und Essigsäure mit einem

Ueberschuss von Alkohol vermischt, so können 2 Reactionen stattfinden.

1) Die Bildung von Essigäther führt zu folgenden Werthen:

C_2H_6O flüssig + $C_2H_4O_2$ flüssig = $C_2H_5O(C_2H_3O)$	
flüssig + H_2O flüssig absorbirt ungefähr . . .	- 2.0
Die Lösung von Essigsäureäther im Ueberschuss von Alkohol	
absorbirt ungefähr	- 0.1
Diejenige des Wassers in überschüssigem Wasser entwickelt	+ 0.3
Diejenige des Salzsäuregases im Ueberschuss von Alkohol entwickelt	+ 17.4
	+ 15.6.

2) Die Bildung eines Aequivalentes Salzsäuregas:

C_2H_6O flüssig + HCl gasf. = C_2H_5Cl flüssig + H_2O	
flüssig entwickelt	+ 6.0
Die Lösung des Salzsäureäthers im Ueberschuss von Alkohol	
absorbirt	- 0.3
Diejenige des Wassers im Ueberschuss von Alkohol entwickelt	+ 0.3
Diejenige von Essigsäure im Ueberschuss von Alkohol	
absorbirt	- 0.1
	+ 5.9.

Die erste Reaction entwickelt + 9.7 Calorien mehr als die zweite, und findet daher auch die erstere wirklich statt.

Schliesst man die Gegenwart von Wasser ganz aus, wie z. B. bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf einen Ueberschuss von Alkohol, so bildet sich Essigäther und ein Alkoholat unter Entwicklung von + 19.3 Calorien, während die Bildung des Salzsäureäthers + 7.1 Calorien entwickelt. Es findet also auch hier die erste Reaction statt.

Hat man aber statt eines Ueberschusses von Alkohol einen solchen von Wasser, so erhält man:

1) Für die Bildung eines Aequivalentes Essigäther . . .	- 2.0	
Die Lösung des Essigäthers in Wasser . . .	+ 3.1	+ 18.5.
Diejenige des gasförmigen Salzsäure in Wasser . . .	+ 17.4	
2) Für die Bildung eines Aequivalentes Salzsäure-		
äther	+ 3.4	+ 5.8.
Dessen Lösung in Wasser	+ 2.0	
Für die Lösung der Essigsäure in Wasser . . .	+ 0.4	

Da die erste Reaction + 12.7 Calorien mehr als die zweite entwickelt, so findet sie daher auch statt.

Bei 100 und 200° zersetzen sich die Hydrate und Alkoholate und bildet sich vorwiegend Salzsäureäther.

Ueber einige Erscheinungen, welche durch die Viscosität verursacht werden, von Hrn. A. Guyard. Fügt man

Glycerin zu einer Lösung von Chromchlorür und setzt diesem Gemenge noch Salmiak und Ammoniak zu, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus welcher man das Chromoxyd nicht auf die gewöhnliche Weise fällen kann. Die Lösung eines Kupfersalzes zeigt beim Mischen mit Glycerin und Kali oder Natron dasselbe Verhalten. Wenn man Nickel- und Kobaltsalze mit einem grossen Ueberschuss von Glycerin versetzt und dann Kali- oder Natronhydrat hinzufügt, so erhält man eine Lösung, aus welcher man den grössten Theil des Oxyds durch Aufhebung der Viscosität des Gemenges niederschlagen kann. Man erreicht diesen Zweck durch Erwärmen oder durch Verdünnung mit Wasser.

Mischt man einen grossen Ueberschuss von Glycerin mit Lösungen von doppelt schwefelsaurem Kalium und Titanoxyd, von schwefelsaurer Thonerde, von Eisenchlorid, von Bleinitrat u. s. w., so bleiben alle diese Oxyde auf Zusatz von Ammoniak in Lösung und werden weder durch Verdünnen mit Wasser noch durch Kochen gefällt. Fügt man nun aber einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und neutralisirt die Lösung von neuem mit Ammoniak, so kann man jetzt die Oxyde durch Alkalien fällen, weil in diesem Falle die Zähflüssigkeit durch die gebildeten Salze zerstört wird.

Die in Gegenwart von Glycerin gefällte Thonerde erhält man nicht in der bekannten, gelatinösen Form, sondern in Gestalt von dichten Flocken, welche sich leicht auswaschen lassen.

524. A. Kopp, aus Paris, 20. September 1879.

Comptes rendus No. 25.

(23. Juni 1879.)

Hr. F. de Jussieu hat Legirungen von Blei und Antimon dargestellt, welche ungefähr bei 353° schmelzen, sich in geschmolzenem Blei lösen und aus demselben in Krystallen des rhombischen Systems erhalten werden. Sie sind wenig beständig und zersetzen sich schon unter dem Einfluss der Wärme, indem antimonreichere Verbindungen entstehen. Beim Schmelzen und Erkalten zeigen sich Erscheinungen von Uebersättigung, wie man sie ähnlich bei einer Lösung von schwefelsaurem Natrium in Wasser beobachtet.

Ueber die Bildung von Hydrocellulose von Hrn. A. Girard. Unter dem Namen Hydrocellulose beschreibt der Verfasser Verbindungen, welche er durch Einwirkung von trocknen oder wasserhaltigen Säuren auf Cellulose erhält. Setzt man z. B. Baumwolle, Leim, Hanf, Stroh u. s. w. der Einwirkung eines Stromes von trockner Salzsäure aus, so werden diese Körper zerreiblich und zeigen alle Eigenschaften der Hydrocellulose. Jod-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure

wirken ähnlich. Trockne Säuren scheinen die Cellulose nicht anzugreifen; bringt man aber die so behandelten Stoffe nun an das Licht, so bildet sich fast augenblicklich unter Wärmeentwicklung Hydrocellulose.

Ueber die Rückverwandlung der Superphosphate von Hrn. Joulie. Aus dieser Arbeit theile ich die folgenden Resultate mit. Die mit einer genügenden Menge von Säure dargestellten Superphosphate erleiden, wenn sie auch sehr viel Eisen und Thonerde enthalten, keine Rückverwandlung der assimilirbaren, d. h. der in alkalischem, citronensauren Ammonium löslichen Phosphorsäure. Jedoch erhält man sie in Form weicher, zu Düngzwecken ungeeigneter Massen.

Wendet man eine kleinere Menge Schwefelsäure an, so trocknet das Produkt zwar viel leichter, aber durch die Einwirkung der Sesquioxyde auf die zuerst gebildeten Calciumphosphate wird die Phosphorsäure zurückverwandelt, d. h. es bilden sich die im Citrat weniger löslichen Phosphate des Eisens, Aluminiums und Calciums.

Zusatz von Kreide oder Gyps zum Zweck des Trocknens der Superphosphate zeigt sofort dieselbe ungünstige Wirkung, die mit der Zeit noch zunimmt.

Comptes rendus No. 26.

(30. Juni 1879.)

Hr. Berthelot berichtet in einer längeren Arbeit über die chemische Constitution der Alkaliamalgame. Er löst die flüssigen oder festen Amalgame in verdünnter Salzsäure auf und bestimmt die sich entwickelnde Wärme. Die Analyse der erhaltenen Flüssigkeit ergibt die in den Amalgamen enthaltenen relativen Mengen von Alkalimetall und Quecksilber. Es hatten sich folgende Amalgame gebildet: Hg_{115}K , Hg_{51}K , Hg_{29}K , Hg_{21}K , Hg_{19}K , Hg_{11}K , $\text{Hg}_{4.5}\text{K}$, Hg_3K . Die Bildungswärme der Amalgame steigt zuerst, erreicht darauf ein Maximum, welches nahezu dem krystallinischen Amalgam anzugehören scheint, und nimmt dann wieder ab. — Für die Natriumamalgame wurden denen der Kaliumverbindungen sehr nahe stehende Werthe gefunden. Auch die Bildungswärme stieg in ähnlichen Verhältnissen, doch war sie durchschnittlich geringer.

Hr. Debray giebt eine Erklärung des von Gay-Lussac und Thenard angestellten Versuches, nämlich der Destillation von Kalium- oder Natriumhydroxyd durch ein blankes, eisernes Rohr, wobei Wasserstoff und Kalium oder Natrium übergehen, während der Sauerstoff auf einem Theil der blanken Rohrwandung an Eisen gebunden zurückgehalten wird. Man beobachtet diese Oxydation nur an den kälteren, aus dem Ofen hervorragenden Theilen der Röhre. Nach den directen Versuchen des Hrn. Debray wandert der Sauerstoff im Wasser-

stoffstrom von einer wärmeren, unvollständig oxydirten Stelle des Eisens nach einer kälteren.

Hr. Lecoq de Boisbaudran beschreibt das Spectrum des Ytterbiums und muss ich hier auf die Originalabhandlung verweisen.

Die HH. Engel und Moitessier kommen auf die Dissociation des Ammoniumsulfids zurück. Ein Gemenge von 2 Volumen Ammoniak und 1 Volumen Schwefelwasserstoff zeigt bei 45° keine Volumverminderung, da sich bei dieser Temperatur kein Ammoniumsulfid bildet, sondern Dissociation stattfindet. Man kann diesschon durch den Geruch erkennen, da zuerst der nach Ammoniak und erst später der nach Schwefelwasserstoff vorwaltet. Ausserdem wurde noch durch eine genaue Methode das Vorhandensein eines Gemenges festgestellt. Man bringt in einen mit gleichen Volumen Ammoniak und Schwefelwasserstoff gefüllten, mit Quecksilber abgesperren und durch Wasser auf 50° erhitzten Cylinder ein Stückchen Kohle. Wäre nun eine Verbindung vorhanden, so müsste sie durch die Kohle absorbirt werden. Es verschwinden aber drei Viertel des Gasvolumens, und die Kohle entwickelt beim nachherigen Erhitzen fast ausschliesslich Ammoniak.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid von den HH. Ador und Crafts. Man erhitzt 500 g Naphtalin und 200 g Phtalsäureanhydrid auf 100° und fügt allmählig 250 g Aluminiumchlorid hinzu, wobei sich Salzsäureentwicklung bemerklich macht. Nach sechs Stunden lassen sich mit kochendem Wasser 50 g Phtalsäure ausziehen, während eine schwarze Masse zurückbleibt, aus der man durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge und fractionirter Fällung nur 2 g einer bei 173.5° schmelzenden, in weissen Krystallen anschliessenden Säure erhält, welche die Formel der Naphtoylorthobenzoösäure, $C_{10}H_7COC_6H_4COOH$, besitzt. Der nach dem Ausziehen mit Natriumhydroxyd bleibende Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt, und gewinnt man auf diese Weise gelbe Blättchen eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffs. Seine mit Alkohol versetzte Benzol-lösung zeigt grüne Fluorescenz, und besitzt er die Zusammensetzung eines Isomeren des Chrysens, C_8H_{12} .

Comptes rendus Bd. 89 No. 1.

(7. Juli 1879).

Hr. Prazmowski hat in der botanischen Zeitung vom 27. Juli über die Identität des *Bacillus amylobacter* mit dem Buttersäureferment berichtet und ist Hr. van Tieghem zu demselben Resultat gelangt. Dieser niedere Organismus löst und vergährt Cellulose, lösliche Stärke, Glucose, invertirten Rohrzucker, Arabin, Lactose, Mannit, Glycerin, Milchsäure, Citronensäure, Aepfelsäure u. s. w.,

und werden als Gährungsprodukte Kohlensäure, Wasserstoff und Buttersäure erhalten. In allen Nährflüssigkeiten hat der Amylobacter die Eigenschaft, in einem gewissen Stadium seiner Entwicklung Stärke zu bilden und mit derselben sein Protoplasma zu erfüllen. Diese Stärkebildung findet in dem Augenblicke statt, wenn das Wachsen des Organismus aufhört und er sich in Zellen spaltet, um bald darauf in Sporen überzugehen. Bei der Entwicklung dieser letzteren verschwindet die Stärke bald wieder. Uebrigens ist dieser Bacillus nicht die einzige Bacterie, welche sich einen Nahrungsvorrath aus Stärke aufspeichert.

Hr. Baudrimont macht einige Bemerkungen über den Einfluss gefärbter Gläser auf das Verdampfen von Wasser. Grünes und rothes Glas begünstigten am wenigsten das Abdampfen, gelbes und farbloses am meisten, blaues und orangegelbes haben fast dieselbe Wirkung. Die Menge des von den Gläsern durchgelassenen Lichtes steht im Zusammenhange mit der des verdampften Wassers.

Thermochemische Studien über die Alkalisulfide von Hrn. Sabatier. Wasserfreies Natriumsulfid, Na_2S , wurde durch Erhitzen des krystallisirten Natriumsulfids, $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$, im Wasserstoffstrom erhalten. Seine Lösungswärme beträgt 7.5 Calorien.

$\text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$, welches in Nadeln krystallisirt, wurde durch Lösen von gewöhnlichem Natriumsulfid in warmer Natronlauge und rasches Erkaltenlassen erhalten. Die Lösungswärme für 1 Aequivalent dieser Schwefelverbindung in 60—120 Theilen Wasser bei 170°C . wurde zu -3.3 Calorien gefunden.

$\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ stellt das gereinigte Handelsprodukt dar, dessen Lösungswärme für 1 Aequivalent in 60 bis 105 Theilen Wasser bei 13° sich zu -8.36 Calorien ergab.

Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfids:

$\text{Na}_2 + \text{S}$ fest = Na_2S wasserfrei entwickelt $+44.1$ Calorien.

Hydratationswärme:

Na_2S wasserfrei $+ 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ fest = $+7.23$ Calorien.
 $\text{Na}_2\text{S} - + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O} - = +9.43$ -
 $\text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O} - = +2.22$ -

Natriumsulfidschwefelwasserstoff, $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S}$, konnte durch Sättigen von Natriumsulfidkrystallen ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der erhaltenen Lösung im Schwefelwasserstoffstrome erhalten werden.

1 Aequivalent in 104 bis 830 Theilen Wasser bei 10 bis 16°C . gelöst = $+4.4$ Calorien.

$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Beim Abdampfen des Sulfhydrats im Schwefelwasserstoffstrome scheidet sich dieser Körper in kleinen, langen, farblosen, sehr zerfliesslichen Nadeln aus.

1 Aequivalent in 60 bis 100 Theilen Wasser bei 17.5° C. gelöst
= + 1.53 Calorien.

Bildungswärme des Natriumsulfidschwefelwasserstoffs:

$\text{Na}_2 + \text{S}_2 + \text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei entwickelt
= + 55.7 Calorien

Na_2S wasserfrei + H_2S gasförmig = $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei
= + 9.3 Calorien

2NaOH fest + H_2S gasförmig = $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ gasförmig
= + 8.15 Calorien.

Hydratationswärme:

$\text{Na}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ fest = $\text{Na}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}, 4\text{H}_2\text{O}$ = + 3.07 Calorien.

Kaliumsulfid, K_2S , wasserfrei, konnte nicht rein erhalten werden. $\text{K}_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn man Krystalle von $\text{K}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O}$ an trockner Luft verwittern liess.

1 Aequivalent in 230 Theilen Wasser bei 17.6° gelöst = + 1.9 Calorien.

$\text{K}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O}$. Dargestellt durch Verdampfen der concentrirten Lösung im Vacuum.

1 Aequivalent in 75 bis 90 Theilen Wasser bei 16.3° C. gelöst
= - 2.6 Calorien.

$\text{K}_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ fest = $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ entwickelt
= + 2.3 Calorien.

Kaliumsulfidschwefelwasserstoff, $\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$, wasserfrei. Die Verbindung wurde erhalten, indem man aus dem Körper $\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$ durch Erwärmen im Wasserstoffstrome das Krystallwasser austrieb.

1 Aequivalent in 40 bis 400 Theilen Wasser bei 17° C. gelöst
= + 0.77 Calorien.

$\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$, durch Eindampfen seiner Lösung im Schwefelwasserstoffstrome gewonnen.

1 Aequivalent in 45 bis 240 Theilen Wasser bei 16° C. gelöst
= + 0.67 Calorien.

Bildungswärme des Kaliumsulfidschwefelwasserstoffs:

$\text{K}_2 + \text{S}_2 + \text{H}_2 = \text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei entwickelt = + 64 Calorien

K_2S wasserfrei + H_2S gasförmig = $\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei
= + 9.5 Calorien.

$\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ fest + H_2S gasförmig = $\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei + H_2O gasförmig = + 14.48 Calorien.

Hydratationswärme:

$\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei + $\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$, Wasser fest
= - 0.60 Calorien.

$\text{K}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ wasserfrei + $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$, Wasser flüssig
= + 0.10 Calorien.

Ueber das Trimethylamin des Handels von HH. Duvillier und Buisine. Das angeblich reine Trimethylamin des Handels, welches

nach Vincent durch Calciniren der Melassenschlempe gewonnen wird, besteht aus einem Gemenge von Monoisobutylamin, Monopropylamin, Monomethylamin, 5 bis 10 pCt. Trimethylamin und 50 pCt. Dimethylamin. Versetzt man das Produkt mit Oxalsäureäther, so erhält man einen weissen Niederschlag der Oxamide der primäsen Basen, während die Mutterlaugen das Di- und Trimethylamin enthalten.

Bulletin de la société chimique No. 9.

Tetrallylammoniumbromür und Triallylamin. Hr. Grosheintz modificirt die von den HH. Cahours und Hofmann angegebene Methode zur Darstellung des ersteren Körpers. Er leitet einen Strom von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Allylbromürs, wobei sich eine krystallinische Masse abscheidet, welche in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether aufgelöst wird. Beim Verdampfen des Lösungsmittels erhält man das Tetrallylammoniumbromür in Gestalt von kleinen, weissen Krystallen.

Zur Gewinnung des Triallylamins destillirt man den auf die oben beschriebene Weise dargestellten und bei 50° getrockneten Körper rasch mit einem Ueberschuss von Kali. Das gut abgekühlte Destillat bildet zwei Schichten, deren obere aus Triallylamin, die untere aus einer wässerigen Lösung dieses Körpers besteht. Aus letzterer scheidet man den Körper durch Zusatz festen Aetzkalis ab.

Ueber ein neues Harnstoffferment von Hrn. P. Miquel. Dieser Chemiker fand, dass die Sporen der zuerst von Hrn. Pasteur untersuchten und von Hrn. Cohn als *Micrococcus ureae* beschriebenen, ammoniakalischen Torula, welche die Eigenschaft besitzen ein lösliches, das Carbamid in Kohlensäure und Ammoniak umwandelndes Ferment abzusondern, sehr in der Luft verbreitet sind.

Er hat nun in den Abflusswässern von Paris einen der Classe der Bacillen angehörigen Organismus von gleichen Eigenschaften aufgefunden, der auch den Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak spaltet. Die Torula bildet kleine, runde, reihenförmig angeordnete Zellen, in deren Mitte sich oft eine Einschnürung bemerklich macht; der Bacillus hingegen ist fadenförmig, sehr beweglich und wird einzeln oder zu 2, 3 und 4 Individuen gehäuft angetroffen. Die Länge der Fäden beträgt 0.005 bis 0.006 mm, ihre Breite 0.0007 bis 0.0008 mm.

Die Torula erträgt eine Temperatur von 54 bis 55° nicht, während der Bacillus sehr gut einer solchen von 65° widersteht. Um diesen *Bacillus ureae* frei von der ammoniakalischen Torula zu erhalten, setzt man dem neutralen Harn einige Tropfen des zwei Stunden auf 80 bis 90° erhitzten Abflusswassers zu. Der beschriebene Organismus gehört in die Klasse der Anaerobien des Hrn. Pasteur. Nach beendigter Vegetation zerfällt er in glänzende, elliptische Sporen, die man stundenlang einer Temperatur von 95—96° aussetzen kann.

Bulletin de la société chimique No. 10.

Die HH. Michael und Ad. Kopp haben über die Einwirkung verschiedener Salze auf Aldehyd Versuche angestellt. Sie fanden, dass eine grosse Anzahl zum Theil auch in der Natur vorkommender Kalisalze in sehr verdünnter, wässriger Lösung bei 50 bis 100° den Aldehyd in Aldol umwandeln; getrocknetes, kohlensaures Kalium (1 g auf 50 g Aldehyd) führt einen grossen Theil des Aldehyds schon in der Kälte in diesen Körper über.

Die Natronsalze besitzen diese Eigenschaft nicht; sie verwandeln den Aldehyd in Crotonaldehyd oder in ein Harz (s. g. Aldehydharz), welches sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck in Crotonaldehyd und Wasser spaltet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ueber ein ammoniakalisches Oxyferrocyanokupfer von Hrn. A. Guyard. In wässrigem Ammoniak gelöstes schwefelsaures Kupfer wird vollständig von Ferrocyanokalium gefällt, und man erhält ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen auf 150° eine violette Farbe annimmt, einen Theil seines Cyans und Ammoniaks verliert und dafür Sauerstoff aufnimmt. Zwischen 150 und 170° verlaufen diese Erscheinungen noch energischer, und die intensiver gewordene, violette Farbe nimmt Metallglanz an, während bei 200° wohl noch Cyan und Ammoniak entweichen, hingegen aber kein Sauerstoff mehr aufgenommen wird. Die Färbung ist inzwischen in Blau übergegangen und spielt bei 240 bis 250° in's Grüne. Bei einer Temperatur von über 400° bleibt nur noch Kupfer- und Eisenoxyd zurück.

Man kann die Metallhydroxyde nach ihrem Verhalten gegen wässriges Ammoniak in zwei Gruppen theilen:

1) In Ammoniak, Ammoniumsalzen und ammoniakalischem weinsauren Ammonium lösliche Oxyde.

2) In Ammoniak und Ammoniumsalzen unlösliche, in ammoniakalischem weinsauren Ammonium lösliche Oxyde.

Erstere werden durch Ferrocyanokalium gefällt, die der zweiten Klasse bleiben in weinsaurem Ammonium gelöst.

Bulletin de la société chimique No. 11.

(5. Juni 1879.)

Den HH. Friedel und Sarrassin ist es gelungen, durch Erhitzen einer Lösung von kieselsaurem Kalium mit gelatinöser Kieselsäure in geschlossenen Gefässen bei Rothglut krystallisirten Quarz darzustellen.

Hr. Schützenberger hat Sauerstoff und Stickoxyd bei hoher Temperatur auf Aethylen einwirken lassen. Leitet man Aethylen und Sauerstoff durch ein auf 400° erhitztes Rohr, so bildet sich Methylenoxyd; wird noch Stickoxyd hinzugenommen, so erhält

man ausserdem noch Cyanwasserstoffsäure. Beim Zersetzen von Aether bei hoher Temperatur wird Aldehyd und sein höheres Homologon, C_3H_6O , gewonnen.

Erhitzen von Aethylen mit Kohlensäure auf 400° liefert gewöhnlichen Aldehyd.

Ueber die Einwirkung von Ammoniumsalzen auf einige Metallsulfide von Hrn. Ph. de Clermont. Die Sulfide von Wismuth, Cadmium, Kupfer und Platin werden beim Kochen mit der Lösung eines Ammoniumsalzes nicht zersetzt, ebensowenig das Quecksilbersulfür und -sulfid, wohl aber das Antimonsulfür unter Bildung von Antimonchlorür und das Zinnsulfid zu Zinnsäure. Die Sulfide von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel lösen sich, und zwar die beiden letzteren langsamer als die ersteren, während Zinksulfid erst nach langem Kochen angegriffen wird.

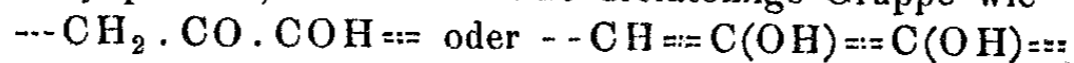
Hat man Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Thonerde, Chrom und Zink in derselben Lösung, so fällt man mit Ammoniumsulfid, setzt zu dem erhaltenen Niederschlag eine siedende Salmiaklösung und kocht einige Zeit. Mangan und Eisen lösen sich vollständig, Kobalt, Nickel und Zink nur zum Theil und Chrom und Thonerde bleiben ungelöst zurück.

Die HH. Ph. de Clermont und Frommel machen einige Bemerkungen über Schwefelbäder. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Wirkung gewisser Mineralbäder dem in ihnen vorhandenen elektrischen Strom zuzuschreiben ist, und zwar soll ihre Wirksamkeit mit der Stromstärke zunehmen. Hr. Becquerel hat nun gefunden, dass die Monosulfüre intensivere, elektrische Ströme als die Polysulfüre entwickeln, und stimmt diese Thatsache mit den von Hrn. Onimus erhaltenen, klinischen Resultaten überein, nach denen die Monosulfüre besser wirkten als die gewöhnlich gebrauchten Polysulfüre. Es wäre jedoch auch denkbar, dass die therapeutische Wirkung von der Menge des Schwefelwasserstoffes, der in diesen Schwefelbädern durch die Temperatur des Bades frei wird, bedingt sein könnte. Directe Versuche der HH. de Clermont und Frommel widersprechen aber dieser Annahme.

Bulletin de la société chimique No. 12
(15. Juni 1879.)

Hr. Gautier macht eine vorläufige Mittheilung über die Wasserentziehung der Kohlehydrate. Durch Einwirkung von Bariumhydrat auf Glucose bei 240° erhält man Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Brenzcatechin, eine kleine Menge Protocatechusäure, sowie eine syrupdicke Säure, deren Zinksalz krystallisirt und welche aus Milchsäure und einer noch zu untersuchenden Säure besteht.

Hr. Gautier weist auf den Zusammenhang zwischen den Zuckerarten, den Catechinen und der Gerbsäure hin, wie ihn ihre Zersetzungsprodukte mit Alkalien zeigen. Es betrachtet die Catechine als Aldehydphenole, in welchen eine dreiatomige Gruppe wie



mit drei von dem Phloroglucin hergeleiteten Gruppen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ verbunden ist. Auf diese Weise kann man durch Wasserentziehung von der Constitutionsformel der Glucose zu der der Catechine und der Gerbsäure übergehen.

Ueber die Pseudoharnsäure von Hrn. Grimaux. In der Hoffnung einen Körper von der Zusammensetzung der Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, zu erhalten, hat der Verfasser ein Gemenge von Uramil und Harnstoff auf 180° erhitzt. Statt der erwarteten Abspaltung von Wasser und Ammoniak findet jedoch nur ein Entweichen des letzteren statt und man erhält das Ammoniumsalz der Pseudoharnsäure von Baeyer, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$.

Zur Reindarstellung kocht man das Rohprodukt mit dem zehnfachen Gewicht Wasser aus und lässt erkalten. Es scheidet sich pseudoharnsaures Ammoniak ab, welches man in Natronlauge löst und Kohlensäure einleitet. Das ausgefallene, pseudoharnsaure Natrium wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Die Versuche, Wasser aus der Pseudoharnsäure abzuspalten, fielen negativ aus. Phosphorchlorür wirkt nicht ein, und Schwefelsäure zersetzt sie bei 150° unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniumsulfid und einer gelben, mit dem Xanthin von Finck identischen Substanz.

Ueber die Einwirkung von Aethylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von Hrn. Balsohn. Lässt man Aethylen auf ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid mit oder ohne Zusatz von Salzsäure einwirken, so findet Absorption statt und es bilden sich Aethylbenzol, Diäthylbenzol und Triäthylbenzol sowie noch chlorirte Aethyl-derivate, die nicht getrennt wurden.

Hr. Dal Sie hat aus ätherischen, alkoholischen und wässerigen Extracten von *Pyrethrum* aus Dalmatien eine krystallisirbare, flüchtige, sowie eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von aromatischem Geruch dargestellt.

525. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 14./26. October 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 6./18. September 1879.

Die HH. A. Wischnegradsky und A. Butlerow geben eine vorläufige Mittheilung über „eine neue Base aus Chinin“. In der vorjährigen Mittheilung bezüglich der auf die Aufklärung der gegen-

seitigen Beziehung des Chinins und Cinchonins gerichteten Untersuchung wurde dargethan, dass das zuletzt erwähnte Alkaloid unter dem Einflusse der Alkalien in Chinolin und eine bei nachfolgender Zersetzung, wie Wischnegradsky kürzlich gezeigt, Aethylpyridin liefernde, feste Verbindung zerfällt. Dieser Spaltungsvorgang nöthigte dazu, den Schluss zu ziehen, dass im Cinchonin eine Chinolin- und Pyridingruppirung enthalten sei. Hinsichtlich des Chinins haben die genannten Forscher gleichfalls im vorigen Jahre gezeigt, dass dasselbe unter ähnlichen Spaltungsbedingungen als Produkt der ersten Phase nicht Chinolin, wie dies die früheren Forscher (Gerhardt und Wertheim) irrthümlich annahmen, sondern eine andere, dem Chinolin ähnliche Base, welche sie nicht näher untersucht haben, liefere. Was die zweite Reactionsphase anbelangt, so wurde ebenso schon damals darauf, dass bei dieser dieselben fetten Säuren und scheinbar die gleiche Base, wie aus Cinchonin entstehen, hingewiesen. Gegenwärtig sind die HH. Wischnegradsky und Butlerow in einer eingehenderen Untersuchung dieser letzteren Base begriffen.

In Folge des Obengesagten lag die Vermuthung auf der Hand, dass der Unterschied zwischen Chinin und Cinchonin nur in der Verschiedenheit der Chinolingruppen liegt und dass das Sauerstoffatom, durch welches sich die empirische Zusammensetzung dieser Alkaloide unterscheidet, in dem Chinolinkern enthalten ist.

Diese Vermuthung hat sich nun als richtig erwiesen, denn die obgleich noch nicht beendigte Untersuchung der dem Chinolin entsprechenden Base aus Chinin zeigte, dass sie sauerstoffhaltig ist. Die Base siedet unter theilweiser Zersetzung und Bräunung bei 280° . Um sie zu reinigen, wurde sie mit Wasserdampf destillirt, aus dem Destillat mit Aether extrahirt, und nach dem Entfernen des letzteren in das saure Oxalat, welches in dünnen, seideglänzenden, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln krystallisirt, umgewandelt. Das durch Krystallisation gereinigte Salz wurde durch Kaliumhydroxyd zersetzt, die Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt und die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte und über geschmolzener Potasche entwässerte Base analysirt. Die Ermittlung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes that dar, dass in ihr circa 10 pCt. Sauerstoff enthalten sind und dass sie die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$ hat.

Die Zusammensetzung dieser Base unterscheidet sich also von derjenigen des Lepidins nur durch ein Sauerstoffatom. Die Base ist eine Flüssigkeit, welche dem Chinolin ähnelt, jedoch angenehmer riecht. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelb; in Wasser ist sie, wenn auch nicht besonders leicht, löslich. Die Lösungen der Base und ihrer Salze besitzen eine ziemlich stark ausgeprägte, blaue Fluorescenz. Das Chlorplatinat, $([C_{10}H_9NOHCl]_2PtCl_4)$, krystallisirt aus einer siedenden, wässerigen Lösung in schönen, orangefarbenen

Nadeln. Die Salze der Mineralsäuren sind, obgleich sie krystallisiren, äusserst leicht in Wasser löslich. Das Pikrat ist sehr schwer löslich und schießt in kleinen, gelben Nadeln an. Die Untersuchung der Base wird fortgesetzt.

In der vorläufigen Mittheilung des Hrn. J. Ossipoff „über Ester der Fumar- und Maleinsäure“ wird die Existenz des Maleinsäureäthylesters behauptet. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühlte, weingeistige Maleinsäurelösung entsteht derselbe Ester, wie aus der Fumarsäure. Es siedet zwischen 225—227° (Anschütz und Laubenheimer geben den Siedepunkt 218° an) und liefert beim Verseifen mit Kalihydrat Fumarsäure. Andere Resultate und zwar denjenigen von Anschütz (diese Berichte XI, 1644) widersprechende wurden bei der Zersetzung des maleinsauren Silbers durch Jodäthyl erlangt. Die Zersetzung wurde in nachstehender Weise ausgeführt. Hr. Ossipoff erhitzte mit wasserfreiem Aether benetztes, maleinsaures Silber mit der berechneten Menge von Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre auf dem Wasserbade während 1—2 Stunden. Nachdem dies geschehen, wurde der Inhalt der Röhre mit Aether geschüttelt und in einen Kolben, welcher mit Rückflusskühler versehen war, übergeführt. Nach einem stundenlangen Erwärmen bis auf den Siedepunkt des Aethers wurde die Flüssigkeit vom Silberjodid abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Die rückständige, ölartige Flüssigkeit enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure Spuren von Jodäthyl, weshalb sie wiederum mit Aether versetzt und über trockenem, maleinsauren Silber eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hernach wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und mit molekularem Silber gekocht. Nachdem der Aether abdestillirt war, löste Hr. Ossipoff den Rückstand in überschüssigem Alkohol auf; der grösste Theil des letzteren wurde alsdann abdestillirt. Letztere Operation hatte den Zweck, die möglicher Weise vorhandenen Spuren Jodäthyls mit den Alkoholdämpfen zu entfernen. Aus der weingeistigen Lösung wurde der Ester durch Wasser ausgefällt, gewaschen und während einiger Tage über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Der so gewonnene Ester stellte eine schwachgelbliche, klare, ziemlich dickflüssige, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit vor. Der Ester ¹⁾ lieferte beim Verseifen Maleinsäure und beim Behandeln mit Brom eine gelbliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, aus der beim Schütteln mit Barytwasser Krystalle des bei 57—58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureäthylesters sich ausschieden. Durch Zersetzen des bei derselben Operation entstandenen Bariumsalzes mit schwacher Schwefelsäure wurde eine bei 173—175° schmelzende Bromsäure abgeschieden.

¹⁾ Ein Versuch, den Ester zu destilliren, lehrte, dass er bei der Destillation sich zersetzt und hauptsächlich zwischen 208—212° überging.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühlte Lösungen von Fumar- und Maleinsäure in Methylalkohol wird Fumarsäuremethylester erhalten, obwohl aus den genannten Lösungen verschieden aussehende Krystalle anschiessen. Aus der Lösung der Fumarsäure scheidet sich nämlich ein fein krystallinischer Niederschlag aus, während aus den Maleinsäurelösungen halbdurchsichtige, gut ausgebildete, zuweilen mehr als 1 cm lange Prismen erhalten werden. Beide krystallinischen Niederschläge schmelzen jedoch bei $105-107^{\circ}$, erstarren gegen 98° , sind schwer in kaltem Weingeist und Aether löslich, liefern beim Verseifen Fumarsäure und beim Behandeln mit Brom schiefe, viereckige Platten von dem Schmelzpunkte $62-64^{\circ}$. Das Produkt der Einwirkung von Jodmethyl auf maleinsaures Silber wird noch studirt. In Anbetracht der von den HH. Anschütz und Bandrowski geäußerten Absichten, macht Hr. Ossipoff bekannt, dass er die Chlormaleinsäure und ihren Ester, und die verschiedenen Ester der Fumar- und Maleinsäure und der haloidsubstituirten Maleinsäuren in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen wolle. —

Hr. Ossipoff theilt Folgendes „über die Oxydation der Fumarsäure“ mit. Die Säure wird durch Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2 bis 1.4) nicht oxydirt. Beim Erwärmen der Fumarsäure mit 10procentiger Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade entweicht Kohlensäure und es entstehen Spuren von Aldehyd und eine in Wasser leicht lösliche, bei $99-101^{\circ}$ schmelzende und mit Calciumsulfat einen Niederschlag liefernde Säure. Der Autor beabsichtigt, auch die Maleinsäure zu oxydiren. —

Hr. W. Sorokin hat bei der „Oxydation des Diallyls“ durch wässrige Chromsäurelösung neben Kohlen- und Essigsäure in unbedeutlicher Menge nicht flüchtige Säuren erhalten. Aus dem Gemenge der letzteren ist es ihm gelungen, Bernsteinsäure abzuscheiden. Eine neutrale oder angesäuerte Kaliumpermanganatlösung oxydirt den Kohlenwasserstoff mit Leichtigkeit. Als Hauptprodukt der Oxydation entsteht Bernsteinsäure. Neben derselben wurden Kohlen-, Oxal- und in geringer Menge Essigsäure erhalten. —

Die HH. Beilstein und Jawein berichten über eine neue, auf der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salpetersäure auf Eisen- und Mangansalze gegründete „Trennungsmethode des Mangans vom Eisen.“ Bei dieser Operation wird nur Mangan als Hyperoxyd ausgefällt. —

Hr. Latschinoff theilt „über ein bemerkenswerthes Oxydationsprodukt der Cholsäure“ (diese Berichte XII, 1518) mit. —

526. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 18 bespricht Hr. A. Classen (S. 373) „über eine neue quantitative analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit“ die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Trennung verschiedener Metalle von einander mittelst der Oxalate (vergl. diese Berichte XII, 1015). Magnesium kann von den Alkalien durch Ammoniumoxalat getrennt werden. Man versetzt die Magnesiumsalzlösung mit in der Wärme gesättigter Ammoniumoxalatlösung, erhitzt zum Kochen und setzt ein gleiches Volum 80 proc. Essigsäure hinzu. Man kocht unter Umrühren noch einige Minuten und lässt etwa 6 Stunden bei 50° stehen. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volumina Essigsäure, Weingeist und Wasser ausgewaschen und durch Glühen in Magnesiumoxyd verwandelt. Bei Gegenwart von fixen Alkalien ist es nur nothwendig, mit etwas verdünnteren Lösungen zu operiren. Bei der Trennung von Manganoxydul, von Eisenoxyd und Thonerde, bei welcher zur quantitativen Fällung des Mangans der Zusatz von Chlorzink als nothwendig früher angegeben worden ist, kann man statt des Zinksalzes Magnesiumsalz anwenden.

Ferner ist es bei der Trennung des Zinks von Eisenoxyd und Thonerde nothwendig, die Flüssigkeit bis zur Trockene abzdampfen (namentlich freie Schwefelsäure muss vollständig verjagt werden), den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Bromwasser zu befeuchten und wieder zu trocknen. Zu diesem Rückstande setzt man alsdann die siebenfache Menge von neutralem Kaliumoxalat in Lösung von 1:3, erwärmt im Wasserbade und bringt den ungelösten Rest von Eisenoxyd durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure in Lösung. Darauf erhitzt man zum Kochen und setzt wenigstens ein gleiches Volumen 80 procentiger Essigsäure hinzu. Das jetzt gefällte Zinkoxalat wird nach 6stündigem Stehen bei 50° mit der oben erwähnten Waschflüssigkeit gewaschen und geglüht. In derselben Weise verfährt man bei der Trennung des Kobalts, des Nickels und des Kupfers von Eisenoxyd und Thonerde.

Die Phosphorsäure kann von den Oxyden, welche mit Kaliumoxalat durch Essigsäure zersetzbare Verbindungen liefern, oder die dadurch quantitativ gefällt werden, leicht getrennt werden, aber auch von Eisenoxyd und Thonerde, welche durch Essigsäure nicht zersetzbare Doppeloxalate bilden, lässt sie sich durch Fällung der Doppelsalze trennen. Man löst die Phosphate in Salzsäure, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit der sechsfachen Menge Kaliumoxalat, erwärmt im Wasserbade, bringt durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure auch das Eisenoxyd in Lösung, setzt dann über-

schüssige Essigsäure zu, erhitzt und fügt so lange 95proc. Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Die nach einigem Stehen filtrirte Lösung wird eingedampft, dann mit Wasser verdünnt, wenn nöthig, filtrirt und die Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung etc. gefällt. Hr. Classen erläutert schliesslich den Gang der Analyse an mehreren Beispielen.

Hr. Hempel (S. 399) schlägt vor, die Methode von Vogel zur Auffindung von Kohlenoxyd in der Luft (diese Berichte X, 794 und XI, 235) in der Weise abzuändern, dass man Thiere (er selbst benutzte Mäuse) einige Zeit in der Luft athmen lässt und dann ihr Blut nach Vogel spectroscopisch untersucht, oder dass man mindestens 10 l Luft durch verdünntes Blut, welches in einem Liebig'schen Kugelapparat sich befindet, hindurchleitet. So sei es noch möglich, 0.03 bis 0.05 pCt. Kohlenoxyd (nach Vogel 0.25 pCt.) nachzuweisen.

Ferner beschreibt Hr. Hempel: „über einen Gasofen mit Oxydationsvorrichtung“ eine Modification des früher von ihm construirten Gasofens.

Hr. P. C. Plugge: „Ueber die Zersetzung von Quecksilbercyanid durch verdünnte Säuren und über den Einfluss von Natriumchlorid auf diese Zersetzung“ (S. 408) hat durch eine grössere Reihe von Versuchen, entgegen früheren Angaben, nachgewiesen, dass das Quecksilbercyanid zum Theil zersetzt wird beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, am meisten durch verdünnte Salzsäure, und dass die Zersetzbarkeit in erheblichem Masse gesteigert wird, wenn man bei Anwendung der drei ersten Säuren etwas Kochsalz zur Flüssigkeit hinzufügt.

Hr. P. Waage: „Studien über das Ebullioskop“ (S. 417) hat eine grosse Reihe von Bestimmungen des Alkoholgehaltes im Bier mittelst des Ebullioskops ausgeführt, um seine Brauchbarkeit in dieser Beziehung zu prüfen. Der Alkoholgehalt wurde durchgehends etwas zu hoch gefunden.

Hr. A. R. Leeds: „Ueber die Bestimmung der Nitrate in sehr verdünnten Lösungen“ hat constatirt, dass man bei der Bestimmung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs als Ammoniak (auf colorimetrischem Wege) durch Reduction mit Kupfer-Zink oder Roheisen den Gebrauch von Kautschukpfropfen zu vermeiden habe und aus dem Apparate, in welchem die Reduction stattfinden soll, vor Zusatz der zu prüfenden Lösung nach dem Einbringen des reducirenden Körpers so lange Wasser destilliren muss, bis im Destillat kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann.

Hr. H. Precht: „Maassanalytische Bestimmung des Magnesiums“ (S. 439) bestimmt das Magnesium in seinen löslichen Salzen dadurch, dass er zur heissen Lösung Kalilauge von bekanntem Gehalte zusetzt und das Filtrat mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Sind Kalksalze

vorhanden, so muss vorher der Kalk mit neutralem oxalsaurem Kali gefällt werden. Nur bei Anwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen ist die Methode nicht anwendbar.

Hr. F. Tschaplowitz: „Neues Volumenometer“ (S. 440) beschreibt einen einfachen Apparat, um das Volumen von Körpern zu bestimmen, die porös sind oder nicht benetzt werden sollen. Ferner beschreibt derselbe einen „Apparat zur Fettbestimmung“ (S. 441), und ausserdem Hr. Marx: „eine Vorrichtung zum Versetzen des Reiters beim Wägen“.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker schlägt Hr. F. Becker vor, bei der „Untersuchung auf Bienenwachs“ (S. 57) auf Verfälschungen die Köttstorffer'sche Methode der Butteruntersuchung anzuwenden. Etwa 2 g des nöthigenfalls geschmolzenen und filtrirten Waxes wird in einem Kölbchen mit 25 ccm weingeistiger Kalilauge von bekanntem Gehalt versetzt und das Kölbchen mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen ein mit Quecksilber zum Theil gefülltes Sicherheitsrohr geht, so dass man bei einem Ueberdruck von ca. 5 cm Quecksilber die Verseifung ausführen kann. Man erwärmt im Wasserbad etwa eine halbe Stunde, öffnet, ohne erkalten zu lassen, den Kolben, giesst 50 ccm Weingeist und etwas Phenolphthalein hinzu und titrirt die noch vorhandene freie Kalilauge mit Salzsäure. Sollte während des Titirens durch das Erkalten des Kolbeninhalts eine Ausscheidung stattfinden, so erwärmt man den Kolben wieder bis zur klaren Lösung. Nach seinen Versuchen neutralisirt 1 g Wachs 97—107 mg KHO. Verfälschungen mit Ceresin und Paraffin würden die Menge des neutralisirten KHO herabdrücken, Zusätze von Colophonium und Talg erhöhen.

In Dingler's Journal theilt Hr. F. Fischer eine Reihe von Versuchen: „über die Ausnutzung der Brennstoffe durch Zimmeröfen“ (Bd. 133, S. 133) mit, auf Grund deren er zu dem Resultat gelangt, dass die Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als die eisernen Oefen.

Hr. G. Lunge veröffentlicht daselbst in drei längeren Abhandlungen (S. 63, 155, 235): „Untersuchungen über salpetrige Säure und Untersalpetersäure“, deren Ergebniss in folgenden Sätzen zusammengefasst wird: 1) die Untersalpetersäure zerlegt sich beim Zusammenreffen mit Schwefelsäure in salpetrige Säure, welche Nitrosylschwefelsäure bildet, und in Salpetersäure; 2) die Nitrosylschwefelsäure löst sich bis zu einer bestimmten Grenze in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, und zwar um so reichlicher, je concentrirter die Schwefelsäure ist; 3) beim Erwärmen nehmen diese Lösungen eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet; 4) die Nitrosylsäure in schwefelsaurer Lösung (Nitrose) ist gegen Temperaturerhöhung sehr beständig, und bei Schwefelsäure vom

spec. Gewicht über 1.65 wird etwa vorhandene Salpetersäure beim Erhitzen sogar reducirt, um Nitrose zu bilden, dagegen wird in verdünnter Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure durch Erhitzen zerstört, während die vorhandene Salpetersäure durch Kochen nicht völlig ausgetrieben wird; 5) salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd eintritt.

Im Archiv der Pharmacie Bd. 12 theilt Hr. O. Griesshammer einige Versuche „über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker“ (S. 198) mit. Es wurde zunächst die bereits von Hlasiwetz und Habermann bei der Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker gewonnene Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, gefunden, welche mit $2H_2O$ einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup bildet. Sie wurde durch Ueberführung in das Zinksalz isolirt und gereinigt. Das Bariumsals, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$, bildet lange, feine Nadeln, das Kalksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, grosse, warzenförmige Krystallhaufen, das Zinksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$, ist ein durch Weingeist gefällter Niederschlag, das Silbersalz, $C_6H_{11}O_7Ag$, ist leicht zersetzlich, das neutrale Bleisalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$, wird ebenfalls durch Weingeist gefällt, das basische Salz, $C_6H_8Pb_2O_7$, ist ein flockiger Niederschlag, das Kaliumsalz, $C_6H_{11}O_7K + 3H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln, das Ammoniumsalz feine Nadeln. Aber nur $\frac{1}{3}$ des Zuckers wird zu Gluconsäure oxydirt, neben derselben entsteht zu ca. $\frac{1}{3}$ ein Zucker, wahrscheinlich Fruchtzucker, und zu $\frac{1}{3}$ ein gummiartiger Körper.

Hr. B. Ohm „Beobachtungen über Milch“ (S. 211) giebt ein einfaches Mittel an, um die Milch auf Verdünnung mit Wasser etc. zu untersuchen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Milch mit gut gebranntem Gyps zu einem steifen Brei anreibt und die Erstarrungszeit beobachtet. Bei einer Milch vom spec. Gew. 1.03 erstarrt die Masse bei 15° in ca. 10 Stunden, bei Zusatz von 25 pCt. Wasser in ca. 2 Stunden, und bei grösserem Wasserzusatz in entsprechend kürzerer Zeit. Abgerahmte Milch vom spec. Gew. 1.033 erstarrte in ca. 4 Stunden, nach Zusatz von 50 pCt. Wasser in ca. 1 Stunde.

527. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In den Annalen der Chemie (Bd. 197) veröffentlicht Hr. Th. Götschmann eine Abhandlung „über Methyl- und Dimethyldiacetonamin“ (S. 27). Er hat Dimethylamin auf Aceton einwirken lassen, um Substitutionsprodukte der von Heintz studirten Basen zu erhalten. Die Einwirkung erfolgt am besten bei 100° und es entsteht Dimethyldiacetonamin, welches zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt (es

entsteht ein Doppelsalz von Dimethyldiacetonamin- und Dimethylaminplatinchlorid ($C_8H_{17}NO + C_2H_7N) H_2PtCl_6$ in büschelförmig gruppirten Prismen) und aus diesem in das Goldsalz verwandelt wurde, welches $C_8H_{17}NO \cdot HAuCl_4$ zusammengesetzt, schöne, goldgelbe Nadeln bildet. Aus dem Goldsalz wurden die übrigen Verbindungen gewonnen. Das Chlorhydrat ist äusserst leicht löslich und schon beim Erwärmen mit Wasser zersetzbar, und auf Zusatz von Natronlauge zu dem Salz entsteht nicht die Acetonbase, sondern sofort Dimethylamin. Das Platindoppelsalz, $2 C_8H_{17}NO \cdot H_2PtCl_6$, bildet längliche, hellrothe Täfelchen, das Nitrat und das Sulfat, durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Silbersalz gewonnen, sind Syrupe, das saure Oxalat bildet allmählig zerfliessende Krystalle. Ferner wurde durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen von Aceton mit Methylamin das Methyl-diacetonamin dargestellt und durch das Platindoppelsalz gereinigt. Letzteres, $2 C_7H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6$, bildet grosse, hellrothe, rhombische Prismen. Zugleich entsteht das Platinchlorürsalz der Acetonbase, $2 C_7H_{15}NO \cdot H_2PtCl_4$, welches tief roth gefärbt ist und dadurch von dem Platinchloridsalz leicht getrennt werden kann. Das Chlorhydrat, das Sulfat und Nitrat sind farblose Syrupe, das Golddoppelsalz bildet schwer lösliche, kurze Prismen. Das neutrale Oxalat ist sehr zerfliesslich, das saure Salz ist luftbeständig.

Hr. A. C. Oudemans jun. „Beitrag zur Kenntniss des Chinamins“ (S. 48) hat dieses von Hesse in der *Cinchona succirubra* entdeckte Alkaloid eingehender studirt. Hesse gab die Zusammensetzung desselben anfangs zu $C_{20}H_{26}N_2O_2$, später (diese Berichte X, 2158) zu $C_{19}H_{24}N_2O_2$ an. Nach den von Oudemans ausgeführten Analysen der freien Base scheint die erstere Formel, nach seinen Jodbestimmungen im gut krystallisirenden Jodhydrat die zweite Formel mehr Berechtigung zu verdienen, so dass die wahre Zusammensetzung vorläufig noch nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Es löst sich zu 2.06 Thl. in 100 Thl. reinem Aether. Charakteristisch sind folgende Reactionen des Chinamins:

1) Wird ein Tropfen Chinaminsalzlösung vorsichtig auf concentrirte Schwefelsäure, welche eine geringe Menge Salpetersäure enthält, fliessen gelassen, so zeigt sich an der Berührungsstelle bei grösserer Concentration der Salzlösung eine kastanienbraune, bei geringerer Concentration orange Färbung, die bei darauf folgender Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser erst purpurfarben, zuletzt schwach rosa-roth wird.

2) Schreibt man mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Chinamin in wenig überschüssiger Schwefelsäure auf Papier und legt das Papier mit der beschriebenen Seite auf ein Uhrglas, in welchem wenig Schwefelsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat sich befinden,

so wird die Schrift bräunlich oder olivenfarben. Nimmt man das Papier weg, so werden die Schriftzüge allmählig rosafarben.

Von neuen Salzen des Chinamins sind beschrieben das Formiat, federförmige Krystalle, das Nitrat, wasserfreie, monosymmetrische Prismen, bei 15° in 16.5 Thl. Wasser löslich, das Chlorat, wasserfreie, rhombische Krystalle, bei 16° in 137 Thl. Wasser löslich, das Perchlorat, wasserfreie, monosymmetrische Krystalle. Das Jodhydrat ist in 71 Thl. Wasser bei 16° löslich. Das Platinchloriddoppelsalz ist in reinem Wasser wenig, in salzsäurehaltigem leicht löslich und wird in feuchtem Zustande allmählig oxydirt, indem es sich rosa-roth färbt und alsdann beim Uebergiessen mit Salzsäure blau wird. Das Chinamin ist eine einsäurige Base.

Die Versuche des Hrn. Oudemans über das Drehungsvermögen des Chinamins und die daraus gezogenen Schlüsse lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben.

Hr. Habermann, „über das Glycyrrhizin“ (S. 105) hat seine in den Berichten (X, 870) angekündigte Untersuchung über diese Verbindung ausführlich veröffentlicht. Das im Handel vorkommende Glycyrrhizin. ammoniacale diente als Ausgangsmaterial und wurde zunächst wiederholt aus Eisessig, dann wiederholt aus starkem Weingeist umkrystallisirt. So wurde eine wenig gefärbte, in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich als das saure Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure, $C_{44}H_{62}NO_{18} \cdot NH_4$, erwies. Mit Wasser bildet der Körper eine durchsichtige Gallerte, die beim Erwärmen dünnflüssiger wird. In kochendem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Hinlänglich verdünnte Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur gummiartig klebrig und schäumend. Es ist unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Weingeist, auch wenig löslich in mehr als 90-proc. Weingeist. Beim Abdampfen seiner Lösung in Wasser oder schwachem Weingeist hinterbleibt es als amorphe, spröde Masse. Geringe Mengen von Alkalien vermehren seine Löslichkeit in Wasser ausserordentlich. Die Salze der Schwermetalle erzeugen in seiner wässrigen Lösung voluminöse Niederschläge. Alkalische Kupferlösung wird bei andauerndem Erwärmen reducirt. In gewöhnlicher Salpetersäure löst es sich farblos auf, beim Erwärmen tritt heftige Gasentwicklung ein und es scheiden sich harzige Flocken aus, die sich auf Zusatz von Wasser vermehren. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit orangerother Färbung löslich, auf Zusatz von Wasser werden aus der Lösung farblose Flocken gefällt. Es besitzt intensiv süßen Geschmack mit dem charakteristischen Nachgeschmack, der anscheinend um so mehr zurücktritt, je reiner es ist. Bei 100° bräunt es sich und bei hoher Temperatur schmilzt es unter Zersetzung. Die Glycyrrhizinsäure selbst ist eine dreibasische Säure. Das neutrale, glycyrrhizinsäure Ammonium ist eine hellbraune, amorphe Masse von

widerlich süßem Geschmack, sehr leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist löslich. Das neutrale Kaliumsalz ist eine gelblich weisse, lockere, amorphe Masse; das saure Kaliumsalz, $C_{44}H_{62}NO_{18}K$, bildet kleine Krystallkörner von intensiv süßem Geschmack und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das saure Ammoniumsalz. Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. Die freie Säure, aus dem Bleisalz dargestellt, ist amorph, zersetzt sich schon bei 100° und reducirt schnell Fehling'sche Lösung.

Hr. H. Schiff, „über Oxychloride und Chloride des Wolframs“ (S. 185) bestätigt in einer neuen Wiederholung seine früheren Beobachtungen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäureanhydrid zunächst Oxychloride, namentlich Wolframoxytetrachlorid, entstehen, dass diese Oxychloride bei höherer Temperatur in Wolframhexachlorid übergehen, und letzteres sich zum Theil in Chlor und Pentachlorid zersetze.

Die HH. O. und F. Zeidler, „über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} “ (S. 243) haben Aethylen, Propylen, Isobutylen und Amylen mit Kaliumpermanganat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, ferner mit Chromsäure und Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und gefunden, dass 1) die Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt, dass 2) die Oxydation mit Kaliumpermanganat weit energischer stattfindet und dabei hauptsächlich zweibasische Säuren entstehen, während bei der Oxydation mit Chromsäure u. s. w. hauptsächlich einbasische Säuren gebildet werden.

In Bd. 198 der Annalen beschreibt Hr. A. R. Leeds „über den Einfluss von Volumen und Temperatur bei der Darstellung des Ozons zunächst eine Vorrichtung zur Ozonisirung der Luft mittelst Phosphor. Es wurde gefunden, dass die Menge Ozon wesentlich steigt, wenn man den Phosphor nicht in reines Wasser, sondern in eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure taucht, und wenn man die ozonisirte Luft aus dem Ozonisorator absaugt. Bei Temperaturen unter 6° entsteht überhaupt kein Ozon, oberhalb 6° steigt der Ozongehalt bis circa 24° , um bei noch höherer Temperatur wieder zu sinken.

Hr. W. Heintz „über die Produkte der Oxydation des Di- und Triacetonamins u. s. w.“ (S. 42) hat zur Aufklärung der Constitution des Triacetonamins dieses sowie das Diacetonamin der Oxydation unterworfen. Das Diacetonamin, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$, als Sulfat angewendet, liefert beim Kochen mit 1.8 Theilen Kaliumbichromat, 3 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser als Destillat Ameisensäure und Essigsäure, während im Rückstande neben wenig Amidobuttersäure hauptsächlich Amidovaleriansäure bleibt. Die Amidobuttersäure (Amidodimethylessigsäure), $(CH_3)_2 \cdot C(NH_2) \cdot CO_2H$, wurde durch Ueberführen in das Kupfersalz gereinigt. Dasselbe

$(C_4H_8NO_2)_2Cu$ bildet tief violette Blätter und ist schwer in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich. Die freie Säure bildet glasglänzende, süß schmeckende Tafeln, ist ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich. Die Amidovaleriansäure (Amidodimethylpropionsäure) bildet ein in Wasser und Weingeist lösliches Kupfersalz, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, welches in kleinen, glasglänzenden, monosymmetrischen Krystallen anschießt. Die freie Säure scheidet sich aus wasserhaltigem Alkohol beim Ueberschichten der Lösung mit Aether in glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen mit 1 Mol. Wasser aus, ist sehr leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, reichlich in nur wenig Wasser enthaltendem Alkohol, nicht in Aether löslich. Sie schmilzt bei 217° und beginnt bei 180° zu sublimiren. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Ammoniak, Wasser und einer bei $63-64^\circ$ schmelzenden Substanz. Das Silbersalz, durch Kochen der Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet glänzende, körnige Krystalle. Dagegen entsteht auf Zusatz von Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak zur Säurelösung die Verbindung $2C_5H_{10}NO_2Ag + AgNO_3 + H_2O$. Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet seidenglänzende, verwitternde, sehr leicht in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung wird es zum Theil zersetzt. Das Platindoppelsalz bildet grosse, sehr leicht lösliche, monosymmetrische Prismen. Sowohl die Amidobuttersäure als auch die Amidovaleriansäure sind isomer den bekannten, gleich zusammengesetzten Verbindungen.

Bei der Oxydation des Triacetonamins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben sehr geringen Mengen Ameisensäure und einer nach Buttersäure riechenden Fettsäure eine kleine Quantität Amidovaleriansäure und als Hauptprodukt die Verbindung $C_9H_{17}NO_4$, Imidodimethylessigdimethylpropionsäure, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche in kleinen, sauer reagirenden Körnern krystallisirt, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig selbst in kochendem Alkohol sich löst und beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Zersetzung sich verflüchtigt.

Das Kupfersalz, $C_9H_{15}NO_4Cu + H_2O$, bildet sehr dunkle, fast schwarzblaue kleine Krystalle, das saure Silbersalz, durch Auflösen von Silberoxyd in der heissen Säurelösung und Verdunstenlassen der Lösung im Dunkeln darstellbar, eine fast farblose, krystallinische Masse. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung entsteht das Doppelsalz, $C_9H_{16}AgNO_4 + AgNO_3 + H_2O$, in weissen, glänzenden Krystallkörnern. Das Amoniumsalz ist ein dicker Syrup, der an der Luft Ammoniak verliert, das saure Kaliumsalz, $C_9H_{16}KNO_4 + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser löslich, das Bariumsalz ein zäher, zu einer harten, spröden Masse eintrocknender

Syrup. Das saure Zinksalz, $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige Krystalle, das neutrale Zinksalz, $C_9H_{15}NO_4Zn + H_2O$ ist ein sehr schwer lösliches, sandiges Pulver. Das Chlorhydrat ist eine sehr leicht lösliche, krystallinische Masse, desgleichen das Nitrat, das saure Sulfat ist ein dicker Syrup.

Hr. Heintz beschreibt darauf (S. 87) „chromsaure Salze des Triacetonamins“. Das Bichromat, $2C_9H_{17}NO \cdot H_2Cr_2O_7$, bildet lange, orangerothe, ziemlich schwer lösliche Prismen, das neutrale Chromat, $2C_9H_{17}NO \cdot H_2CrO_4$, hellgelbe, leicht lösliche Prismen.

Endlich beschreibt Hr. Heintz das Platinchloriddoppelsalz des Harnstoffs (S. 91). Dasselbe bildet gelbe, rhombische, äusserst leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Prismen und hat die Zusammensetzung $2CH_4N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Hr. G. Wolfram „über die Darstellung der Perbromsäure“ (S. 95) hat nach der Angabe von Kämmerer Ueberbromsäure durch Einleiten von Brom in den Dampf der Ueberchlorsäure darzustellen versucht, jedoch keine Spur Ueberbromsäure erhalten.

Hr. Rhalis „über die Orthobrombenzoësäure“ (S. 99) hat aus Orthobromtoluol mit Kaliumpermanganat die nur wenig untersuchte Orthobrombenzoësäure dargestellt und eingehender studirt. Sie bildet farblose, bei 150° schmelzende Nadeln. Das Kaliumsalz, $C_7H_4BrO_2K + 2H_2O$, bildet grosse, glasglänzende, monosymmetrische Tafeln; das Natriumsalz entweder wasserfreie, fettig anzufühlende Blätter, oder mit $2H_2O$ dem Kaliumsalz ähnliche Tafeln. Das Bariumsalz krystallisirt je nach dem Lösungsmittel mit Krystallwasser oder mit $2C_2H_6O$, in letzterem Falle in rasch verwitternden Nadelgruppen. In weingeistiger Lösung wird dieses Salz durch Kohlensäure zur Hälfte zersetzt. Das Kalksalz enthält $3H_2O$, das Zinksalz hinterbleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als amorphe Masse. Das Kupfersalz scheidet sich mit $1H_2O$ in schwer löslichen, grünen Blättchen aus, die unter Zersetzung bei 257° schmelzen, in kaltem Weingeist sich lösen und beim Kochen mit Weingeist zum Theil in ein basisches Salz $C_7H_4BrO_2CuOH$ sich zersetzen. Das Bleisalz fällt theilweise als flockiger Niederschlag nieder, aus alkoholischer Lösung scheidet es sich mit 1 Molekül Krystallalkohol aus. Das Silbersalz ist ein käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Der Methyläther ist flüssig und siedet bei $246-247^\circ$, der Aethyläther siedet bei 254 bis 255° .

Beim Nitriren der Orthobrombenzoësäure entsteht nur eine bereits von Burghard beschriebene Nitrosäure 1.2.5 ($CO_2H = 1$), die bei $179-180^\circ$ schmilzt und in Nadeln sublimirt. Das Bariumsalz enthält $5\frac{1}{2}H_2O$, das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der Aethyläther bildet bei $65-66^\circ$ schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf $140-150^\circ$ lieferte die Nitrosäure die von

Wattenberg zuerst aus dem Nitrosalicylsäureäther dargestellte Nitramidobenzoësäure (Schmelzp. 270°), beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak liefert sie neben dieser das bei $147-148^{\circ}$ schmelzende Paranitranilin.

528. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Peter Stuart Brown in Glasgow. (D. P. No. 6198, v. 30. Juli 1879.) Verfahren und Apparat zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak in ammoniakalischen Flüssigkeiten, insbesondere aus Theerwasser. Der Inhalt dieses Patenten ist gleich dem des bereits mitgetheilten Engl. P. No. 804, v. 27. Febr. 1878 (vgl. S. 306, Bd. XII der Ber.). Auch hier ist dem Erfinder die Neutralisation der beim Eindampfen sauer werdenden Ammoniumsulfatlösung mittelst Soda patentirt worden. Dies wird von den Fabrikanten von Ammoniumsulfat längst ausgeführt, nur dass sie — viel rationeller — sich dabei des Ammoniumcarbonats bedienen.

Edward Weston in Newark. (D. P. No. 6741, v. 4. August 1879.) Verfahren zum Vernickeln von Metallen auf elektrolytischem Wege. Schlägt man das Nickel aus Lösungen des Ammoniumsulfat- oder Ammoniumchloriddoppelsalzes durch Elektrolyse auf Metalloberflächen nieder, so ist der entstehende Ueberzug stets hart, blättrig, spröde oder er lässt sich schwer poliren. Man vermeidet den Uebelstand durch Zusatz von Borsäure oder eines borsäuren Salzes, wobei zu bemerken ist, dass das in Wasser unlösliche Nickelborat in vielen Nickelsalzlösungen löslich ist. Eine gute Mischung ist 5 Th. Chlornickel und 2 Th. Borsäure. Auf diesem Wege lassen sich auch Elektrotypen von Nickel darstellen.

Th. Fleitmann in Iserlohn. Verfahren, Eisen mit Nickel und Kobalt zu schweissen. (D. P. No. 7569, v. 15. December 1878.) Die Erfindung betrifft die Verbindung des Nickels oder Kobalts mit Eisen durch Schweissung, so dass das Produkt zu Blechen oder Draht gewalzt, gehämmert und weiter verarbeitet werden kann.

Die Berührungsflächen des Kernmetalles und des aufzulegenden Nickel- bzw. Kobaltstückes werden mittelst Feilens, Hobelns und Reinigens derart bearbeitet, dass dadurch einige innige Berührung in allen Punkten ermöglicht ist. Hierauf werden beide Stücke der erforderlichen Schweissbitze ausgesetzt und durch Hämmern vereinigt, nachdem noch zuvor die Berührungsfläche mit einem Schweissmittel wie Borax bestreut worden ist. Derartig plattirte Gegenstände gestatten jede weitere mechanische Bearbeitung, wie Walzen, Schmieden, Ziehen u. s. w.

N. G. H. E. Struck in St. Petersburg. Neuerungen an dem Verfahren zur Herstellung von Mischungen für Zwecke des Formgusses, der Verkittung und des Anstriches von Dr. Emil Meyer (vgl. d. Ber. XII, S. 1363). D. P. No. 7581, v. 26. Jan. 1879.

1. Für künstlichen Marmor mit kiesel-saurem Kali. Gebrochene oder zerkleinerte Mineralien 280 Gewichtstheile, gemahlener Kalkstein oder Kreide 140, gemahlener und gebrannter Galmei 5, gemahlener und gebrannter Feldspath 3, gemahlener Flussspath 2, phosphorsaurer Kalk 2, kiesel-saures Kali 40 Gewichtstheile. Oder mit kiesel-saurem Natron: gebrochene oder zerkleinerte Mineralien 280, Kreide oder Kalkstein 140, Galmei 6, phosphorsaurer Kalk 3, Feldspath 4, Flussspath $1\frac{1}{2}$, kiesel-saures Natron 40 Gewichtstheile.

2. Für Bausteine, Sandsteinquader, steinerne Röhren etc. Gebrochener Stein oder Sand 4000, Kreide oder Kalkstein 528, gebrannter Thon 60, kiesel-saures Natron 130—250 Maass-theile.

3. Für Mühlsteine. Grob aufgeschlagener Quarz oder Feuerstein 4000, Kreide oder Kalkstein 500, phosphorsaurer Kalk 45, Feldspath 60, Flussspath 10, kiesel-saures Kali 250 Gewichtstheile.

4. Für Schleif- und Wetzsteine. Feiner Quarzsand oder Schmirgel $127\frac{1}{2}$, Kalkstein $37\frac{1}{2}$, Galmei 15, phosphorsaurer Kalk 15, Feldspath 2, Flussspath $\frac{1}{2}$, kiesel-saures Natron $37\frac{1}{2}$ Gewichtstheile.

Bei dieser Anwendung von Wasserglas entstehen nicht wie bisher Chlorverbindungen, welche neben dem unlöslichen Silicat sich bilden und ausgewaschen werden müssen, sondern unlösliche nichthygroscopische Verbindungen.

Karl Philipp Kulmann in Idar und Karl August Lorenz in Oberstein. Verfahren zur Umwandlung von gewöhnlichem Achat in Onyx. (D. P. No. 6740, v. 10. November 1878.) Die Steine werden, wie zum Rothfärben, zuerst 8 Tage in eine Beize von salpetersaurem Eisenoxyd gelegt, dann jedoch an den Theilen, welche weiss oder weissgelb werden sollen, mit einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 1 Theil Wasser imprägnirt. Das getrocknete Material wird in einem verschlossenen irdenen Topfe bei dunkler Rothglut gebrannt.

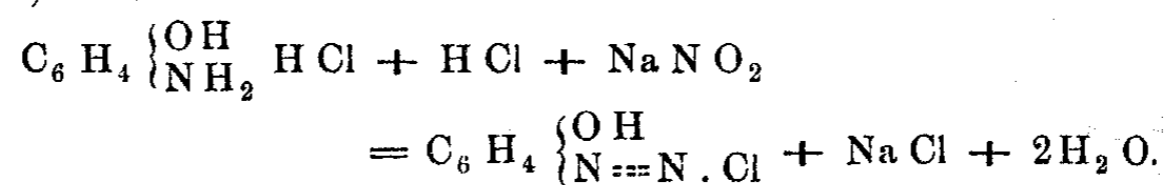
William Pochin in Salford benutzt die Schlacke, welche beim Entphosphorn des Eisens durch Kalkzuschläge erhalten wird, als Dünger, indem er dieselbe zunächst pulverisirt, dann durch Behandlung mit Salzsäure einen Theil Kalk und Eisen entfernt und den Rückstand durch Zusatz von Schwefelsäure in Kalksuperphosphat verwandelt. (Engl. P. No. 4270 v. 24. October 1878.)

Fried. Graessler in Cannstadt. (D. P. No. 7094, v. 13. Februar 1879. Zus.-P. zu D. P. No. 4186, v. 12. Mai 1878 s. B. XII, S. 396 d. Ber.) Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzol-sulfosäuren und deren Homologen. Statt das Amidoazobenzol in

die Sulfosäure zu verwandeln, geht man von der Sulfanilsäure ($C_6H_4NH_2 \cdot SO_3H$) aus, führt sie durch salpetrige Säure in die Diazobenzolsulfosäure und diese durch Anilin in die Diazoamidobenzolsulfosäure über.

Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β -Naphthols auf die Diazoverbindungen des Phenols, der Naphthole und deren Aether. (Zusatz-Patent zu D. P. No. 3229, D. P. No. 7217, v. 3. December 1878.) Statt der früher (S. 144) angegebenen Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen können auch die Diazoverbindungen der Phenole und Naphthole und deren Aether, in der beschriebenen Weise zur Herstellung von wasch- und lichtechten Farben verwendet werden.

Die Diazoverbindungen werden aus den Amidophenolen bzw. Amidophenoläthern (Amidophenetol, Amidoanisol u. s. w.) hergestellt, z. B.:



Der Farbstoff wird durch Umlösen und Fällern mit Salz rein erhalten und getrocknet als Kalium- oder Natriumsalz in den Handel gebracht.

Während die Diazophenole rothgelbe Farbstoffe liefern, geben die Diazophenoläther rothe bis blaurothe Nüancen. Die Diazonaphtholäther dagegen geben rothviolette Farbstoffe.

E. A. G. Bong und L. Thiercelin in Paris. (D. P. No. 6345, v. 24. Januar 1879.) Apparat zur mechanischen Verarbeitung des Safrans. Die Abscheidung der gelben Fasern, welche die drei Blüthennarben des Safran mit einander verbinden, wird, anstatt, wie bisher, mit der Hand, durch mehrere Paare von Walzen besorgt, von denen sich das eine immer schneller bewegt, wie das vorhergehende. Die Trennung wird durch eine Gebläsevorrichtung vollendet.

Frau Math. Dubislav in Schonungen. Verfahren zur Bereitung einer giftfreien Farbenbeize. (D. P. No. 7179, v. 18. Januar 1879.) 1 kg frische Weinhefe wird mit $\frac{2}{5}$ pCt. weinsteinsauren Natrons eingedickt und eingedampft; die dicke, kochende Masse mischt man mit 15 g Kölner Leim und 10 g Gerbsäure. Dies Präparat wird getrocknet, pulverisirt und sodann zur Zeugfärberei verwendet.

Dies Pulver wird nebst der Farbe in einer heissen Abkochung von Seifenwurzel, wenn man wollene und halbwollene Stoffe, Tuche färben, in reinem Wasser gelöst, wenn man Seide färben will.

Vereinigte Gummiwaarenfabriken in Harburg-Wien, vormals Menier-J. N. Reithoffer in Harburg. Verfahren zur Her-

stellung von künstlichem Schiefer zu Schreibtafeln und ähnlichen Zwecken. (D. P. No. 7194, v. 18. März 1879.) Bimstein- und Knochenkohlepulver werden mit gereinigtem Kautschuk und Schwefel auf den in Kautschukfabriken angewendeten Maschinen gemischt in folgendem Verhältniss:

10	Gewichtstheile	Kautschuk,
16	-	Bimsteinpulver,
21	-	Knochenkohle,
5	-	Schwefel.

Hierauf wird die Masse zu dünnen Blättern ausgewalzt, und in folgender Weise zu Packeten geformt: Eine Tafel Zinnblech, ein Bogen Papier, eine Lage obiger Masse, eine Lage Papier, eine Lage Blech u. s. f. Dieses Packet wird zusammengepresst, in einen Kessel $2\frac{1}{4}$ Stunden vermittelst Wasserdampf einer Temperatur von $130-140^{\circ}\text{C}$. ausgesetzt. Darauf wird jede Tafel, zwischen zwei heizbaren Platten eingepresst, abermals 2 Stunden auf die Temperatur von $130-140^{\circ}\text{C}$. erhitzt. Nachdem die Platten abgekühlt sind, werden sie mit Bimstein abgeschliffen.

George Goundry Munger in Rochester. Schmiermittel. (Engl. P. No. 4329, v. 28. October 1878) besteht aus Petroleum, Graphit, Japanwachs, Talg, Soda. (Die Anwendung von Graphit zu dem genannten Zwecke, die als neu beansprucht wird, ist dies keineswegs; cf. z. B. Dingt. J. 215, 564.)

Alcindor Bourg und Charles Bertaux in Etrécourt. Anordnung directer Druckröhren an den Luftpumpen von Zuckerfabriken zum Zweck der Ersparung der seither gebräuchlichen Nebenspumpen und Sammelbassins für das abzukühlende gebrauchte Condensationswasser. (D. P. No. 7526, v. 6. April 1879.)

Jacob Will. Decastro in Newyork. Verfahren zum Klären und Entfärben von Zuckerlösungen beim Raffiniren mit Hülfe von Zinknitrat. (D. P. No. 7129, v. 19. November 1878.) Die neutrale Zuckerlösung wird mit etwa 0.1 pCt. vom Zuckergehalte an Zinknitrat versetzt und nach Zusatz von Blut oder Eiweissstoffen umgerührt. Beim Erhitzen coaguliren letztere. Das Zinknitrat soll zersetzt werden, das Zinkoxyd sich mit den färbenden Stoffen verbinden und mit dem Coagulum niederfallen.

Moritz Weinrich in Pecek. (D. P. No. 7171, v. 1. October 1878. Engl. P. No. 3252, v. 17. August 1878.) Verfahren zur Darstellung von Zuckerkalk aus Melassen oder Syrupen durch Bildung von Melassenkalksand mittelst alkoholischer Lösungen. Durch Versetzung von 55 pCt. ihres Zuckergehaltes an reinem, trocken gelöschten Kalk (d. h. Kalk, der nur gerade das Hydratwasser aufgenommen hat) und Stehenlassen des Breis entsteht Melassenkalk. Der dickflüssige, heisse Brei erkaltet in geeigneten Gefässen und wird im Desintegrator

gemahlen. In dieser Form ist er noch nicht ohne weiteres zur Auslaugung geeignet. Er enthält eine eigenthümliche, sandartige Beschaffenheit, indem er in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe mit Alkohol in Berührung gehalten wird. Dabei bleiben die einzelnen Theilchen immer isolirt von einander. Die Auslaugung wird in dem Rührgefäss gleich vollendet, die Lösung von Zeit zu Zeit abgezogen und frischer Spiritus nachgefüllt. Nach 10—12 Stunden ist der Melassekalk völlig ausgelaugt. Aus den Rückständen wird der Alkohol abdestillirt. Es sollen dadurch noch 90 pCt. und mehr des in der Melasse enthaltenen Zuckers in Form von Zuckerkalk mit einem Reinheitsquotienten von 90 und darüber gewonnen werden, während der Rückstand als Düngemittel verwerthet werden kann. (Vgl. Manoury, diese Berichte XII, 714.)

Rudolf Bergreen in Roitzsch. (D. P. No. 984, v. 11. October 1879.) Verfahren zur Entfernung der die osmotische Thätigkeit beeinträchtigenden Gassorten aus den Zellen der Rübenschnitzel. Der Erfinder benutzt hierzu entlasteten Dampf von weniger als Atmosphärendruck, welcher dadurch erzeugt wird, dass in den unteren Theil des luftleer gepumpten Entsaftungscylinders nur so viel Dampf eingelassen wird, dass noch 10—15 Zoll Luftleere bleiben. Die Temperatur des Dampfes sinkt hierbei auf 75—80°, so dass die Colloïde des Zellsaftes noch zäh genug bleiben, um nicht mit ausgelaugt zu werden.

W. Kette in Jassen. (D. P. No. 7428, v. 19. März 1879.) Verfahren der Gewinnung der Proteïnstoffe aus verdünntem Kartoffelfruchtsaft mit Hilfe von Wasserglaslösung und einer Säure. Der Erfinder ruft die Coagulation der Proteïnsubstanzen im Kartoffelsaft, der bisher bei der Stärkefabrikation meist ungenutztes Abfallprodukt war, durch colloïdale Kieselsäure, durch Versetzen einer verdünnten Wasserglaslösung mit einer Mineralsäure erhalten, hervor. Wohl um bei Verfütterung der Proteïnstoffe dem Vieh die Aufnahme von Kieselsäure zu ersparen, hat W. Kette im D. P. No. 7518, v. 14. Februar 1879 die Ausscheidung der Proteïnsubstanzen aus dem Kartoffelsaft mittelst Salzsäure angegeben. Freie Säure in dem Coagulum wird durch Soda neutralisirt.

O. Thümmel in Berlin stellt ein Futtermittel her durch Mischung von 100 Thl. Treber mit 8½ Thl. Rübenmelasse bei 50° und Zusatz von 33½ Thl. Roggen- oder Weizenkleie. Daraus werden Kuchen geformt, die gebacken und geröstet werden. (D. P. No. 7593, v. 18. April 1879.)

G. H. E. Bering in Bromberg entbittert Lupinen, durch Behandeln derselben mit einer concentrirten Sodalösung bei 40° und macht sie dadurch als Nahrungsmittel tauglicher. (D. P. No. 7706, v. 6. Februar 1879.)

E. Johnson Spitta in Clapham. Nahrungsmittel für Kinder. (Engl. P. No. 4402, v. 31. October 1878.) Weizenmehl, Ingwer und Zucker, mit Milch und Wasser versetzt.

P. Schwing in Barmen. (D. P. No. 7513, v. 26. September 1878.) Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzmittels. Arabischer oder türkischer Weizen wird durch 4—5tägiges Liegen in einer Dampfatmosphäre von ca. 60° C. gemalzt, dann getrocknet, geröstet und gemahlen.

Augusto Borchers in Valparaiso bereichert den Arzneischatz mit verschiedenen aus der Pflanze „*Eugenia cheken*“ hergestellten Medicamenten. Diese Pflanze gehört der an Arzneipflanzen so reichen Familie der Myrtaceen an und kommt häufig in den Wäldern Chiles vor. Inhalationen von Dampf, die aus wässrigen Infusionen der Pflanze erzeugt wird, sollen äusserst wirksam gegen Diphtheritis, Bronchitis, Laryngitis sein. Der wässrige Aufguss wird gegen Verdauungsstörungen und Krankheiten der Schleimbäute empfohlen. In Form von Extract soll die Pflanze wohlthätig auf das Verdauungs- und Nierensystem wirken. (Engl. P. No. 3529, v. 6. September 1878.)

Jean Wickersheimer in Berlin. Verfahren zur Conservirung von Leichen, Cadavern, Pflanzen und einzelnen Theilen derselben. (D. P. No. 7265, v. 23. April 1879.) In 3 l kochendem Wasser werden 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Potasche und 10 g Arsenige Säure gelöst. Man lässt abkühlen und filtrirt. Zu 10 l der neutralen Flüssigkeit werden 4 l Glycerin und 1 l Methylalkohol gesetzt. Zur Injection einer Kindsleiche sind etwa 1½ l, für die einer Leiche eines Erwachsenen 5 l erforderlich. Kleinere Präparate werden einfach 6 bis 12 Tage in die Flüssigkeit gelegt. Die Muskeln u. s. w. bleiben auch nach dem Trocknen weich und beweglich. (Wie wir hören, hat das Cultusministerium das Deutsche Patent angekauft und dessen Benutzung frei gegeben. Ref.)

Nächste Sitzung: Montag, 10. November 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 10. November 1879.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest darauf das unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 2. November.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Carl Böhringer, Chemiker in Bönningheim [Württemberg];

Wyndham Rowland Dunstan, London;

O. Kraft, Fabrikdirector, St. Petersburg;

Charles Violette, Professor der Chemie in Lille;

Carlos Serzedello, in Lissabon;

Ernst Krause, in Saarbrücken;

Alois Svoboda, { am k. k. Polytechnicum in Prag;

Wenzel Kolár, }

Dr. Hake, in Hampshire (England);

Jules Naville, Fos par Istres, Bouches du Rhône;

William Conrad, in Würzburg;

Eg. Wild, in Zürich;

M. Maisch, Professor in Philadelphia;

H. v. Knapp, in Berlin, Chem. Univ.-Laborat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

John J. Thomsen, Harvard College, Cambridge U. S. A.

34, Weld Hall (durch A. W. Hofmann u. A. L. Thomsen);

Ed. Keller, Zürich, Polytechnic. (durch C. Hell und O. Stüber);

Dr. Carl Brunnemann, Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium Greifswald (durch H. Limpricht und H. Schwanert);

Hermann Schmalzigaug, Mailand, Fabricca Lombarda di Prodotti Chimici (durch W. Körner und C. Forst);

W. Harmsen, Rostock, Chem. Universit.-Laborat. (durch O. Jacobsen und C. Brunnengräber);
 Agostino Oglialoro, Professor der Chemie an der Universität Messina (durch S. Canizzaro und R. Schiff);
 Dr. G. Carnelutti, Vice-Director am Istituto Chimico, Panisperna Rom (durch dieselben);
 Dr. Paul Jeserich, Berlin, Klosterstr. 49 (durch Eugen Sell und B. Proskauer);
 James Eisenberg, Dorotheenstr. 68 (durch S. Gabriel und F. Krüger).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Chemiker-Kalender für das Jahr 1880. Herausgegeben von Rud. Biedermann. Erster Jahrgang. I. Theil. Berlin 1880.
 Tommasi, Donato. Ricerche sulle formole di costituzione dei composti ferrici. Parte prima. Idrati ferrici. Sep.-Abdr. Firenze 1879.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 2. November 1879.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, A. Franck, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, A. Pinner, E. Salkowski, C. Sarnow, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Es wird beschlossen, die ordentliche General-Versammlung auf Freitag, den 19. December anzuberaumen; dieselbe soll im grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums Georgenstrasse No. 35 stattfinden.

2) Der Schriftführer zeigt an, dass in Gemässheit von § 3 der Statuten rechtzeitig Vorschläge zur Wahl von zwei Ehren-Mitgliedern gemacht worden sind.

3) Der Schriftführer berichtet über den Druck des General-Registers über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte und theilt mit, dass bis zum 1. November etwa 700 Bestellungen auf dieses Werk von Mitgliedern der Gesellschaft beim Secretariat eingelaufen sind.

Der Vorstand beschliesst, eine erneute Aufforderung zum Abonnement auf das General-Register auf dem Umschlage des nächsten Heftes der Berichte abdrucken zu lassen.

Das Secretariat wird beauftragt, in einem Schreiben 1) Hrn. Dr. C. Bischoff zu ersuchen, die durch Satzänderungen etc. veranlassten aussergewöhnlichen Correcturen beim Druck des General-Registers nach Möglichkeit einzuschränken, und 2) denselben zu ermächtigen, die fertig gestellten Druckbogen mit dem Imprimatur zu versehen.

4) Das Bureau wird beauftragt, an Hrn. Geheimen Bergrath Hauchecorne ein Dankschreiben für die bereitwillige Ueberlassung des bisherigen Sitzungs-Saales der Gesellschaft zu richten.

5) Der Vorstand kommt auf den unter No. 2 des letzten Sitzungs-Protocolles verzeichneten, die Erhöhung der Mitglieder-Beiträge betreffenden Antrag zurück. Der Vorstand hatte das Secretariat beauftragt, die Ansichten der auswärtigen Vorstands-Mitglieder über diesen Antrag einzuholen. Der Schriftführer verliest die Antwortschreiben, welche auf das vom Secretariat erlassene Rundschreiben eingetroffen sind. Sechs der auswärtigen Vorstands-Mitglieder, nämlich die HHrn. Peter Griess, F. Hoppe-Seyler, A. Laubenheimer, A. Lieben, R. Otto und O. Wallach erklären sich mit dem Antrage des Vorstandes vollständig einverstanden. Hr. Lothar Meyer glaubt zu dem Antrage eine besondere Stellung nicht nehmen zu sollen, „weil keine der für die Entscheidung wichtigen Einzelheiten zu seiner Kenntniss gekommen ist“. Herr R. Fittig hätte eine gleichmässige Erhöhung der Beiträge aller Mitglieder gewünscht. Auch Hr. R. Hoffmann beanstandet, dass von der beabsichtigten Erhöhung der Beiträge nur die auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft betroffen werden und fragt an, ob dem wachsenden finanziellen Bedürfniss nicht besser durch eine Reduction der in die Berichte aufzunehmenden Abhandlungen entgegen zu arbeiten sei? Aus den in den Schreiben der HHrn. Fittig und Hoffmann enthaltenen Gründen und besonders um die Aufnahme von mittelmässigen und unbedeutenden Abhandlungen zu erschweren, welche, „anknüpfend an unvollständig beobachtete Thatsachen mit historischen Excursen beginnen und mit theoretischen Speculationen über die Constitution oberflächlich studirter oder überhaupt noch nicht dargestellter Verbindungen endigen“, mithin mehr Raum beanspruchen, als sie verdienen, spricht Hr. W. Lossen sich gegen eine Erhöhung der Mitglieder-Beiträge aus.

Der Vorstand beschliesst, den Inhalt der genannten Schreiben ausführlich zur Kenntniss der General-Versammlung zu bringen und fordert den Redacteur und die Publications-Commission von Neuem auf, bei der Aufnahme von Abhandlungen in die Berichte möglichst streng zu verfahren. Die Beamten werden gleichzeitig beauftragt, genaue Erhebungen über die Ausgaben anzustellen, welche durch die besonders den Berliner Mitgliedern zu gut kommenden Einrichtungen: Bibliothek, Sitzungs-Saal etc. veranlasst werden. Diese Erhebungen sollen der General-Versammlung unterbreitet werden.

6) Die erste Sitzung der Gesellschaft im Jahre 1880 soll am Montag, den 12. Januar stattfinden.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

529. Peter Griess: Amidosäuren mit Alkoholradicalen.

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 10. November)

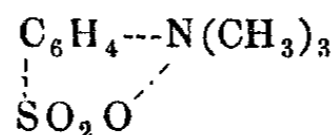
Ueber dreifach methyilirte Sulfanilsäure.

Gemäss früher von mir veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ sind sowohl die Amidosäuren der Benzoësäuregruppe als auch diejenigen der Fettsäurereihe fähig, 3 Atome Wasserstoff gegen 3 Atom Methyl auszutauschen, unter Bildung einer eigenthümlichen Klasse von Basen, für welche ich den Namen Betaine in Vorschlag gebracht habe. Schon vor längerer Zeit überzeugte ich mich, dass auch die Amidosäuren, welche anstatt der Carboxylgruppe die Sulfoxygruppe ($\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$) enthalten, den Betainen entsprechende, schwefelhaltige Basen zu liefern im Stande sind, und über eine derartige Verbindung, welche sich von der Sulfanilsäure [Paramidobenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$] ableitet, möchte ich mir in dem Nachstehenden einige Angaben erlauben. Die Darstellung derselben geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige der schwefelfreien Betaine: Sulfanilsäure wird in concentrirter, wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung darauf mit einer genügenden Menge Methylalkohol verdünnt und dann so lange mit überschüssigem Jodmethyl in der Kälte in Berührung gelassen, bis durch dasselbe die alkoholische Reaction der Flüssigkeit nicht mehr aufgehoben wird. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man den Methylalkohol durch Destillation und versetzt darauf den Rückstand mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, wodurch die gebildete Base in Form ihres in goldgrünen Blättchen krystallisirenden Perjodids so gut wie vollständig abgeschieden wird. Zur Gewinnung der Base im freien Zustande zersetzt man dieses Perjodid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, entfernt den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration, neutralisirt mit Ammoniak und dampft auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung ein. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle von der jodammoniumhaltigen Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus ein wenig heissem Wasser vollständig gereinigt.

Die so erhaltene Base krystallisirt in weissen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, welche sehr leicht in heissem und leicht in kaltem Wasser löslich sind. Von Alkohol dagegen wird sie selbst in der

¹⁾ Diese Berichte V, 1036; VI, 583; VII, 39; VIII, 1406.

Siedehitze nur spurenweise aufgenommen und in Aether ist sie ganz unlöslich. Sie schmeckt nur äusserst schwach bitter und verhält sich vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben. Ihre Analyse führte, wie zu erwarten stand, zur empirischen Formel der trimethylirten Sulfanilsäure, $C_6H_4N(CH_3)_3SO_3$. Die rationelle Constitution derselben findet höchst wahrscheinlich in der Formel



ihren richtigen Ausdruck.

Die trimethylirte Sulfanilsäure ist eine viel schwächere Base als die ihr entsprechend constituirte, trimethylirte Amidobenzoësäure, (Trimethylbenzobetain), was sich daraus ergibt, dass sie nicht wie diese fähig ist mit Säuren einfache Salze zu bilden. Mit Platinchlorid und Goldchlorid dagegen verbindet sie sich zu gut charakterisirten Doppelverbindungen.

Platindoppelsalz, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3SO_3, HCl]_2, PtCl_4 + 8H_2O$.

Es krystallisirt in gelbrothen, sechsseitigen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen, dünnen Tafeln.

Ich habe gezeigt, dass die trimethylirte Amidobenzoësäure beim Schmelzen in den mit ihr isomeren Methyläther der Dimethylamido-benzoësäure übergeht. Würde sich die neue Verbindung in höherer Temperatur in ähnlicher Weise umlagern, so musste daraus der Methyläther der Dimethylsulfanilsäure¹⁾, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot SO_2O \cdot CH_3$, entstehen, was jedoch nicht stattfindet, sondern sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung einer schweren, öligen Base und mit Hinterlassung von viel Kohle.

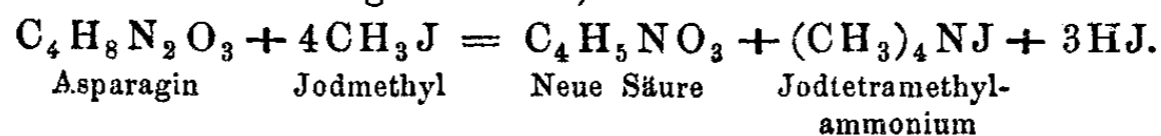
530. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin.

(Eingegangen am 10. November.)

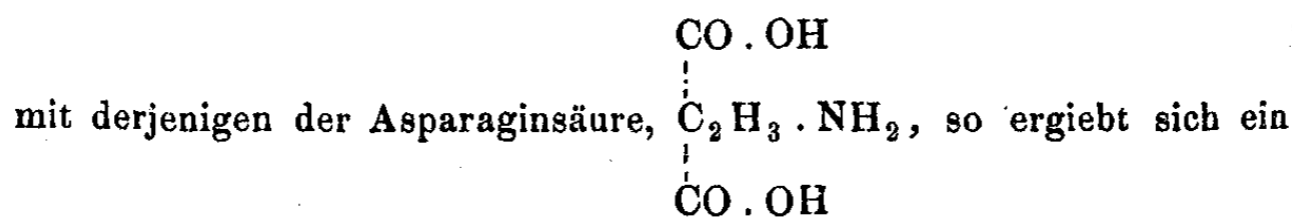
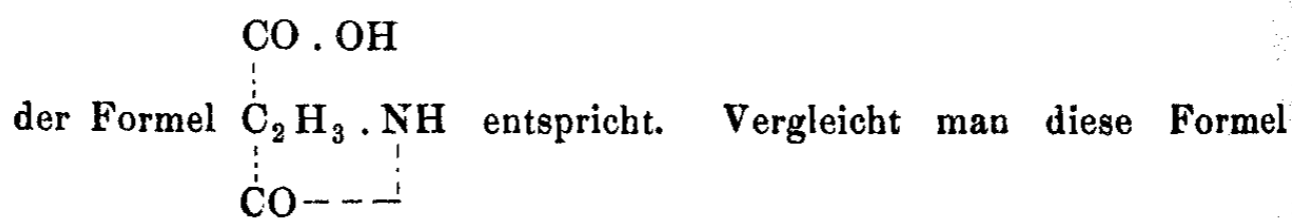
Bekanntlich wird das Asparagin, nach Kolbe's Vorgang, als die Aminsäure der Amidobernsteinsäure, $C_2H_3 \cdot NH_2 \cdot \begin{array}{l} \cdots COOH \\ \cdots CO \cdot NH_2 \end{array}$, betrachtet, und es stand deshalb zu erwarten, dass auch in ihm mehrere Wasserstoffatome durch Methyl ersetzbar sein würden. Dieses scheint jedoch, wie sich aus dem im Nachstehenden beschriebenen Versuch ergibt, nicht der Fall zu sein.

¹⁾ Der Aethyläther dieser Säure ist ganz kürzlich von Laar dargestellt worden (Journ. f. pr. Chemie N. F. 20, 263). Es ist eine in Wasser unlösliche, neutrale und bei 85° schmelzende Substanz.

Wird fein gepulvertes Asparagin in mässig starker, kalter Kalilauge gelöst, die Lösung darauf mit Methylalkohol vermischt und dann eine dem angewandten Asparagin ungefähr gleiche Menge Jodmethyl zugefügt, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Eintreten einer Reaction, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich die Temperatur der Flüssigkeit erhöht und sich aus derselben kleine, weisse, wohlausgebildete Prismen auszuschleiden beginnen. Sobald sich die letzteren nicht mehr vermehren, ist es nothwendig, eine neue Menge Jodmethyl zuzusetzen, und sollte die Flüssigkeit sauer geworden sein, auch wieder etwas Kalilauge, bis zur starken alkalischen Reaction. Fährt man auf diese Weise fort bis ungefähr das Fünffache vom Gewicht des Asparagins an Jodmethyl verbraucht ist, so ist die Einwirkung als beendet anzusehen. Das Resultat dieser Umsetzung sind zwei verschiedene Verbindungen, nämlich: Jodtetramethylammonium und eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_4H_5NO_3$. Aus dem ersteren bestehen die erwähnten, kleinen Prismen, wogegen man die neue Säure erhält, wenn die vom Jodtetramethylammonium abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand darauf mit Salzsäure versetzt wird, welche sie alsbald krystallinisch ausscheidet. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser liefert sie vollständig rein. Sie ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. In kaltem Wasser ist sie nur schwierig löslich, ziemlich reichlich dagegen in kochendem Wasser, aus welchem sie in weissen, vierseitigen Blättchen anschießt. Weniger leicht als von letzterem wird sie von heissem Alkohol aufgenommen und es haben auch die sich daraus beim Erkalten ausscheidenden Krystalle eine mehr prismatische oder tafelförmige Gestalt. In Aether ist sie fast ganz unlöslich. Sie hat einen stark sauren Geschmack. Beim Erhitzen in einer Probiröhre schmilzt sie zunächst und zersetzt sich darauf unter starker Schwärzung und Entwicklung stechender Dämpfe. Folgende Gleichung versinnlicht die Bildung derselben;



Ich nehme an, dass die rationelle Constitution der neuen Säure



ähnlicher Unterschied wie zwischen Lactimid und Alanin



Von den Salzen dieser Säure erwähne ich die folgenden:

Bariumsalz, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_2, \text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$.

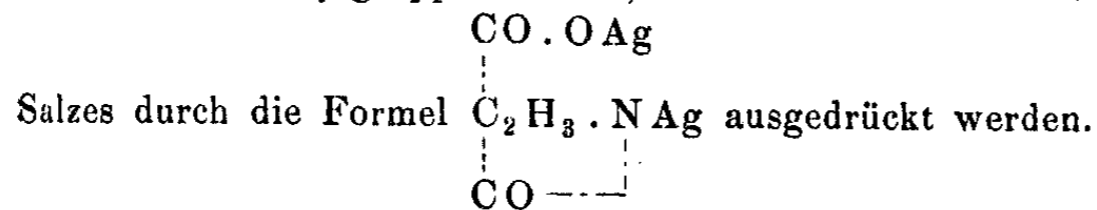
Dasselbe krystallisirt in weissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Mit Silber verbindet sich die neue Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen.

Neutrales Silbersalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3, \text{Ag}$.

Dieses wird in sehr kleinen Nadeln oder Blättchen erhalten, wenn eine nicht zu sehr verdünnte, neutral reagirende Lösung ihres Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus.

Basisches Silbersalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3, \text{Ag}_2$.

Fügt man zu einer Lösung der Säure in überschüssigem, verdünnten Ammoniak salpetersaures Silber, so scheidet sich dieses Salz als ein amorpher, in Wasser unlöslicher und beim Kochen damit sich unter Schwärzung zersetzender Niederschlag aus. Da die freie Säure nur eine Carboxylgruppe enthält, so muss die Constitution dieses



531. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Cyanverbindungen auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 10. November.)

Gelegentlich meiner Versuche über die Einwirkung des Blutlaugensalzes auf Diazobenzol¹⁾ habe ich auch das Verhalten von anderen Cyanverbindungen gegen diesen Körper geprüft, jedoch habe ich es bis jetzt unterlassen über die dabei gewonnenen Resultate etwas zu veröffentlichen, da es in meiner Absicht lag, dieselben vorher erst noch genauer zu verarbeiten, wozu mir leider aber bisher die Zeit gefehlt hat. Aus einem neulich erschienenen Aufsatz von S. Gabriel²⁾ ersehe ich nun, dass sich dieser Chemiker mit demselben Gegenstande

¹⁾ Diese Berichte IX, 132.

²⁾ Ebendasselbst XII, 1637.

beschäftigt. Hr. Gabriel hat nämlich Cyankalium mit salpetersaurem Diazobenzol zusammengebracht und dabei das Diazobenzol einer Verbindung von der Formel $C_8H_6N_4 = C_6H_4N_2, 2HCy$ beobachtet, mit deren Studium er noch beschäftigt ist. Angesichts dieser Mittheilung verzichte ich natürlich auf eine weitere Verfolgung derselben Reaction, jedoch möchte ich mir vorbehalten, die Verbindungen, welche das Diazobenzol mit Ferricyanwasserstoffsäure und Nitroprussidwasserstoffsäure eingeht, welche ich schon vor 3 Jahren dargestellt habe und die in mehrfache Beziehung interessant zu sein scheinen, später genauer zu beschreiben. Hier bemerke ich nur, dass die erstere derselben nach der Formel $(C_6H_4N_2)_3, H_6(Fe_2C_{12}N_{12})$ zusammengesetzt ist, wogegen der letzteren die Formel $(C_6H_4N_2), H_2[FeC_5N_5(NO)] + H_2O$ zukommt, ferner, dass beide sehr gut krystallisiren und verhältnissmässig sehr beständig sind. — Auch mit Uebermangansäure liefern das Diazobenzol und ähnliche Körper salzartige, mit merkwürdig explosiven Eigenschaften ausgestattete Verbindungen, auf welche ich später ebenfalls genauer zurückzukommen gedenke.

532. A. Herzfeld: Ueber die Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Endprodukt der Einwirkung von Diastase auf Stärke ist nach den neueren Untersuchungen Maltose und Achroodextrin zu bezeichnen.

Der Maltose wurde von ihrem Entdecker die von E. Schulze bestätigte Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zugeschrieben. Mit dieser Formel übereinstimmt auch das von mir nach den Angaben von Hömig und Rosenfeld dargestellte Natriumsalz dieses Zuckers, welchem die Formel $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ zukommt,

	Gefunden	Berechnet
Na	6.9 pCt.	6.3 pCt.

In Betreff der Darstellung der Maltose habe ich gefunden, dass die Krystallisation weit leichter von statten geht, wenn man die Lösung der Substanz in heissem, 80—85 procentigen Alkohol einige Zeit in der Kälte in einem verschlossenen Gefäss stehen, und dann erst den Alkohol verdunsten lässt.

Es mag dies daran liegen, dass Maltose ebenso wie Dextrose beim Erhitzen in eine zerfliessliche Hydratform übergeht, welche erst beim längerem Stehen in der Kälte wieder in das Anhydrid übergeht.

Der Temperaturpunkt von 65° bezeichnet einen Abschnitt der Wirkungsweise der Diastase auf Stärke. — Während innerhalb des-

selben die Reaktion glatt verläuft, geht dieselbe oberhalb desselben bedeutend langsamer von statten; es ist dies eine längst bekannte Thatsache, welche in der Praxis, in den Brennereien, stets das Auftreten von Erythroextrin und mangelhafte Alkoholausbeute zur Folge hat.

Hrn. Märcker fiel es dabei auf, dass es in solchem Falle nie gelingen wollte, krystallisirte Maltose aus der resultirenden Flüssigkeit zu gewinnen. Dieser Umstand führte zu der Vermuthung, dass neben Maltose noch ein anderer, unkrystallisirbarer Körper in dem in Alkohol löslichen Theil des hydratisirten Stärkekleisters vorhanden sei. Um diesen letzteren Körper, welcher offenbar die Hauptmasse des in Alkohol löslichen Theils bildete, zu isoliren, wurde folgendermassen verfahren.

Die Masse wurde wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit starkem (90 pCt.) Alkohol wieder ausgefällt, und diese Operation 10—12mal wiederholt, wobei etwa der vierte Theil des ursprünglichen Syrups ungelöst war. Diese Substanz wurde in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgetragen und bei höchstens 60° getrocknet, darauf abgekratzt, gepulvert und nochmals bei derselben Temperatur getrocknet. Desgleichen wurde der Alkohol, welcher als Fällungsmittel gedient hatte, abdestillirt und mit dem restirenden Syrup auf dieselbe Weise verfahren.

Es stellte sich nun heraus, dass der mit Alkohol gefällte Theil ein ganz anderes Reduktionsvermögen besass, als der in Alkohol gelöste Theil. Das des letzteren entsprach annähernd dem der Maltose, während das des ersteren bedeutend geringer war.

Diese mit Alkohol gefällte Substanz charakterisirt sich als ein wenig gefärbtes, unkrystallisirbares Gummi. Von der Maltose sowohl, als dem Erythro- und Achroodextrin unterscheidet sie sich äusserlich schon durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser.

Während die letzteren Substanzen von kaltem Wasser auch in Syrupform nur äusserst langsam gelöst wurden, verflüssigt es diesen Körper mit derselben Schnelligkeit, wie etwa essigsaures Ammoniak. In heissem Alkohol ist es nur sehr wenig leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Aether und starkem Alkohol. Die Substanz besitzt einen schwach süssen Geschmack, doch möchte ich unentschieden lassen, ob er daher rührt, dass dieselbe mit ausserordentlicher Leichtigkeit vom Speichel verzuckert wird.

Offenbar ist dieser Körper identisch mit Bondonneau's angezweifelttem Dextrin; ich werde denselben jedoch von jetzt ab Malto-dextrin nennen, da der Name γ -Dextrin zu Missverständnissen veranlassen kann. Bondonneau findet für γ -Dextrin $\alpha = 164.2$;

ich habe ein Mal $\alpha = 173.4$ ¹⁾, ein anderes Mal $\alpha = 169.9$ gefunden.

Bondonneau giebt an, dass sein γ -Dextrin Fehling'sche Lösung nicht reducire. Die leichte Ueberführbarkeit der Substanz in Zucker, die viel grössere Aehnlichkeit, welche es in Bezug auf Vergährbarkeit und Löslichkeit in Alkohol besitzt, als mit Dextrin, spricht dagegen. Ich habe Grund anzunehmen, dass ich die Substanz frei von Zucker erhalten habe, doch besass sie stets ein ungefähr $\frac{1}{3}$ von dem der Maltose betragendes Reduktionsvermögen.

Vor allen Dingen war es nothwendig, den Bondonneau gemachten Vorwurf zurückzuweisen, er habe nur ein Gemisch von Achroodextrin und Zucker vor sich gehabt.

Obgleich aus den oben beschriebenen Eigenschaften die Unterschiede zwischen Achroo- und Maltodextrin so klar hervorgehen, dass Niemand, welcher letzteren Körper in den Händen gehabt hat, daran zweifeln wird, habe ich dennoch nach ferneren Beweisen dafür gesucht.

Diese Beweise finde ich in dem Unterschiede der nach dem Liebermann'schen Verfahren (welches sich auch hier glänzend bewährt hat) dargestellten Acetylverbindungen des Erythro- und Achroodextrins einerseits, andererseits des Maltodextrins.

Während erstere Verbindungen nur in heissem Alkohol löslich sind und sich daraus selbst bei Anwendung geringer Mengen beim Erkalten wieder ausscheiden, unterscheidet sich Acetylmaltodextrin von ihnen gerade dadurch, dass selbst beim Lösen beträchtlicher Mengen desselben in heissem Alkohol keine Abscheidung stattfindet, wie denn überhaupt der ganze Charakter der letzteren Verbindung ein ganz anderer ist.

In Bezug auf das Reduktionsvermögen des Erythro- und Achroodextrins bin ich zu demselben Resultat gekommen, wie Brücke und O'Sullivan, dass nämlich dem Dextrin eben so wenig wie dem Rohzucker ein Reduktionsvermögen im eigentlichen Sinne des Wortes zukomme. Es findet zwar, wenn man nach der Märcker'schen Methode arbeitet, stets eine geringe Abscheidung von Kupferoxydul statt, dieselbe ist jedoch allein abhängig von der Concentration der Kalilauge resp. der Anwesenheit von freiem Alkali.

Eine annähernd neutrale Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalz wurde dementsprechend von Dextrin und Rohzucker nicht verändert, während Dextrose, Milchzucker u. s. w. Kupferoxydulhydrat aus ihr abscheidet.

¹⁾ Auch diesen Werth möchte ich bei genauer Betrachtung der exacten Versuche von Brown und Heron (Journ. Chem. Soc. 1879) für zu niedrig halten.

Beim Behandeln von Dextrin mit Kalilauge habe ich ein Auftreten von reducirendem Zucker nicht beobachtet.

In derselben Weise wie Erythro-, Achroo- und Maltodextrin habe ich auch Rohr- und Milchzucker, Maltose und Dextrose acetyliert. Die erhaltenen Acetylverbindungen sind sämmtlich in Wasser unlöslich, jedoch offenbar nur zum Theil identisch mit den von Schützenberger erhaltenen. Die Elementaranalyse der Dextrose- und Maltoseverbindung ergiebt jedoch Zahlen, welche mit unserer Vorstellung von der Constitution dieser Körper nur schwer in Einklang zu bringen sind. Aus diesem Grunde beabsichtige ich die Untersuchung dieser Körper, speciell in Bezug auf ihr optisches Verhalten und Bestimmung der Acetylgruppen nach Schiff im Laufe dieses Winters fortzusetzen, und behalte mir weitere Mittheilungen darüber, ebenso wie über die Zusammensetzung der übrigen genannten Acetylverbindungen bis dahin vor.

Halle a. S., Landwirthschaftliche Versuchsstation.

533. J. P. Cooke: Bemerkung über das Atomgewicht des Antimons.

(Eingegangen am 13. November.)

Im neunten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte ist eine Mittheilung von Hrn. Kessler „Ueber das Atomgewicht des Antimons“ erschienen, in welcher er unter Anderem eine von mir in den Proceedings of the American Academy veröffentlichte Abhandlung bespricht und die Richtigkeit meiner Resultate bezweifelt.

Zu dieser Mittheilung sei mir nur die Bemerkung erlaubt, dass die in ihr sowie in der dort citirten grösseren Schrift gezogenen Schlüsse sich auf Annahmen stützen, die nicht nur nach den Angaben meiner Abhandlung durchaus unberechtigt sind, sondern zu ihrer Vertheidigung die Verstellung meiner Worte und meinen Thatsachen erfordern.

Uebrigens hätte Hr. Kessler sich der bescheidenen Worte, mit welchen er seine zuletzt veröffentlichte Arbeit über das Antimon schliesst, auch jetzt mit Vortheil erinnern können, „so muss ich doch gestehen, selbst durchaus nicht der festen Ueberzeugung zu sein, dass unsere Zahl, die um volle zwei Wasserstoffseinheiten höher ist als die von Schneider gefundene, der Wahrheit um Vieles näher komme als diese. Jeder, welcher sich analytisch mit verschiedenen Antimonverbindungen beschäftigt hat, wird von sich wiederholen können, was Berzelius (1812) sagte: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten, gearbeitet.““

Schliesslich möchte ich bemerken, dass meine Abhandlung, wie ich auch darin ausdrücklich sagte, nur die ersten Resultate einer eingehenden Untersuchung über das Antimon enthielt und mit der Bemerkung schloss, dass ich meine Versuche in der Richtung der Haloidverbindungen fortsetzen würde, besonders um meine Atomgewichtsbestimmungen noch weiter controliren zu können. Mit dieser Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Cambridge, Harvard College, 25. October 1879.

534. H. v. Pechmann: Die Constitution des Anthrachinons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 13. November.)

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte theilen Jackson und White ¹⁾ eine neue Synthese des Anthracens aus Orthobrombenzylbromid mittels Natrium mit, wodurch sie der seit langer Zeit ruhenden Frage nach der Constitution des Anthracens, beziehungsweise der Einfügung des Kohlenstoffpaares in die beiden Benzolgruppen, nun Beantwortung geben. Mit einer Arbeit über die Constitution des Anthrachinons beschäftigt, war es mir schon im vorigen Sommersemester gelungen, über dieselbe eine vollständige Aufklärung zu gewinnen, ich habe jedoch mit der Veröffentlichung gezögert, weil Fragen untergeordneter Natur zuvor eine Lösung finden sollten. Obwohl die Antwort noch nicht vollendet ist, sehe ich mich in Folge der Publication von Jackson und White veranlasst, die gewonnenen Resultate, soweit sie zur Erkenntniss der Constitution des Anthrachinons beigetragen haben, jetzt schon mitzutheilen.

Jackson und White gründen den Beweis für die Richtigkeit ihrer Anthracenformel bezüglich der Formel des Kohlenstoffpaares auf die Annahme, dass bei der von ihnen bewerkstelligten Synthese die bromfreien Reste zweier Moleküle Orthobrombenzylbromid sich an den Stellen verbinden, die vorher durch Brom besetzt waren. Dagegen lässt sich der Einwurf geltend machen, dass die Verbindung auch an anderen Stellen erfolgen könnte, denn ihre Synthese ist, wie aus dem Auftreten zweier Nebenprodukte ersichtlich, keine ganz glatte. Eine neue Untersuchung ist mithin nicht überflüssig, und es ist mir gelungen, durch eine Anthrachinonsynthese, die frei von Nebenprocessen verläuft, die Frage zu einem endgültigen Abschluss zu bringen. Es war dazu eine Methode gewählt worden, die der ähnlich ist, welche Gräbe ²⁾ bei seiner Arbeit über die Constitution des Naphtalins be-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1965.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 20.

folgt hatte. Er wies nach, dass dasselbe aus zwei Benzolgruppen, welche ein Kohlenstoffpaar gemeinsam besitzen, besteht, indem er zeigte, wie aus dem Naphthalin auf zwei Arten Phtalsäure entstehen kann, das eine Mal durch Zerstörung des einen, das zweite Mal durch Oxydation des anderen Benzolringes. Durch Einführung von anderen Elementen an Stelle von Wasserstoff in dem einen Benzolkern war kenntlich gemacht worden, welcher von beiden der Oxydation unterlegen war. In ähnlicher Weise ist mir der Nachweis gelungen, dass im Anthrachinon das Kohlenstoffpaar mit den beiden Benzolgruppen in der Orthostellung verbunden ist.

Die Oxyanthrachinone, welche Hydroxyl in einem Benzolkern enthalten, liefern bei der Oxydation Phtalsäure. Daraus folgt, dass bei dieser Reaction der Benzolkern, in welchem Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, zerstört wird, und dass der andere das Kohlenstoffpaar in der Orthostellung enthalten muss. Zu demselben Ergebniss führten auch die Synthesen von Oxyanthrachinonen von Baeyer und Caro¹⁾. Für die Orthostellung des Kohlenstoffpaares in der anderen Benzolgruppe wurde der noch ausstehende Nachweis dadurch geführt, dass es glückte, ein Oxyanthrachinon darzustellen, welches in dem Benzolkern substituiert ist, der die beiden Kohlenstoffatome erwiesenermassen in der Orthostellung enthält, und dass gezeigt wurde, wie daraus durch Oxydation unter Erhaltung des anderen Benzols ebenfalls Phtalsäure zu gewinnen war. Ein den gestellten Anforderungen genügendes Oxyanthrachinon wurde auf folgendem Wege dargestellt. Nach der schönen Reaction von Friedel und Crafts²⁾ lässt sich aus Phtalsäure und Benzol durch Behandlung mit Aluminiumchlorid Orthobenzoylbenzoësäure erhalten. Eine substituierte Phtalsäure, als welche sich hier am geeignetsten die Bromphtalsäure erwies, liefert mit Hülfe derselben Reaction eine Benzoylbenzoësäure, welche im Wasserstoffatom diejenige Benzolgruppe durch Brom vertreten enthält, mit der die beiden CO-Gruppen in der Orthostellung verbunden sind. Mit Hülfe der zuerst von Behr und van Dorp³⁾ ausgeführten Anthrachinonsynthese aus Orthobenzoylbenzoësäure lässt sich dann weiter ein Bromanthrachinon gewinnen, welches bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali zu dem den gestellten Anforderungen entsprechenden Oxyanthrachinon führt. Dasselbe lieferte der Oxydation unterworfen Phtalsäure, und damit war der verlangte Nachweis für die Orthostellung des Kohlenstoffpaares in beiden Benzolgruppen erbracht. Ein zweiter Beweis hierfür konnte noch geführt werden, dass das synthetische Oxyanthrachinon sich als

¹⁾ Diese Berichte VII, 968.

²⁾ Compt. rend. 86, 1368.

³⁾ Diese Berichte VII, 578.

identisch mit einem der beiden bekannten, und zwar mit dem Erythroxyanthrachinon, erwies. Da in demselben nach den Untersuchungen Liebermann's¹⁾ der Hydroxylgruppe die Orthostellung zu der einen Ketongruppe zukommt, so folgt daraus, dass im Anthrachinon diejenigen vier Wasserstoffatome, welche mit den, den beiden CO-Gruppen benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, unter einander gleichwerthig sind, was nur dann möglich ist, wenn die Bindung des Kohlenstoffpaares in den beiden Benzolgruppen in der nämlichen, also in der Orthostellung stattfindet.

Bromphtalsäure.

Dieselbe wurde nach der von Faust gegebenen Vorschrift dargestellt und gereinigt, nur wurde nach dem Auskrystallisiren der unveränderten Phtalsäure die stark eingedampfte Mutterlauge direct der Destillation unterworfen, wobei die gebromte Säure als Anhydrid erhalten wird. Der Haupttheil geht dabei zwischen 300 und 340° über. Derselbe zeigte sich als ein Gemenge der Anhydride zweier isomerer Bromphtalsäuren, deren Trennung nicht recht gelungen ist. Die in grösster Menge entstehende ist die von Faust beschriebene mit dem Schmelzpunkt 138—140°. Ihr Anhydrid schmilzt zwischen 60—65° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie erwies sich, wie aus Nachstehendem ersichtlich als Orthobromphtalsäure.

Orthobrombenzoylbenzoësäure.

1 Th. des zwischen 300—330° übergehenden Gemenges der Bromphtalsäuren wird in 5 Th. Benzol gelöst, und dazu unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Aluminiumchlorid gegeben, als eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet. Nach dem Erkalten zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, hebt die schwimmende Benzolschicht heiss ab und lässt sie einen Tag stehen. Es hat sich dann der grösste Theil der gebildeten Säure in nur schwachgefärbten Krusten abgesetzt. Die Mutterlauge enthält neben dem Rest derselben einen syrupförmigen Körper saurer Natur, der bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction nur in geringer Menge entsteht. Durch Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, aus heissem Eisessig, der bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, dann aus Alkohol oder Holzgeist wird die Säure in farblosen, glänzenden Kryställchen erhalten, die bei 219—221° schmelzen, und unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Aether, Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton sind. Gefunden 55.21 C statt 55.08, 2.73 H statt 2.95, 26.42 Br statt 26.23.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.

Da ein Gemenge zweier verschiedener Bromphtalsäuren in Reaction trat, so musste die Entstehung einer zweiten Modification der Brombenzoylbenzoësäure erwartet werden. Sie wurde in den Mutterlaugen aufgefunden und konnte daraus in farblosen Krystallen gewonnen werden, ist aber noch nicht weiter untersucht worden.

Orthobromanthrachinon.

5 g Brombenzoylbenzoësäure werden mit 100 g conc. reiner Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 180° erhitzt und freiwillig erkalten gelassen. Dann wird in Wasser gegossen und am nächsten Tag der hellgraue Niederschlag abfiltrirt. Nach dem Trocknen wird er in Benzol gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann einige Male aus heissem Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt auf 188° steigt. Das Orthobromanthrachinon bildet gelbe Nadeln, die leicht sublimiren, dann aber etwas niedriger schmelzen. Gefunden 58.91 C statt 58.54, 2.48 H statt 2.44, 27.63 Br statt 27.87. Obgleich es denselben Schmelzpunkt wie das von Gräbe und Liebermann¹⁾ dargestellte Bromanthrachinon besitzt, kann es doch nicht identisch damit sein, denn dieses liefert in der Kalischmelze das gewöhnliche Oxyanthrachinon, während der hier beschriebene Körper dem Erythrooxyanthrachinon entspricht.

Erythrooxyanthrachinon.

5 g Bromanthrachinon werden mit 20 g Kali und wenig Wasser bei einem Temperaturmaximum von 160° so lange geschmolzen, als eine herausgenommene Probe sich mit rother Farbe in Wasser löst. Dauert die Reaction zu lange, so entsteht die charakteristische Färbung der Alizarinschmelze. Aus der Lösung in Wasser fällt Salzsäure gelbliche Massen, aus denen kohlen-saures Ammon eine schön krystallisirende Säure, über die später berichtet werden soll, auszieht, während der Rückstand aus kaum verunreinigtem Oxyanthrachinon besteht. Zur Trennung von Nebenprodukten wurde er mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin der Körper fast unlöslich ist, hierauf durch wiederholte Ueberführung in den unlöslichen Barytlack weiter gereinigt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Er wurde so in orangeröthen Nadeln gewonnen, ist fast unlöslich in Ammoniak, bildet einen rothen, unlöslichen Bariumlack, der durch Kohlensäure zersetzt wird, verschmilzt sich mit Kali zu Alizarin und sublimirt in orangeröthe Nadeln, beim raschen Erhitzen in Oeltropfen. Der Schmelzpunkt der sublimirten Verbindung liegt bei 190°.

Eine Probe des Oxyanthrachinons wurde der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Wie oben ausgeführt, wird bei dieser Reaction

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 290.

der das Hydroxyl enthaltende Benzolkern, welcher, wie aus der Synthese des Oxyanthrachinons ersichtlich, das Kohlenstoffpaar in der Orthostellung enthält, zerstört. Als Oxydationsprodukt wurde Phtalsäure gewonnen und als solche durch Schmelzpunkt und Fluoresceïnreaction nachgewiesen. Daraus folgt, dass das Kohlenstoffpaar auch mit dem anderen Benzolkern in der Orthostellung verbunden sein muss.

Die oben beschriebenen Eigenschaften des Oxyanthrachinons sind dieselben, wie sie von Baeyer und Caro ¹⁾ für das Erythrooxyanthrachinon angegeben werden. Nur im Schmelzpunkt findet eine erhebliche Abweichung statt. Baeyer und Caro gaben einen zwischen 173—180° schwankenden Schmelzpunkt an, während ich 190° fand. Es möchte diese Differenz darauf zurückzuführen sein, dass der nach der Baeyer - Caro'schen Synthese dargestellte Körper in Anbetracht der Schwierigkeit der vollständigen Trennung der beiden Isomeren nicht absolut rein war. Liebermann ²⁾ hat das Erythrooxyanthrachinon noch auf einem anderen Wege erhalten, indem er das durch Reduction aus Chinizarin dargestellte Oxyhydroanthranol der Oxydation unterwarf, und findet für dasselbe den Schmelzpunkt bei 191°, der mit dem von mir bestimmten zusammenfällt. Zur vollständigen Feststellung der Identität wurde eine spectroscopische Vergleichung der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Substanzen vorgenommen. Nach Kundt ist, wie Baeyer und Caro ³⁾ mittheilen, das Absorptionsspectrum einer Lösung des Erythrooxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure zum Unterschiede von dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon durch einen Streifen zwischen Grün und Blau ausgezeichnet. Ich konnte denselben aber weder bei den nach Baeyer und Caro dargestellten, noch bei den hier beschriebenen Körpern beobachten. Die Spectren des gelben und rothen Oxyanthrachinons zeigen eine vom violetten Ende gegen die Mitte des Spectrums sich erstreckende, vollständige, ziemlich scharf begrenzte Absorption, jedoch ist dieselbe beim gelben eine wesentlich ausgedehntere. Dieser Umstand kann zur Unterscheidung beider Modificationen dienen. Hier folgt eine vergleichende Tabelle der Absorptionsspectren des gelben Oxyanthrachinons (I), des nach Baeyer und Caro dargestellten Erythrooxyanthrachinons (II) und des in der Kalischmelze gewonnenen Körpers (III). Die Zahlen in den Columnen unter den römischen Ziffern bedeuten die Absorptionsgrenze, wenn die Natriumlinie auf 172° der Skala eines Steinheil'sches Spectroskops eingestellt ist.

¹⁾ Diese Berichte VII, 968.

²⁾ Diese Berichte IX, 606; XI, 1610.

³⁾ Diese Berichte VII, 968.

Gramme Substanz in 1 l concentrirter reiner Schwefel- säure	I	II	III
0.109	179	192	193
0.083	180	193	195
0.048	184	197	197
0.023	189	197.5	198

Die Zahlen unter II und III sind fast die nämlichen. Der Identitätsbeweis für das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Oxyanthrachinon mit dem Erythrooxyanthrachinon mag somit als geliefert angesehen werden, und damit ist auch, wie oben erörtert, der zweite Beweis für die aufgestellte Anthrachinonformel erbracht.

Wie schon erwähnt, hat Liebermann das Erythrooxyanthrachinon als Reduktionsprodukt des Chinizarins erhalten, und daraus folgt, dass in demselben das Hydroxyl die Orthostellung zu einer Ketongruppe einnehmen muss. Aus der Identität mit dem in der Kalischmelze gewonnenen Körper ergibt sich, dass auch in dem beschriebenen Bromanthrachinon sowohl, als in der Brombenzoylbenzoesäure dem Bromatom die Orthostellung zu einer Ketongruppe zukommt.

535. J. Tscherniak: Ueber die freiwillige Zersetzung des Dichloräthylamins.

(Eingegangen am 5. November.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte findet sich über diesen Gegenstand eine interessante Mittheilung von Hrn. Köhler, die mich dazu veranlasst, einige Beobachtungen zu veröffentlichen, die sonst später, im Anschluss an die Beschreibung gewisser Umsetzungen des Dichloräthylamins, ihren natürlichen Platz gefunden hätten.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über das Dichloräthylamin konnte ich bald freiwillige Zersetzung an einzelnen Dichloräthylaminproben beobachten, besonders wenn die Reinigung nicht sorgfältig genug ausgeführt war; ich habe aber auch oft Präparate erhalten, die sich Jahre lang ohne erhebliche Zersetzung aufbewahren liessen. Ich schloss daraus, dass der Zerfall des Dichloräthylamins an feuchter Luft nur bei Gegenwart von Verunreinigungen stattfindet, die in minimalen Mengen die Umsetzung einleiten.

Die Zersetzung lässt sich übrigens in allen Fällen zum grossen Theile vermeiden, wenn man das gereinigte Produkt unter einer Schicht Wasser aufbewahrt. Es wird dadurch ungleich beständiger

und kann sogar nach einem gewissen Zeitraum auch trocken aufbewahrt werden. Wenigstens habe ich auf diese Weise behandelte Präparate seit mehr als zwei Jahren der Hauptmenge nach unzeretzt erhalten können.

Angesichts dieser Thatsachen glaube ich meine Behauptung, vollkommen reines Dichloräthylamin lasse sich beliebig lange unzeretzt aufbewahren, vorläufig aufrecht erhalten zu müssen.

Paris, den 2. November 1879.

536. W. Müller-Erzbach: Ueber das Leuchten des Phosphors.
(Eingegangen am 8. November.)

In den Comptes rendus (79, 693) ist eine Untersuchung von Joubert über das Leuchten des Phosphors veröffentlicht, und es ist als Resultat derselben mitgetheilt, dass nur die Oxydation des Phosphordampfes als Ursache jener Erscheinung anzusehen sei. Dieses Resultat ist nicht neu, in einer Abhandlung vom Jahre 1870 (Pogg. Ann. 141, S. 95 und diese Berichte III, 84) hatte ich dasselbe als Endergebniss meiner Versuche bezeichnet mit den Worten: „in dem verbrennenden Phosphordampf (ist) die alleinige Ursache des Leuchtens zu suchen“.

537. W. Müller-Erzbach: Ueber die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff.

(Eingegangen am 8. November.)

Im 33. Bande, Heft 1 des Journals of the chem. Society vom Jahre 1878 findet sich eine Abhandlung von Alder Wright und P. Luff: Researches on some Points in chemical Dynamics, in welcher angegeben ist, dass die Anfangstemperatur für die Reduction von der physikalischen Beschaffenheit der Oxyde abhängig ist, wie durch einen der Verfasser in Gemeinschaft mit Lowthian Bell nachgewiesen sei. Dem gegenüber mache ich darauf aufmerksam, dass ich im Jahre 1869 in Poggendorff's Annalen (136 B., S. 51) eine Arbeit über die Verschiedenheit der Reductionstemperatur bei verschiedenen Modificationen eines Oxyds veröffentlichte. In derselben sind für mehrere Oxyde, z. B. schwach und stark erhitztes Eisenoxyd, die verschiedenen Modificationen des Zinnoxys und des Quecksilberoxyds bedeutend abweichende Zahlen als von mir aufgefunden mitgetheilt. Ferner ist in der Abhandlung der HH. Wright und Luff als ein neues Versuchsergebniss angeführt, dass für Kupferoxyd, welches durch Fällung dargestellt ist, die untere Grenze der Reduction durch Wasserstoff bei 83° liege, während ich 1874 in Pogg. Ann. (153, S. 332) für jene Grenze die Temperatur von 82° angegeben habe.

538. **Albert R. Leeds: Ueber die Reduction der Kohlensäure durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur.**

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 15. November.)

Die Veröffentlichung meiner Notiz mit obigem Titel (diese Berichte XII, 1836) war verfrüht. Versuche, die ich seither angestellt habe, ergaben, dass sich unter den dort angeführten Bedingungen grosse Mengen von Phosphorwasserstoff entwickeln, jedoch gelang es mir nicht, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu bestätigen. Der Irrthum kam daher, dass bei den früheren Versuchsreihen, bei denen Palladiumchlorid zum Waschen der gebildeten Gase angewendet worden war, die Gegenwart von Phosphorwasserstoff nicht erkannt und gleichzeitig die reducirende Wirkung dieses Gases auf das erwähnte Salz übersehen wurde.

Als bei einem späteren Versuch 9 l von Luft befreite Kohlensäure 4 Tage lang der Einwirkung von nassem Phosphor ausgesetzt, und dann durch Lösungen von Kaliumjodid, salpetersaurem Silber und Palladiumchlorid gesogen wurden, blieb die erste und letzte Lösung unverändert, während die Höllesteinlösung einen dichten, schwarzen Niederschlag abschied. Man sieht also, dass weder Ozon noch Kohlenoxyd in dem gebildeten Gase vorhanden war. Das Gewicht des Niederschlages von metallischen Silber und Silberphosphid betrug 0.176 g, es war also eine erhebliche Menge von Phosphorwasserstoff gebildet worden. Ein stundenlang durch Silberlösung geleiteter Strom von Kohlenoxyd brachte in derselben keine Reduction hervor.

Hoboken, U. S., 30. October 1879.

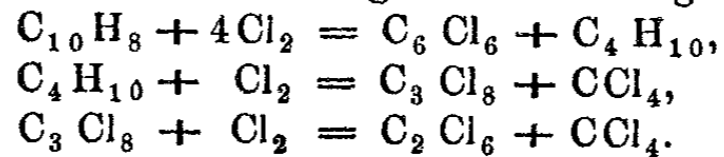
539. **Watson Smith: Ueber eine erschöpfende Chlorirung des Isodinaphtyls.**

(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Merz und Ruoff haben gezeigt, dass wenn man entweder das Naphtalin durch starkes Erhitzen mit Antimonpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren einer erschöpfenden Chlorirung unterwirft, oder das Perchlornaphtalin mit Antimonpentachlorid oder Jodchlorür längerer Zeit in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, sich das Naphtalinmolekül in Perchlorbenzol, Perchloräthan und Perchlormethan spaltet. Die Bildung der zwei letzteren (C_2Cl_6 und CCl_4) erklärt sich, wenn man mit Graebe¹⁾ annimmt, dass die im Naphtalinmolekül enthaltene Gruppe $(C_4H_4)^{II}$ in Perchlorbutan verwandelt wird, welches gleich nach der Entstehung und bei der vor-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 21.

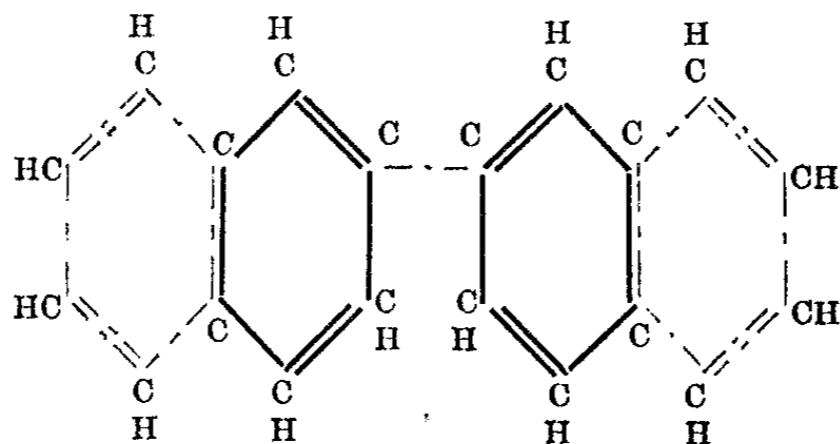
handenen hohen Temperatur wieder in ¹⁾ Perchlorpropan und Perchlormethan zerfällt. Später spaltet sich das Perchlorpropan in Perchloräthan und Perchlormethan nach folgenden Gleichungen:



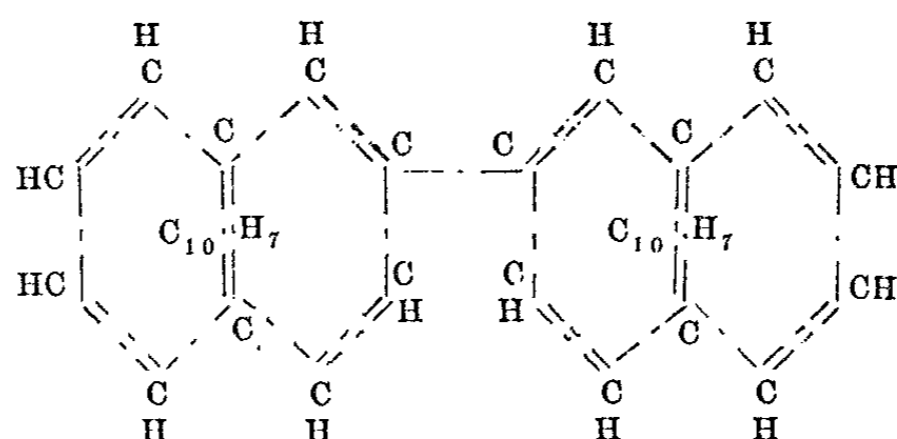
Durch erschöpfende Chlorirung liefert das Diphenyl Perchlordiphenyl, ($\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$), welches keine Zersetzung erleidet. Dieser Körper ist sehr schwer sublimirbar und liefert federartige Nadeln, die noch nicht bei 270° schmelzen. Die von Merz gemeinschaftlich mit Ruoff, Moe, Zetter u. A. mit einer grossen Anzahl der am besten bekannten Glieder der aromatischen Reihe ausgeführte erschöpfende Chlorirung hat zur Bestätigung der Wahrheit der Kekulé'schen Theorie vielleicht am meisten beigetragen. Es wurde gefunden, dass alle perchlorirten aromatische Körper neben Perchlorparaffingruppen Perchlorbenzol oder ausnahmsweise und selten Perchlordiphenyl lieferten. Die entstehenden Perchlorspaltungsprodukte waren auch zur Bestätigung der Constitutionsformeln der betreffenden Körper wichtig. Es schien mir nun von Interesse, die Ergebnisse einer erschöpfenden Chlorirung des Isodinnaphtyls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff im Einschmelzrohr nach den Angaben von Merz mit seinem zehnfachen Gewicht Antimonpentachlorid behandelt. Die ganze Masse wurde nun unter theilweiser Verkohlung sogleich schwarz und entwickelte unter starkem Aufbrausen reichlich Chlorwasserstoffgas. Sobald das ganze Antimonpentachlorid zugesetzt war, wurde das Rohr zugeschmolzen und zuerst 2—3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten entwich beim Oeffnen des Rohres viel Salzsäuregas. Es wurde nun ein Strom ganz trockenes Chlorgas durch die im Rohre enthaltene schwarze Masse durchgeleitet, um alles gebildete Trichlorid wieder in Pentachlorid umzuwandeln. Das Rohr wurde alsdann wieder zugeschmolzen und nun 2—3 Stunden lang auf eine Temperatur von 250° erhitzt. Beim Oeffnen war noch viel Druck vorhanden, aber weniger als vorher. Nach fernem Chloriren bei 350° , zeigte sich beim Oeffnen wenig Druck. Nachdem wieder Chlorgas durch die resultirende, weiche, schwarze Masse durchgeleitet, wurde das Produkt bei 400° erhitzt, und ergab sich nun beim Oeffnen vollständige Abwesenheit von Druck. Das Reactionsprodukt wurde nun mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, und nachdem die stark saure Lösung abgegossen worden war mit einer heissen und concentrirten Weinsäurelösung behandelt. Endlich wurde die Masse gut mit Wasser gewaschen, bis das abfliessende Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Trocknen erschien die

¹⁾ Diese Berichte VII, 1800.

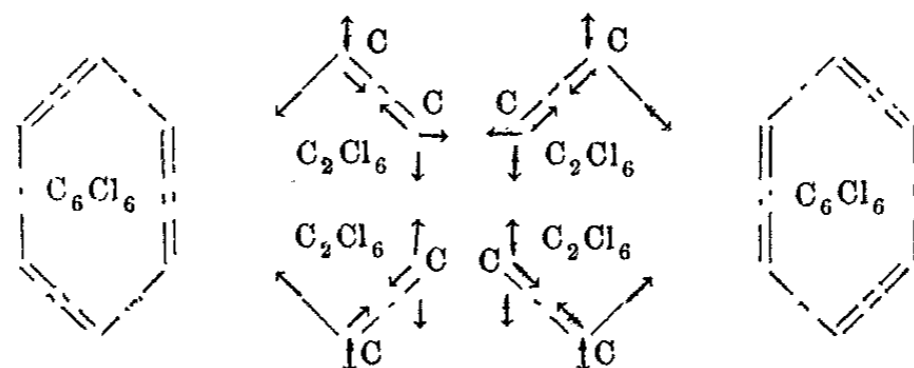
Substanz etwas harzig und lieferte bei der Sublimation kleine, weisse Nadeln, die einen campherähnlichen Geruch besitzen. Dieselben schmelzen bei 182° und bestehen offenbar aus Perchloräthan. Sehr wahrscheinlich war im flüssigen, resp. harzigen Theile etwas Perchlormethan vorhanden, jedoch gewiss in geringer Menge. Die Masse wurde jetzt nochmals im Einschmelzrohr mit dem zehnfachen Gewicht von Antimonpentachlorid behandelt, wobei eine weitere und zwar kräftige Einwirkung unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas stattfand. Augenscheinlich wurde beim ersten Versuch durch einen mit der Zeit sich auf der Substanz bildenden Ueberzug von Antimontrichlorid die vollständige perchlorirende Einwirkung des Antimonpentachlorids verhindert. Das Rohr wurde nun zugeschmolzen und wieder wie vorher erhitzt. Das Endprodukt bildete eine krystallinische Masse, die gut gewaschen, bei 80° getrocknet und der Sublimation unterworfen wurde, wodurch zunächst kleine Nadeln oder Prismen von Perchloräthan, von campherähnlichem Geruch und dem Schmelzpunkt von 182° erhalten wurden. Später erhielt ich eine reichliche Menge schöner, langer, bei $220-223^{\circ}$ schmelzender Nadeln, die offenbar aus Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , bestanden. Dadurch ist also bewiesen, dass das Isodinaphtyl sich nicht unter Bildung von Perchlordiphenyl spaltet, sondern vielmehr der im Isodinaphtyl vorhandene hypothetische Diphenylrest beim Perchloriren eine Zersetzung erleidet. Dieser Vorgang bietet ein besonderes Interesse, da, wie Merz und Ruoff schon gezeigt haben, das Diphenyl selbst bei erschöpfender Chlorirung keine Spaltung erleidet. Es liefert im Gegentheil glatt das Perchlorodiphenyl, $C_6Cl_5-C_6Cl_5$. Dieser Diphenylrest im Isodinaphtyl wird in nachfolgender Formel ersichtlich:



Da ich unter den erhaltenen Produkten das Perchlormethan nicht nachweisen konnte, obgleich ich keineswegs behaupte, dass sich dasselbe bei der Reaction nicht bilde, so glaube ich, dass das Isodinaphtyl sich ziemlich glatt in Perchlorbenzol und Perchloräthan spaltet, sehr wahrscheinlich nach folgendem Schema:



liefert



$C_{10}H_7 \text{---} C_{10}H_7$ liefert beim Perchloriren $2 C_6Cl_6 + 4 C_2Cl_6$.

Eine erschöpfende Chlorirung der übrigen zwei Dinaphtyle konnte wahrscheinlich die interessante Frage erledigen, ob die verschiedene Bindungsart des in den drei Isomeren vorhandenen Naphtylrests beim Chloriren eine verschiedene Spaltung des Moleküls hervorbringe oder nicht.

Durch eine erschöpfende Chlorirung des von mir in letzter Zeit synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffes, des Phenylnaphtalins, würden sich wahrscheinlich Perchlordiphenyl und Perchloräthan, resp. ein Gemisch von Perchloräthan und Perchlormethan bilden. Es ist sehr möglich, dass der einfache Benzolrest auf der einen Seite der Bindungsstelle mit dem auf der anderen Seite befindlichen zusammengesetzten Benzolreste im Gleichgewicht steht, wodurch ein perchlorirtes Diphenyl entstehen würde, während die Gruppe $(C_4H_4)^{II}$ unter Spaltung entweder das Perchloräthan oder ein Gemisch von Perchloräthan und Perchlormethan liefert.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich nach der ersten Perchlorirungsstufe des Isodinaphtyls eine etwas harzige Masse erhielt, die beim Sublimiren kleine Nadeln von Perchloräthan lieferte, deren Menge verhältnissmässig gering war. Ferner lieferte ein Theil der in Ligroinäther aufgelösten, mit Thierkohle geschüttelten, filtrirten und zur Trockne eingedampften, harzigen Substanz beim Krystallisiren kleine, sphärische, warzige Massen, die, durch die Lupe betrachtet, als sternförmige, prismatische Gruppen erschienen. Möglicherweise besteht dieser Körper aus dem Perchlorisodinaphtyl. Es ist ebenfalls

möglich, dass unter ähnlichen Umständen sich ein Perchlorphenylnaphtalin bilden kann. Alle diese Fragen werde ich bald untersuchen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

540. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. November.)

Seit ungefähr anderhalb Jahren beschäftige ich mich mit Untersuchungen über den Zusammenhang der chemischen Constitution organischer Verbindungen mit ihren physikalischen Eigenschaften. Ich habe der chemischen Section der diesjährigen Naturforscherversammlung in Baden-Baden über die bisher erzielten Ergebnisse eine kurze Mittheilung gemacht. In Liebig's Annalen erscheint demnächst eine diesen Gegenstand betreffende ausführliche Abhandlung und es wird der Chemischen Gesellschaft vielleicht nicht unerwünscht sein, wenn ich den Inhalt jener Publication hier im Auszuge mittheile.

Meine Arbeiten beschränken sich bisher auf die Vergleichung des specifischen Gewichts, der Brechungsexponenten und des aus diesen Constanten ermittelten Lichtbrechungs- und Zerstreungsvermögens flüssiger Körper.

Von den physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen ist das molekulare Brechungsvermögen, auch Refractionsäquivalent genannt, schon eingehend studirt worden, vorzugsweise durch H. Landolt und J. H. Gladstone, und es haben sich bereits manche interessante Beziehungen zwischen dieser physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Substanzen ergeben.

Auf Veranlassung von Professor Landolt entschloss ich mich daher zunächst dieses Gebiet einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Ich theile hier nur diejenigen Resultate mit, welche ich bei dem Vergleich des molekularen Brechungsvermögens erhalten habe. Die Ergebnisse der Vergleichung der übrigen Constanten wird man in den Annalen finden.

Die lichtbrechende Kraft ist eine Eigenschaft des Stoffes, welche abhängig ist von dessen chemischer Zusammensetzung — der Qualität und dem Mischungsverhältniss der Elemente — aber sie wird zunächst auch bedingt durch dessen Dichtigkeit, so zwar, dass die dichteren Körper in der Regel die stärker brechenden sind und sie wird ferner beeinflusst durch die Temperatur. — Wir sind nun bei flüssigen (und

festen) Körpern nicht im Stande den Einfluss der Temperatur auf die brechende Kraft getrennt zu untersuchen von demjenigen der Dichte, da Erwärmung und Dilatation correlative Vorgänge sind und die Ausdehnung einer im Glasprisma eingeschlossenen Flüssigkeit nicht wohl zu verhindern ist. — Es kann daher zur Vergleichung der lichtbrechenden Kraft dieser Körper, in Beziehung zu ihrer chemischen Beschaffenheit, nur ein solches Maass benutzt werden, welches von dem Einfluss der Temperatur befreit und auf gleiche Dichte bezogen ist. Durch zahlreiche Untersuchungen, von Gladstone und Dale, Landolt, Wüllner u. A., ist nachgewiesen worden, dass der um die Einheit verminderte Brechungsindex, dividirt durch die Dichte:

$$\frac{n - 1}{d}$$

für jede Substanz einen von der Temperatur unabhängigen Zahlenwerth darstellt. Derselbe ist wie für flüssige und feste, so auch für gasförmige Körper constant, so dass er als ein allen drei Aggregatzuständen gemeinsames Maass der relativen lichtbrechenden Kraft oder des specifischen Brechungsvermögens zu bezeichnen ist.

Bei schwach brechenden Mitteln kann in die obige Formel an Stelle von n der Brechungsindex für Licht irgend einer Wellenlänge (Farbe) eingeführt werden, z. B. für den rothen Strahl des Wasserstofflichtes, H_{α} , welcher mit der Fraunhofer'scher Sonnenlinie C coincidirt. Bei stärker brechenden Körpern ist dagegen keiner der beobachteten Indices direct zu benutzen, um die Substanzen in Hinsicht ihrer lichtbrechenden Kraft zu vergleichen, weil sie alle durch die Dispersion beeinflusst sind. Ein von der Dispersion freier Brechungsindex ist ein solcher für einen Strahl von unendlich grosser Wellenlänge.

Bezeichnet μ_{λ_1} den beobachteten Index für Licht von der Wellenlänge λ_1 und μ_{λ_2} für solches der Wellenlänge λ_2 , so kann man bekanntlich, bei nicht zu stark brechenden Substanzen, nach Cauchy setzen:

$$\mu_{\lambda_1} = A + \frac{B}{\lambda_1^2}$$

$$\mu_{\lambda_2} = A + \frac{B}{\lambda_2^2}$$

und hieraus ergibt sich:

$$B = \frac{\mu_{\lambda_2} - \mu_{\lambda_1}}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}}$$

$$A = \mu_{\lambda_1} - \frac{B}{\lambda_1^2}$$

wo B den Dispersionscoefficienten und A den gesuchten Index für einen Strahl von unendlich grosser Wellenlänge darstellt.

Dieser Werth A kann nun in die Formel $\frac{n-1}{d}$, als der reine, von der Dispersion unabhängige, Refractionscoefficient an Stelle des rohen Brechungsindex n eingeführt werden. Für ein und denselben Körper ist dann

$$\frac{A-1}{d} = \text{Constant},$$

nur durch die chemische Beschaffenheit der Substanzen bedingt und sowohl von dem Einfluss ihrer verschiedenen Dichte und Dispersion befreit, als auch von der Temperatur unabhängig. Dieser Ausdruck kann daher als das wahre Maass der lichtbrechenden Kraft der Körper bezeichnet werden.

Multiplicirt man diese Constante der Verbindungen mit dem Molekulargewicht P, so ist

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right)$$

das auf chemisch vergleichbare Quantitäten bezogene, also das molekulare Brechungsvermögen, oder, wie ich es in der Folge nennen werde, die Molekularrefraction.

Die Bestimmung der Dichte und der Brechungsindices wurde bei meinen Versuchen stets genau bei 20° ausgeführt. Die Dichte wurde mit vollkommener Sicherheit auf vier Decimalen ermittelt. Bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum reducirt, bezeichne ich diesen Werth mit

$$d_4^{20}$$

Die Brechungsindices bestimmte ich für Natriumlicht und für die drei hellen Streifen des Wasserstoffspectrums nach der Methode der kleinsten Ablenkung.

Die Messungen geschahen mit Hülfe eines vorzüglichen Spectrometers von Meyerstein in Göttingen, welches die Indices auf vier Decimalen genau, in der fünften um einige Einheiten schwankend, zu ermitteln gestattete. In das vorher angewärmte Prisma tauchte während der Beobachtungen ein feines Thermometer, welches die Temperatur auf 0.1° genau zu bestimmen gestattete.

Der Refractionscoefficient A wurde in der Regel aus den Indices für die rothe Wasserstofflinie H_α und die violette H_γ ermittelt.

Die Präparate stellte ich mir theils selbst dar, theils wurden dieselben aus dem Etablissement von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Die in der Folge genannten Propargylabkömmlinge verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Louis Henry in Löven.

Auf die Reinheit des Untersuchungsmaterials wurde die grösste Sorgfalt verwandt und stets durch die Analyse geprüft.

Durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Forscher, namentlich aber durch Landolt's reiches und mit vollendeter Sorgfalt bearbeitetes Beobachtungsmaterial war nachgewiesen worden, dass isomere Körper bei der Fortpflanzung des Lichtes sich gleichartig verhalten; dass nur das Mischungsverhältniss der Elemente, nicht aber die Art der Atomgruppierung, auf die Molekularrefraction der Substanzen von Einfluss sei. — Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass die Atome in allen Verbindungen dasselbe spezifische Brechungsvermögen besitzen, gleichgültig in welcher Weise dieselben mit einander verkettet sind. Landolt benutzte diese Erkenntniss, um aus der beobachteten Molekularrefraction der zusammengesetzten Körper das Brechungsvermögen der Atome zu ermitteln.

Es wurden Substanzen verglichen, welche sich von einander durch eine Zusammensetzungsdifferenz von 1 Kohlenstoff, 2 Wasserstoff, oder 1 Sauerstoffatom unterscheiden und es ergab daher die Differenz des molekularen Brechungsvermögens direct die Atomrefraction der einzelnen Elemente. Auf diese Weise erhielt Landolt, bezogen auf den Brechungsindex eines Strahls von unendlich grosser Wellenlänge, folgende Mittelwerthe:

	Atomrefraction r_A
C	4.86
H	1.29
O	2.90.

Mit Hülfe dieser Constanten lässt sich nun die Molekularrefraction kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen $C_xH_yO_z$ berechnen, indem man setzt:

$$R_A = 4.86 \cdot x + 1.29 \cdot y + 2.90 \cdot z.$$

Es zeigte sich, dass in der That die auf solche Weise berechnete Molekularrefraction der Körper mit der beobachteten in der Regel sehr nahe übereinstimmt.

Die Resultate dieser schönen Arbeiten Landolt's wurden später von Gladstone bestätigt und, indem er die Untersuchung auf anorganische Substanzen ausdehnte, nachwies, dass auch bei diesen das molekulare Brechungsvermögen der Verbindungen die Summe der Atomrefractionen sei.

Spätere Untersuchungen Gladstone's ergaben indessen, dass dieses Gesetz seine Ausnahmen habe und es zeigte sich, dass grade bei den organischen Körpern die Zahl dieser Ausnahmen eine sehr beträchtliche sei.

Eine Reihe verschiedenen Klassen zugehöriger Verbindungen, so die Benzolderivate, die Terpene, viele Alkaloide, ätherische Oele und

andere kohlenstoffreiche Substanzen besitzen, wie Gladstone nachwies, ein exceptionelles optisches Verhalten. Die beobachtete Molekularrefraction dieser Körper ist grösser, als sich aus der Summe der vorhandenen Atome berechnet.

Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist bis dahin nicht gegeben, ebensowenig der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen der chemischen Beschaffenheit jener Verbindungen und ihren scheinbar abnormen optischen Wirkungen versucht worden, welche verschieden sind für jede Klasse jener Körper.

Es ist mir gelungen einen solchen Zusammenhang aufzufinden. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass unter bestimmten Bedingungen die Atomgruppierung von wesentlichem Einfluss auf die Molekularrefraction der Substanzen ist und dass die Beziehungen zwischen dieser physikalischen Eigenschaft und der chemischen Constitution sich genau verfolgen und in einfachen Zahlen ausdrücken lassen.

Aus Gründen, deren Darlegung nicht hier stattfinden soll, gelangte ich zu der Anschauung, dass in den sog. ungesättigten Substanzen solche Atome, welche mit einander mehrfach und unmittelbar verbunden sind, eine grössere Einwirkung auf die Fortpflanzung des Lichtes ausüben müssen, als Atome, welche mit jeder Valenz an ein anderes gekettet sind.

Wenn hiernach beispielsweise einem gesättigten Kohlenwasserstoff Wasserstoffatome entzogen werden, so dass der Austritt eines jeden Atompaares je eine Doppelbindung benachbarter Kohlenstoffatome bewirkt, so würde die Molekularrefraction des Produktes grösser sein als sich aus dessen procentischer Zusammensetzung berechnet.

Bezeichnet R_A das aus der empirischen Formel ermittelte Refractionsäquivalent eines solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffs, a den Einfluss einer doppelten Bindung auf die Molekularrefraction desselben und x die Zahl der entzogenen Wasserstoffatome — also in diesem Falle auch die Zahl der Doppelbindungen — so sollte, jener Anschauung gemäss, die Molekularrefraction eines derartigen Körpers von der allgemeinen Formel

$$(C_n H_{2n+2}) - x H_2$$

sein:

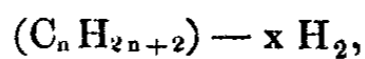
$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + x \cdot a.$$

Nach dieser Hypothese wird ferner in ungesättigten Körpern, in welchen keine mehrfachen Anziehungen benachbarter Kohlenstoffatome vorkommen, sondern wo der Austritt von Bestandtheilen aus der gesättigten Substanz, eine Verkettung vorher nicht unmittelbar mit einander verbundener Kohlenstoffatome bewirkte, die Constitution von keinem besonderen Einfluss auf das optische Verhalten der Körper

sein; ihre Molekularrefraction wird der empirischen Zusammensetzung entsprechen:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A .$$

Substanzen der Formel



in welchen sowohl mehrfache Bindungen benachbarter, als auch Anziehungen nicht benachbarter Kohlenstoffatome vorkommen, werden demnach, wenn y die Anzahl der Wasserstoffatompaaire bezeichnet, deren Austritt zur ringförmigen Verkettung benutzt wurde und also keinen besondern Einfluss auf das optische Verhalten der Körper haben soll, die Molekularfraction:

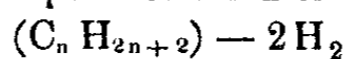
$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + (x-y) \cdot a$$

besitzen.

So ist z. B. im Hexylen [in den Olefinen der Reihe $(C_n H_{2n+2}) - H_2$ überhaupt] ein Kohlenstoffpaar doppelt verbunden. Die Molekularrefraction dieses Körpers sollte demnach sein:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + a.$$

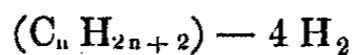
Im Diallyl, einem Körper der Formel



sind zwei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden, die Molekularrefraction wäre demnach:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + 2a.$$

Dagegen wird in dem Benzol und dessen Abkömmlingen von der Formel



eine ringförmige Verkettung der Atome angenommen und nur drei Doppelbindungen; in diesen Körpern ist daher

$$x - y = 4 - 1 = 3$$

und nach der vorher erwähnten Anschauung sollte die Molekularrefraction dieser Körper daher sein:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) = R_A + 3a.$$

Diese Hypothese ist nun durch das Experiment allgemein bestätigt worden. Es hat sich gezeigt, dass das Brechungsvermögen der Atome, deren Affinität voll verbraucht wird, constant bleibt, gleichgiltig wie dieselben sonst verbunden sind, dass dagegen durch unvollkommene Beanspruchung der Valenz die Atomrefraction geändert wird.

In dieser Mittheilung soll nur der Einfluss der mehrfachen Bin-

dung zwischen Kohlenstoffatomen erörtert werden, das Verhalten des Sauerstoffs wird den Gegenstand eines nächsten Aufsatzes bilden.

In der folgenden Tabelle sind unter der Ueberschrift „Körper mit 1 Kohlenstoffdoppelbindung“ eine Anzahl verschiedenen Reihen zugehöriger Substanzen dieser bezeichneten Art zusammengestellt.

Körper mit 1. Kohlenstoffdoppelbindung.

I	II	III $P \left(\frac{A-1}{d^2_0} \right)$	IV R_A	V Diff.
Perchloräthylen	$C_2 Cl_4$	49.7	47.8	+ 1.9
Allylalkohol	$C_3 H_6 O$	27.1	25.2	1.9
Acrolein	$C_3 H_4 O$	25.3	22.6	2.7
Allyläthyläther	$C_5 H_{10} O$	42.2	40.1	2.1
Allylacetat	$C_5 H_8 O_2$	42.2	40.4	1.8
Allylchlorid	$C_3 H_5 Cl$	32.6	30.6	2.0
Methacrylsäure	$C_4 H_6 O_2$	35.1	33.0	2.1
Amylen 34–35°	$C_5 H_{10}$	39.3	37.2	2.1

Mittel : + 2.1

Columnne III enthält die gefundene Molekularrefraction, IV die, durch Summirung des specifischen Brechungsvermögens der Atome, berechnete.

Bei diesen Berechnungen von R_A wurden als Atomrefraction der Elemente folgende Werthe zu Grunde gelegt:

	Atomrefraction r_A
C	4.86
H	1.29
O	2.90
Cl	9.53
Br	14.75
N	5.35,

von denen diejenigen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff von Landolt, für Chlor und Brom von Haagen, für Stickstoff von mir ermittelt wurden.

Die Columnne V der Tabelle enthält die Differenz zwischen der beobachteten Molekularrefraction und der berechneten:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right) - R_A.$$

Man sieht hier, dass diese Differenzen immer positiv sind und dass sie im allgemeinen von dem Mittel $+ 2.1$ nur wenig abweichen¹⁾. Aus diesen Zahlen ergibt sich daher das Resultat:

Die Molekularrefraction der Körper, welche eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, ist um ca. 2 grösser, als sich aus der Summe des specifischen Brechungsvermögens der Atome berechnet:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 2.$$

Die nächste Tafel zerfällt in zwei Abtheilungen. In der oberen sind „Körper mit 2 Kohlenstoffdoppelbindungen“ verzeichnet, die untere enthält eine Anzahl „Körper mit 3 Kohlenstoffdoppelbindungen“, sämmtlich Benzolabkömmlinge. Die Einrichtung dieser Tabelle entspricht im übrigen der vorhergehenden.

Körper mit 2 Kohlenstoffdoppelbindungen.

I	II	III $P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right)$	IV R_A	V Diff.
Valerylen	$C_5 H_8$	38.7	34.6	+ 4.1
Diallyl	$C_6 H_{10}$	46.0	42.1	3.9
Mittel: + 4,0				

Körper mit 3 Kohlenstoffdoppelbindungen.

Benzol	$C_6 H_6$	42.2	36.9	+ 5.3
Chlorbenzol	$C_6 H_5 Cl$	50.7	45.1	5.6
Brombenzol	$C_6 H_5 Br$	55.8	50.4	5.4
Anilin	$C_6 H_7 N$	49.8	43.5	6.3
Nitrobenzol	$C_6 H_5 NO_2$	52.6	46.8	5.8
Toluol	$C_7 H_8$	50.1	44.3	5.8
o-Toluidin	$C_7 H_9 N$	57.6	51.0	6.6
Benzylalkohol	$C_7 H_8 O$	53.2	47.2	6.0
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	65.8	59.2	6.6
Phenylprophylalkohol . . .	$C_9 H_{12} O$	68.8	62.1	6.7
Hydrozimmtsäureester . .	$C_{11} H_{14} O_2$	83.3	77.3	6.0
Mittel: + 6.0				

¹⁾ Die einzige erhebliche Abweichung findet bei dem Acrolein statt, einem Körper, welcher bekanntlich sehr schwer rein zu erhalten ist.

Wie man sieht ist die Molekularrefraction des Valerylens und des Diallyls um ca. 4 Einheiten grösser als die Summe der Atomrefractionen R_A , das heisst:

Bei Körpern, in welchen zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, ist der Ueberschuss der wirklichen Molekularrefraction über die theoretische doppelt so gross, als bei Substanzen, in denen nur ein Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome vorkommt:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 4.$$

In der zweiten Abtheilung dieser Tafel finden wir die Differenz zwischen der beobachteten und der berechneten Molekularfraction im Mittel zu $+6$. Die Abweichungen vom Mittelwerth sind hier indessen etwas erheblicher als bei den Körpern mit einer und zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und grösser als durch Versuchsfehler veranlasst werden kann. Es rührt diese bedeutendere Abweichung daher, dass die Benzolabkömmlinge ein sehr hohes Zerstreuungsvermögen besitzen. Die einfache Cauchy'sche Formel mit zwei Constanten, welche bei nicht zu stark brechenden Mitteln noch ausreicht, vermag hier nicht mehr die Dispersion vollständig auszudrücken und es kann daher mit Hilfe dieser Formel der Brechungsindex A für Licht unendlich grosser Wellenlänge bei den aromatischen Verbindungen nicht mehr mit vollendeter Genauigkeit ermittelt werden. Indessen erreichen auch hier die Abweichungen der Differenzen von dem Mittelwerth keinen solchen Betrag, dass die bisher gefundene Gesetzmässigkeit dadurch verdeckt werden könnte. Es folgt vielmehr aus dem Verhalten der Benzolderivate, dass

Die Körper, in denen drei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, einen Ueberschuss der thatsächlichen Molekularrefraction über die berechnete aufweisen, welcher das Dreifache des Einflusses Einer solchen Doppelbindung beträgt:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 6.$$

Ich habe mich bereits davon überzeugt, dass durch eine weitere Anhäufung der Gruppe $C = C$ in den Körpern die Molekularrefraction immer mehr und mehr wächst. Dies ist z. B. bei den Zimmtsäurederivaten, dem Methyldiphenylamin etc. der Fall. Indessen ist die Dispersion dieser Substanzen und aller sehr stark brechenden eine so erhebliche, dass hier die Cauchy'sche Formel mit zwei Constanten zur Ermittlung des von der Wellenlänge unabhängigen Brechungsindex A durchaus nicht mehr hinreicht. Ich werde daher dieses Material nicht eher anführen können, bis die ziemlich umfangreichen

Rechnungen mit einer den Beobachtungen sich besser anpassenden Dispersionsformel durchgeführt sind. — Es kann indessen schon jetzt kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Regel, welche sich bis dahin ausnahmslos bewährt hat, sich ganz allgemein bestätigt finden wird, nämlich diese:

Die Molekularrefraction der Körper, in welchen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, ist grösser, als der aus der Summe der Atome berechnete Werth und zwar ist der Ueberschuss proportional der Anzahl solcher mehrfachen Anziehungen, er beträgt 2 Einheiten für eine und $2 \cdot z$ für z Doppelbindungen:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 2 \cdot z.$$

Wir haben in den vorhergehenden Erörterungen die Thatsache kennen gelernt, dass die Molekularrefraction der Körper durch eine jede Doppelbindung der Kohlenstoffatome um 2 Einheiten zunimmt. — Die Atomrefraction des Kohlenstoffs in den gesättigten Substanzen ist 4.86, daher ist das Refractionsaequivalent der Gruppe

$$C=C = 2 \cdot 4.86 + 2 = 11.72.$$

Da die Anziehung der Atome gegenseitig ist, so betheiligen sich an der Erhöhung der Molekularrefraction beide Kohlenstoffatome jener Gruppe in gleichem Maasse, es ist demnach die Atomrefraction eines doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms

$$C=C = \frac{11.72}{2} = 5.86.$$

Die Atomrefraction des Kohlenstoffs wächst demnach durch die doppelte Bindung von 4.86 bis 5.86, oder um ca. 20 pCt. ihres ursprünglichen Werthes.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass die Atomrefraction des Kohlenstoffs keine unveränderliche ist, sondern dass sie variirt, je nach der Beanspruchung seiner Valenz. Dasselbe ist bereits für den Sauerstoff nachgewiesen und es gilt höchst wahrscheinlich für alle polyvalenten Grundstoffe. — Die Atomrefraction der einwerthigen Elemente, deren Verbindungsvermögen immer voll in Anspruch genommen wird, muss daher eine constante sein, gleichgiltig mit welchen Atomen dieselben verbunden sind.

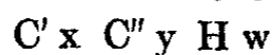
Dieses Resultat wird noch weiter durch die Erscheinung bestätigt, dass in den s. g. gesättigten Körpern, in welchen also alle disponible Affinität verbraucht wird, die Molekularrefraction unabhängig ist von

der Gruppierung der Atome und nur durch das Mischungsverhältniss der Elemente bedingt wird.

Die chemische Constitution ist also nur unter ganz bestimmten Bedingungen auf das optische Verhalten der Körper von wesentlichem Einfluss, nämlich nur dann, wenn die disponible Verwandtschaftskraft der Atome einer Verbindung nicht vollkommen verbraucht zu sein scheint. Das molekulare Brechungsvermögen solcher Körper lässt sich indessen a priori bestimmen, wenn die Anordnung der Atome bekannt ist.

Die Molekularrefraction ist dann die Summe der Atomrefractionen, unter Einführung des jedem Atom, je nach seiner Bindungsweise, eigenthümlichen specifischen Brechungsvermögens.

Bezeichnet man mit C' die einfach verketteten Kohlenstoffatome und mit C'' die mit einander doppelt verbundenen, so ergibt sich die Molekularrefraction einer aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Substanz



durch die Summe:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = 4.86 \cdot x + 5.86 \cdot y + 1.29 \cdot w.$$

Dieses Gesetz lässt sich auch auf andere und für die practische Verwendung bei Berechnungen vielleicht bequemere Weise ausdrücken, nämlich:

Die Molekularrefraction der gesättigten Verbindungen ist unabhängig von der Gruppierung der Atome, sie ist die Summe der Atomrefractionen:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = 4.86 C_x + 1.29 H_w = R_A.$$

Die Molekularrefraction der ungesättigten Körper ist grösser als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, wenn in solchen Substanzen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen und zwar beträgt der Ueberschuss 2 Einheiten für eine und $2 \cdot z$ für z Doppelbindungen:

$$M_A = P \left(\frac{A - 1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 2 \cdot z.$$

Als die Beziehung aufgefunden war, welche die scheinbar abnorm hohe Molekularrefraction der sogenannten ungesättigten Körper zurückführt auf den optischen Einfluss der mehrfachen Bindung polyvalenter und namentlich der Kohlenstoffatome, da lag es nahe zu vermuten, dass sich Substanzen, in denen die Acetylengruppe enthalten ist, ähn-

lich verhalten würden wie die übrigen ungesättigten Körper, dass demnach durch den Austritt der beiden Wasserstoffatome in der Gruppe
 --- CH --- CH ---

der Allylabkömmlinge die Molekularrefraction der Produkte abermals wachsen würde. — Meine Ueberraschung war daher keine geringe, als ich durch die experimentelle Prüfung belehrt wurde, dass hier die Entziehung des Wasserstoffs eine ganz andre optische Wirkung hervorruft.

Die bekannten Abkömmlinge des Acetylens sind leider weder sehr zahlreich, noch auch, wegen der besonderen Geneigtheit dieser Körper zur Polymerisation, ganz leicht rein und in grösserer Menge darzustellen. Ich muss mich daher vor der Hand auf die Mittheilung derjenigen Resultate beschränken, welche die Untersuchung der Propargyl-derivate ergeben hat. — Hr. Louis Henry welcher mich bei meinen Arbeiten auf das liebenswürdigste hat unterstützen wollen, war so freundlich mir drei Repräsentanten dieser merkwürdigen Klasse von Körpern zur Verfügung zu stellen. In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die Ergebnisse der Beobachtungen an diesen drei Substanzen zusammengestellt.

I	II	III $P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right)$	IV R_A	V Diff.
Propargylalkohol	$C_3 H_4 O$	24.0	22.6	+ 1.4
Propargyläthyläther	$C_5 H_8 O$	39.5	37.5	2.0
Propargylacetat	$C_5 H_6 O_2$	39.7	37.8	1.9

Mittel : + 1.8

Wie aus Columne V ersichtlich, erreicht die Differenz zwischen der thatsächlichen und der theoretischen Molekularrefraction nur in einem Falle den im vorhergehenden für das Refractionsäquivalent der doppelten Kohlenstoffbindung gefundenen Mittelwerth.

Der Ueberschuss der beobachteten Molekularrefraction über die theoretische beträgt bei den Propargyl-abkömmlingen im Mittel 1.8:

$$M_A = P \left(\frac{A-1}{d_4^{20}} \right) = R_A + 1.8.$$

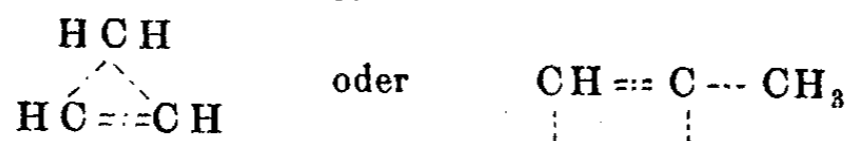
Dieser Ausdruck kann wegen des wenig zahlreichen Untersuchungsmaterials keinen Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen und ist daher vorläufig nur als ein der Wahrheit ziemlich nahe kommender zu bezeichnen.

Die Molekularrefraction der Propargylderivate ist also ebenfalls grösser als sich aus ihrer empirischen Formel berechnet, indessen übt die Entziehung von 4 Wasserstoffatomen aus den entsprechenden gesättigten Körpern in diesem Falle merkwürdiger Weise keinen grösseren optischen Einfluss aus als eine doppelte Kohlenstoffbindung.

Es muss vor der Hand, und so lange ein reicheres Beobachtungsmaterial noch nicht vorliegt, dahingestellt bleiben, ob eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome überhaupt möglich ist. Das optische Verhalten der Propargylderivate spricht zunächst gegen das Vorhandensein einer solchen Bindung in diesen Körpern. Die Molekularrefraction derselben

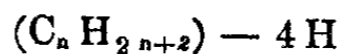
$$M_A = R_A + 1.8$$

würde mit der Annahme einer ringförmigen Anordnung der Atome, oder vielleicht auch freier Valenzen, besser zu vereinbaren sein, so dass dem Propargylwasserstoff oder Allylen eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen würde:



Offenbar ist grade das Studium der physikalischen Eigenschaften dazu geeignet, derartige Fragen über die Anordnung der Atome zu lösen.

In einem Kohlenwasserstoff von der Formel:



kann z. B. die chemische Constitution zunächst in sofern verschieden sein, als in einem solchen Körper vorkommen können:

- 1) zwei ringförmige Bindungen,
- 2) eine ringförmige und eine doppelte,
- 3) zwei doppelte.

Die Molekularrefraction giebt uns darüber Auskunft, welche der verschiedenen Constitutionsformen vorliegt, denn in jedem Falle ist die optische Wirkung eine andere und zwar würde sich die Molekularrefraction ergeben:

- 1) $M_A = R_A$
- 2) $M_A = R_A + 2$
- 3) $M_A = R_A + 4$.

In einer späteren Abhandlung werde ich Gelegenheit nehmen zu zeigen, wie in der That die Molekularrefraction zur Ermittlung der Atomgruppierung, in Körpern, wo dieselbe bisher zweifelhaft oder ganz unbekannt war, benutzt werden konnte.

Bei den gesättigten Verbindungen, bei welchen die Molekularrefraction keinen Aufschluss über die Anordnung der Atome zu geben vermag, können andere physikalische Constanten hierzu verwerteth

werden und der Nachweis dieser Beziehungen wird den Gegenstand einer der nächsten Mittheilungen bilden.

Aachen, im November 1879.

Chem. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

Correspondenzen.

541. A. Kopp, aus Paris, den 1. October 1879.

Bulletin de la société chimique No. 1.

(5. Juli 1879.)

Ueber das Diamylbenzol von Hrn. A. Austin. Man mischt 750 ccm Benzol mit 50 g Aluminiumchlorid und setzt nach und nach 250 ccm actives Amylchlorür, dessen Ablenkung für 100 mm $\alpha_D = +0.11$ ist, zu der Mischung hinzu. Nach mehrtägiger Behandlung bei 85° wird das Produkt mit Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen, welche bei 190° Amylbenzol, bei 265° Diamylbenzol liefert. Nimmt man statt des Benzols Amylbenzol zur Reaction, so entsteht ausschliesslich Diamylbenzol, welches in Form eines flüssigen, farblosen Kohlenwasserstoffs von schwach aromatischem Geruch gewonnen wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether und besitzt die Dichte 0.8868.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin von HH. Grimaux und Adam. Die über diesen Gegenstand von den HH. Carius, Claus und Wolf veröffentlichten Arbeiten stimmen nicht überein. Die HH. Grimaux und Adam bestätigen nun die Claus'schen Resultate, dass nämlich bei der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin sich hauptsächlich das Dibromdichlorketon,



bilde. Die beste Ausbeute konnte beim Arbeiten nach der Vorschrift von Hrn. Wolf erhalten werden. Ein Gemisch von einem Molekül Dichlorhydrin und einem Molekül Brom wurde 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das erhaltene Produkt der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, und die verschiedenen Fractionen mit eiskaltem Wasser versetzt und in Eis mehrere Stunden stehen gelassen. Der zwischen 60 und 100° übergegangene Antheil scheidet keine Krystalle aus, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 170—180° und besteht aus Dichlorhydrin. Die zwischen 140 und 160° aufgefangene Fraction wird vollkommen fest, und werden die erhaltenen Krystalle durch Abpressen und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie verlieren an trockner Luft ihr Krystallwasser und verwandeln

sich in eine farblose, öartige Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche im Vacuum bei 140—141° destillirt; an feuchter Luft geht dieselbe in ein bei 55—56° schmelzendes, luftbeständiges, bei 150° unter vermindertem Druck siedendes Hydrat über. In der alkoholischen Mutterlauge dieses Hydrats ist noch ein anderer, in Nadeln krystallisirender Körper enthalten.

Bulletin de la société chimique No. 2.
(20. Juli 1879)

Hr. R. Pictet stellt einige allgemeine Betrachtungen über Thermochemie an. Zunächst will der Verfasser den Satz, dass die Temperatur durch die Länge der calorischen Schwingungen der Moleküle eines Körpers dargestellt wird, theoretisch und durch den Versuch beweisen. Er nimmt an, dass die Gesetze der Anziehungskraft der Körper allgemeine sind, und dass sich auch die Erscheinungen des Zerfalles derselben nach ihnen richten. Hieraus folgert er nun zwei Gesetze: 1) Je höher der Schmelzpunkt eines festen Körpers liegt, desto kürzer sind seine molekularen Schwingungen. 2) Da die Schmelzungswärmen fester Substanzen gleichen Schwingungslängen entsprechen, so ist das Produkt der Schwingungslängen mit den Schmelzungswärmen bei allen festen Körpern eine constante Zahl, d. h. es waltet bei ihnen ein einfaches Verhältniss zwischen ihrem Atomgewicht, der Schwingungslänge ihrer Moleküle und der Schmelztemperatur. Für die Siedepunkte der Flüssigkeiten gelangt Hr. Pictet zu ähnlichen Schlüssen.

Die HH. Delachanal und Mermet reklamiren ihre Priorität bezüglich einer Abhandlung von den HH. Fahlberg und Iles über eine neue Methode der Schwefelbestimmung. (Diese Berichte XI, 1187.) Letztgenannte Autoren oxydiren den Schwefel mit Bromwasser, während die HH. Delachanal und Mermet schon früher unterbromigsaures Kalium zu diesem Zweck vorgeschlagen haben. (Annales de Physique et de Chimie XII, 88.)

Hr. Limpricht schreibt in seiner Abhandlung über die Reduction und Bestimmung der Nitrogruppe die erste Anwendung von Zinn und Salzsäure Hr. Beilstein zu, während Hr. Roussin schon im Jahre 1861 diese Methode zur Reduction von Nitronaphtalin und Pikrinsäure benutzte.

Bulletin de la société chimique No. 3.
(5. August 1879.)

Hr. Oechsner reinigt das Dimethylresorcin durch Schütteln des Reactionsproduktes von Methylchlorid auf Resorcin mit Kalilauge.

Die HH. Friedel und Sarrassin haben das in den *Mines de la Vieille-Montagne* aufgefundene, seltene Zinkphosphat, den Hopeit,

durch Erhitzen von Phosphorsäure mit Zinkoxyd künstlich dargestellt. Sie erhielten auf diese Weise orthorhombische Prismen von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 3ZnO \cdot 4H_2O$.

Beim Behandeln von Bromstyrol mit concentrirter Schwefelsäure erhielten die HH. Friedel und Balsohn Methylbenzoyl, welches sich jedoch noch leichter durch Erhitzen mit Wasser während einiger Stunden gewinnen lassen soll. Sie stellen für das Bromstyrol die Formel $C_6H_5CBrCH_2$ auf.

Hr. Friedel erhielt bei der Anwendung von Schwefel zu der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer Schwefelkrystalle, die dem triklinen System angehörten und sich bald umwandelten.

Hr. Carnot hat in dem Mineralwasser von Rohat verhältnissmässig grosse Mengen von Borsäure aufgefunden.

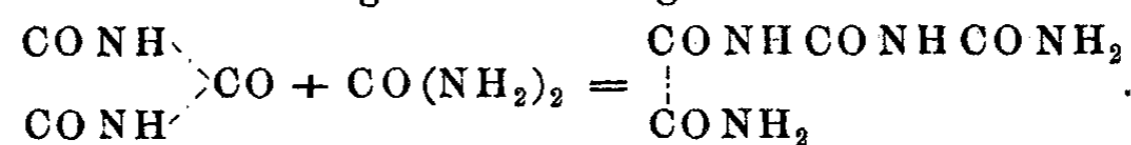
Zur Bestimmung des Schwefels in den Pyriten verbrennt Hr. Aeolson dieselben im feingepulverten Zustande im Sauerstoffstrom und bestimmt die gebildete Schwefligsäure in der condensirten Flüssigkeit volumetrisch.

Ueber ein neues Derivat der Parabansäure von Hrn. Grimaux. Erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile Harnstoff und Parabansäure auf 125 bis 130°, so schmilzt die Masse zunächst, wird aber nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden wieder starr, ohne an Gewicht zu verlieren. Beim Ausziehen mit viel kochendem Wasser bleibt ein weisses Pulver von der Formel $C_4H_6N_4O_4$ zurück, welches wenig in Wasser löslich, sich bei fortgesetztem Kochen zersetzt in Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung durch Wasser als gelatinöse Masse gefällt wird, in Natron- oder Kalilauge aufquillt und sich dann unter Ammoniakentwicklung darin löst. Mit Kupfervitriollösung giebt es dieselbe Farbreaction wie das Biuret und lässt sich durch längeres Kochen mit Ammoniak vollständig unter Bildung von oxalsaurem Ammonium, Harnstoff und Biuret in Lösung bringen.

Diese denen des Oxaluramids sehr ähnliche Reactionen veranlassen Hrn. Grimaux zu der Annahme, dass sich durch die Einwirkung von Harnstoff auf Parabansäure ein Biuretderivat von der Formel:



wahrscheinlich nach folgender Gleichung bildet:



Ueber den neutralen und den Invertzucker von Hrn. Déon. Wenn man den neutralen Zucker der Diffusion unterwirft, so erlangt er ein dem des Invertzuckers nahezu gleiches Drehungsvermögen nach links, behält aber gleichzeitig die Fähigkeit, Kupferlösung zu reduciren. Reiner Zucker zeigte nach dem Invertiren in alkoholischer Lösung viel geringere Ablenkung als in wässriger, und

zwar wird das Drehungsvermögen desto schwächer, je höher der Alkoholgehalt der Lösung steigt. Wird Zucker mit der zur Umwandlung in Glucose nöthigen Menge Wasser versetzt und in durch Salzsäure angesäuertem, kochenden, absoluten Alkohol gelöst, so besitzt er nach der Reduction bei gewöhnlicher Temperatur kein Drehungsvermögen mehr.

In Wasser war die Drehung $\alpha_{(D)} = -21.52$;
 in Alkohol von 50 pCt. . . - = -12.29 ;
 in absolutem Alkohol . . . - = 0.

Durch schnelles Eindampfen dieser neutralen, alkoholischen Lösung im Vacuum konnte eine farblose, beim Aufnehmen in Wasser neutral bleibende Masse erhalten werden.

Nimmt man dagegen das Abdampfen an feuchter Luft vor, so krystallisirt ein aus Glucose bestehender Theil heraus, während der Rest des dickflüssigen Syrups aus mit etwas Glucose gemengter Laevulose besteht. In wässriger Lösung zeigt nun das Ganze die Drehung des Invertzuckers.

Aether bringt in einer Lösung des normalen Invertzuckers in starkem Alkohol eine Fällung hervor, welche sich bei der Saccharimeterprobe neutral verhält, obgleich sie dieselbe Menge Fehling'scher Lösung wie der ursprüngliche Invertzucker reducirt.

Die Glucose besitzt bekanntlich zwei Rotationswerthe, von denen der hohe gleich nach dem Auflösen beobachtet wird, und der zweite, niedrigere von Hrn. Déon zu $\alpha_{(D)} = +53.25$ gefunden worden ist. Zu letzterem Werth gelangt die Lösung beim längeren Stehen.

In schwachem Alkohol zeigt die Glucose ein höheres Drehungsvermögen als in Wasser, und wächst dieses noch mit der Zunahme des Alkoholgehaltes. In absolutem Alkohol ist es fast doppelt so gross und gleich dem der wässrigen Lösung unmittelbar nach der Auflösung.

Die Laevulose besitzt in wässriger und alkoholischer Lösung dasselbe optische Verhalten: $\alpha_{(D)} = -94.37$.

Aus diesen Tatsachen schliesst Hr. Déon, dass der neutrale und der Invertzucker dieselbe Zusammensetzung haben, also aus gleichen Theilen Glucose und Laevulose bestehen. Er bezeichnet den hohen Drehungswerth als den der Glucose eigentlich entsprechenden und nimmt den von $+53.23$ als den der wasserreichsten Verbindung angehörenden an.

Der neutrale Zucker scheint also unter solchen Bedingungen invertirt zu sein, dass die Glucose mit ihrem höchsten Rotationswerthe auftritt und mit der Laevulose eine Verbindung eingeht.

Hr. Déon hat sich mit der Inversion des Zuckers noch weiter beschäftigt und gefunden, dass durch Kochen einer reinen Zuckerslösung das Drehungsvermögen allmählig von rechts nach links über-

geht. Hiernach stellt also der neutrale Zucker, der durch Wasseraufnahme im Invertzucker übergeht, das erste Zwischenprodukt bei der Inversion des Rohrzuckers dar.

Derselbe Verfasser berichtet auch über den Palmzucker von Calcutta. Der dort aus dem Saft des Palmbaumes gewonnene Zucker besitzt folgende Zusammensetzung:

Rohrzucker	87.97	Wasser und flüchtige Bestandtheile	1.88
Reducirender Zucker	1.71	Asche	0.50
Gummi	4.88	Mannit, fette Substanzen, Verlust	3.06.

Der reducirende Zucker besteht aus:

Glucose . . .	1.53,
Laevulose . . .	0.18.

Ueber die Schwefelwasserstoffgährung von Hrn. P. Miquel. Unter den Vibrionen giebt es ein Organismus, der die Fähigkeit besitzt, den Schwefel in Schwefelwasserstoff umzuwandeln, und der sich in Jauchewässern, im Trinkwasser, ja sogar öfter im Regenwasser findet. Er zersetzt das Albumin allmählig und macht aus demselben den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei. Setzt man eine Nährlösung aus bei 110° getrocknetem Eieralbumin, Wasser und etwas Ferment zusammen, so findet man nach 4 bis 5 Tagen das Wasser stark mit Schwefelwasserstoff beladen, von dem es 10, 20 ja 30 ccm im Liter enthält. Die Gährung, die zu diesem Zeitpunkt aufgehört hat, beginnt auf neuen Wasserzusatz wieder und kann monatelang andauern, wobei sie durch eine Temperatur von 30 bis 35° befördert wird.

Beim Ersatz des Albumins durch vulkanisirten Kautschuk erhält man auch eine reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung, welche durch mehrstündiges Erwärmen auf 50° unterbrochen werden kann. Reichert sich das Wasser so an Schwefelwasserstoff an, dass es 60 bis 70 ccm dieses Gases im Liter enthält, so findet auch keine weitere Gasentwicklung mehr statt.

Mit blossen Auge betrachtet, erscheint die Flüssigkeit durchsichtig und kaum opalisirend, während man unter dem Mikroskop einen sehr beweglichen, bacterienförmigen Organismus bemerkt, der aus runden oder langen, sich durch Theilung fortpflanzenden Zellen besteht, welche eine Breite von 0.001 mm besitzen. In Flüssigkeiten, die viel Nahrung enthalten, dehnt sich die Bacterie aus und wird zum Bacillus.

Der Organismus vermehrt sich in vollkommen luftfreien Flüssigkeiten.

Die grosse Bildungswärme des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure aus ihren Elementen spricht sehr für die Analogie von Cyan mit Chlor. Während man annehmen sollte, dass sich auch das Cyan, ähnlich wie das Chlor mit Wasserstoff und den Nichtmetallen verbinden würde, hatte Gay-Lussac vergebens die Vereinigung von Cyan mit Wasserstoff unter Mithilfe des elektrischen Stromes und der Wärme erstrebt. Schon im Jahre 1869 zeigte Berthelot, dass Wasserstoff und Cyan durch den elektrischen Funken in Acetylen und Cyanwasserstoffsäure übergehen, während er jetzt mittheilt, dass, wenn man die beiden genannten Gase in reinem und trockenem Zustande zu gleichen Molekülen im Glasrohr auf 500 bis 550° erhitzt, unter theilweiser Abspaltung von Paracyan sich $\frac{5}{3}$ des Gemenges in Blausäure verwandeln. Ist die Temperatur zu niedrig oder die Dauer des Versuches zu kurz, so findet nur unvollständige Vereinigung statt, bei zu hoher Temperatur tritt unter Freiwerden von Stickstoff Zersetzung ein. Das Cyan verbindet sich direct mit den Metallen. Bei 300° erhält man Zink-, Cadmium- und Eisencyanid, während Kupfer und Blei eine Temperatur von 500 bis 550° verlangen, und Silber und Quecksilber nicht reagiren.

Ueber Zinnbutyle und Zinnamyle von den HH. Cahours und Demarçay. Erhitzt man Isobutyljodid in geschlossenen Ballons mit Zinnfolie 25 Tage lang auf 120 bis 125°, so geht die Hälfte des Jodids in bei 290 bis 295° unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Zinnjodid siedendes Dizinnisobutyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{J}_2$, über. Ammoniak und Kalilauge fällen aus der wässerigen Lösung eine weisse, flockige, amorphe Substanz, das Dizinnisobutyloxyd. Salzsäure erzeugt das bei 260 bis 262° siedende Dichlorid, ein dickes, farbloses, bei $+5^\circ$ zu asbestähnlichen Nadeln erstarrendes Oel.

Organische wie Mineralsäuren geben mit dem Oxyd des Dizinnisobutyls krystallisirte Salze.

Wird die Zinnfolie durch eine Legirung dieses Metalles mit Natrium (8:100) ersetzt und am Rückflusskühler 15 Stunden lang erhitzt, so erhält man ein braungrünes Pulver, welches beim Ausziehen mit Aether Trizinnbutyljodid liefert. Es besitzt einen starken, reizenden Geruch und destillirt bei 284 bis 285°. War bei der Operation ein Ueberschuss der Legirung zur Verwendung gelangt, so entsteht Trizinnisobutyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{J}$, welches beim Kochen mit Kalilauge dichte Dämpfe des bei 311 bis 314° siedenden Hydrates des Trizinnisobutyls ergiebt.

Zinnamyle. Amyljodid wird nur schwach vom Zinn angegriffen, so dass nach fünfundzwanzigtägigem Digeriren im Wasserbade

nur die Hälfte zersetzt war. Es wurde so ein Gemenge von Dijodzinnamyl und bei 305 bis 315° siedendem Monojodtrizinnamyl erhalten, welche beide Körper sich nicht durch Destillation trennen lassen, da bei derselben Zersetzung erfolgt. Beim Versetzen des Gemenges mit Ammoniak scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, aus dem Aether ein beim Abdestilliren des letzteren zurückbleibendes Oel und ein weisses Pulver auszieht. Werden diese Produkte in der Wärme mit Salzsäure behandelt, so erhält man aus dem Oel eine mit der Zeit zu kleinen Prismen erstarrende Flüssigkeit, während das Pulver lange, bei 80° schmelzende Prismen giebt.

Wird auch hier das Zinn durch eine Legirung mit Natrium (10 : 100) ersetzt, so entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses derselben eine farblose, bei 302 bis 305° siedende Flüssigkeit, welche aus Jodtrizinnamyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{J}$, besteht. Bei der Destillation dieses Körpers mit concentrirter Kalilauge gehen weisse, sich zu einem farblosen Oel verdichtende Dämpfe von Oxydhydrat $\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ über, das bei 335 bis 338° unter Zersetzung siedet und mit organischen Säuren schön krystallisirende Salze giebt.

Hr. Isambert macht einige Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Engel und Moitessier über die Dissociation des Ammoniumsulfids. Er zeigte, dass Kohle, welche Ammoniakgas absorbirt hatte und bei 100° nur noch eine Spannung von 61 mm zeigte, doch noch mehr als $\frac{1}{10}$ des Gases in ihren Poren zurückhält. Aus diesem Grunde beweise der Versuch von Engel und Moitessier nur, dass das Ammoniakgas leichter als Ammoniumsulfid von der Kohle absorbirt werde, und könne derselbe auch nicht einmal einen annähernden Werth über die Spannung des Ammoniakgases in der Verbindung ergeben.

Ueber die Auflösung von Kohlenoxyd in saurem Kupferchlorür von Hrn. Hammerl. Eine Lösung von Kupferchlorür, welche in 100 Theilen 14.015 CuCl, 18.64 HCl und 67.345 H₂O enthielt, absorbirte Kohlenoxyd, und schied sich bei der Aufnahme grösserer Mengen als 2 pCt. dieses Gases eine krystallisirte Verbindung aus. Die specifische Wärme der Lösung war für +16° = 0.642, die Lösungswärme des Kohlenoxyds in Kupferchlorür = +11.37 Calorien; die durch die Krystallisation der festen Verbindung entwickelte Wärmemenge wurde zu +3.45 gefunden.

Ueber die Umwandlung der Weinsäure in Glycolsäure und Brenztraubensäure von Hrn. Bouchardat. Dumas und Piria haben bewiesen, dass sich beim Erhitzen von Weinsäure mit Schwefelsäure ein Gasgemenge von 4 Mol. Kohlenoxyd und 1 Mol. Schwefligsäure bildet, und dass gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur etwas steigt, mehr Schwefligsäure und etwas Kohlensäure vorhanden sind. Der Verfasser erhitzte 1 Theil

Weinsäure mit 6 bis 7 Theilen Schwefelsäure langsam bis auf 40 bis 50°. Sobald die dickflüssige Masse dünner wird und die Gasentwicklung aufhört, wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Baryt gesättigt und so das Salz der Glycolsäure und Brenztraubensäure erhalten.

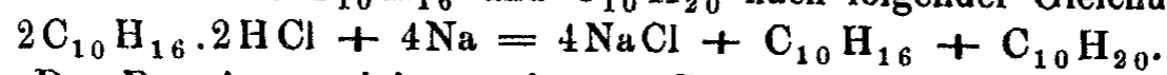
Ueber die Isomeren des Borneols von Hrn. J. de Montgolfier. Durch Wasserstoffaufnahme verwandelt sich der rechtsdrehende Campher in ein Gemenge von zwei Borneolen, von denen das eine rechtsdrehend und beständig, das andere linksdrehend und unbeständig ist, indem es sich wieder in rechtsdrehendes Borneol zurückverwandelt. Aus dem linksdrehenden Borneol regenerirt die Oxydation mit Salpetersäure wieder rechtsdrehenden Campher.

Der linksdrehende Campher (das aus dem Krapp von Hrn. Houzeau dargestellte Camphol) wurde in rechtsdrehenden, in Camphol und schliesslich wieder in das Ausgangsprodukt verwandelt.

Camphol des Krapps . . .	$\alpha_{(D)} = -36.15$
Campher	$\alpha_{(D)} = -42.43$
Hieraus abgeleitetes Camphol	$\alpha_{(D)} = -11.31$
Regenerirter Campher . .	$\alpha_{(D)} = -41.00$

Rechtsdrehender Campher .	$\alpha_{(D)} = +37$
Campher	$\alpha_{(D)} = +43$
Hieraus abgeleitetes Camphol	$\alpha_{(D)} = +1$
Regenerirter Campher . .	$\alpha_{(D)} = +43.$

Ueber das Zweifachchlorwasserstoffterpentinöl von Denselben. Aus dem Zweifachchlorwasserstoffterpentinöl entsteht durch die Einwirkung des Natriums ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{20}$ nach folgender Gleichung:



Das Reactionsprodukt wurde zum Zweck der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ mit gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure behandelt, wobei man eine Flüssigkeit erhält, welche nach dem Reinigen bei 170° siedet und die Eigenschaften und Zusammensetzung des Terpilenhydrürs mit der Dichte 0.8179 bei 0° besitzt.

Die regelmässige Bildung von Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung von Natrium tritt nur bei den salzsauren Salzen und den entsprechenden Aethern ein.

Das Zweifachchlorwasserstoffterpentinöl verbindet sich mit den verschiedenen Camphenen, dem Campher und dem Monochlorcampher unter Bildung flüssiger Verbindungen.

Nach Schützenberger wird beim Erhitzen von Indigweiss mit Bariumhydrat im geschlossenen Rohr auf 200° ein complicirtes Produkt erhalten, welches beim Sublimiren mit Zinkstaub das in Nadeln krystallisirende, dem Indol isomere Indolin liefert. Hr. Giraud

suchte nun den Körper zu bestimmen, dem das Indolin seine Entstehung verdankt.

Erwärmt man ein Gemisch von 50 g Indigo, 1 l concentrirter Natriumhydrosulfitlösung und eine zum Alkalischemachen der Lösung genügende Menge Natriumhydroxyd 48 Stunden auf 175—180°, so bildet sich eine dunkelbraune, sich an der Luft grün färbende Lösung und gleichzeitig ein rother Niederschlag. Dieser löst sich beim Behandeln mit Alkohol zum grössten Theile unter Zurücklassung von Indigotin auf. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein rother, fast schwarzer Körper von der Formel $C_{32}H_{22}N_4O_4$ zurück, welcher sich in kaustischen Alkalien mit grüner, beim Kochen gelb werdender Farbe löst. Die gelbe Substanz wird durch Säuren gefällt und besitzt die Formel $C_{32}H_{22}N_4O_4 + H_2O$.

Dieser Körper nun liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub oder für sich das Indolin, doch ist die Anwendung von Zinkstaub empfehlenswerth, da sonst starke Verkohlung stattfindet. Wird Indigotin mit Natriumhydrosulfit und überschüssigem Natriumhydroxyd auf 180° erbitzt, so kann auch leicht Indolin erhalten werden.

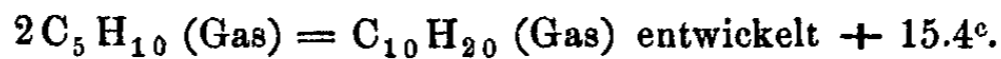
542. A. Kopp, aus Paris, den 15. October 1879.

Comptes rendus No. 3.

(21. Juli 1879.)

Hr. Berthelot bestimmte die Verdampfungswärme des Diamylens. Er erhielt dasselbe durch Polymerisation des reinen Amylens mit Schwefelsäure und fand den Siedepunkt bei 155°. Die specifische Wärme betrug zwischen 130 und 20° = 0.545, die Molekularwärme = 76.3, die Verdampfungswärme = 6.91. Die bei der Umwandlung des flüssigen Amylens, $2C_5H_{10}$, in das flüssige Diamylen freiwerdende Wärme ist = + 11.8 und die Verdampfungswärme des Amylens für C_5H_{10} = 5.25.

Man erhält also



Die Schmelzwärme des Glycerins wurde für $C_3H_8O_3$ = 92 g bei 13° = - 3.91° gefunden.

Specifische Wärme	Molekularwärme
Zwischen 14 und 100° = 0.591	54.4
- 16 - 179° = 0.646	59.4
- 20 - 195° = 0.665	61.1.

Die HH. Nobel und Abel veröffentlichen eine grössere Abhandlung über die Verbrennung des Pulvers. Schon in früheren Versuchen zeigten dieselben, dass sich bei der Verbrennung des Pulvers in geschlossenen Gefässen erhebliche Mengen von unterschweflig-

saurem Kalium bilden. Sie beweisen nun, dass dieses Salz als ein primäres oder secundäres Verbrennungsprodukt zu betrachten ist, da sich die Rückstände von der Verbrennung beim Aussetzen an die Luft rasch erhitzen und zwar die unterste Schicht mehr als die oberen. Hierbei steigt die Temperatur der pulverisirte Masse auf 315°.

Die entwickelte Wärmemenge verschiedener Pulversorten findet sich in der folgenden Zusammenstellung.

1 g Pulver Pebble giebt	714.5	Calorien
1 g - R. L. G. -	718.4	-
1 g - F. C. -	727.2	-
1 g - C. und H. No. 6 giebt .	755.5	-
1 g - für Bergwerke - .	508.8	-
1 g spanisches Pulver - .	762.3	-

Hieraus ist ersichtlich, wie je nach der Natur des Pulvers die Grösse der Verbrennungswärme bedeutende Abweichungen zeigt; selbst bei derselben Sorte ist sie bei verschiedenen Versuchen verschieden, und spielt namentlich auch der Feuchtigkeitsgehalt eine grosse Rolle.

Die Zahlen für die Explosionstemperatur, die allerdings nur als annähernde zu betrachten sind, wurden durch Multiplication der Zahl der Calorien mit der der specifischen Wärme bei 0° erhalten.

Das durch Verbrennen von sechs verschiedenen Sorten Pulver erhaltene Gasvolum ergab sich wie folgt.

1 g W. A. Pebble entwickelt	278.3	ccm
1 g W. A. R. L. G. -	274.2	-
1 g W. A. F. G. -	263.1	-
1 g C. und H. No. 6 -	241.0	-
1 g Bergwerkspulver -	360.3	-
1 g spanisches Pulver -	234.2	-

Das Volumen der permanenten Gase steht in jedem Falle in umgekehrtem Verhältniss zu den entwickelten Wärmeeinheiten.

Ueber die Zersetzung der Schiessbaumwolle in geschlossenen Gefässen von den HH. Sarrau und Vieille.

Die Zusammensetzung der Nitrocellulose wurde gefunden:

Kohlenstoff = 24.0	Wasserstoff = 2.4
Stickstoff = 12.7	Salzrückstand = 2.4
Sauerstoff = 55.6	Feuchtigkeit = 2.6.

Der Druck, welcher durch die Entzündung verschiedener Mengen Schiessbaumwolle hervorgerufen wurde, war:

Mittlere Dichte der Zersetzungsprodukte	Druck in kg auf den qcm
0.10	1190
0.15	2200
0.20	3090
0.25	4670
0.30	5920
0.35	7730
0.45	9760
0.55	1184.

Die Zusammensetzung der entstandenen gasförmigen Produkte war die folgende:

Dichte	Druck	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff
0.023	250	23.72	43.24	17.28	15.76
0.200	3090	28.68	37.61	18.95	14.85
0.300	5920	30.42	36.28	18.76	14.54.

Ueber die Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei Analysen auf trockenem Wege von Hrn. Carnot. Der Verfasser benützt den von H. Rose für die Reduction mit Wasserstoff vorgeschlagenen Apparat.

Die Manganverbindungen lassen sich leicht in Mangansulfid umwandeln, welches von grüner Farbe ist und auch ohne geschmolzen zu werden constante Zusammensetzung besitzt. Man muss es jedoch auf Rothglut erhitzen und im Schwefelwasserstoffstrom erkalten lassen. Auch die Eisenverbindungen werden in Schwefelmetalle umgewandelt, jedoch ist es hier nöthig, um das Schwefeleisen von der Zusammensetzung Fe S zu erhalten, auf den Schwefelwasserstrom noch einen Wasserstoffstrom folgen zu lassen. Kobalt liefert kein Sulfid von beständiger Zusammensetzung, Nickel und Zink dagegen das gut definirte Ni S und Zn S . Kupfer wird im Schwefelwasserstoffstrom in Kupfersulfür, Cu_2S , umgewandelt, dem jedoch noch eine Spur Schwefel beigemischt ist, die durch Glühen im Wasserstoffstrom entfernt wird. Silber lässt sich aus allen Salzen leicht und sicher in sein Sulfid überführen, ebenso das Blei. Wismuth giebt beim Erhitzen unter Rothglut des auf nassem Wege gefällten Schwefelmetalls Bi_2S_3 ; gefälltes Schwefelantimon muss auch zur Entfernung eines Schwefelgehaltes im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt werden um den Körper Sb_2S_3 zu erlangen, und Zinn wird als ein Gemenge von Einfach- und Doppelschwefelzinn erhalten.

Ueber die Umwandlung der Hydrocellulose in pulverförmige Nitrohydrocellulose von Hrn. Aimé Girard. Ein Gemenge von Cellulose und Hydrocellulose lässt sich ebenso gut nitriren als erstere allein. Nitrocellulose und Nitrohydrocellulose haben den-

selben Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt nämlich in 100 Theilen C = 24.2 und N = 12.85.

Nitriert man die Hydrocellulose in sehr fein vertheiltem Zustande, so enthält sie weniger Salpetersäure als beim Nitriren im minder feinen. Die Nitrohydrocellulose zeigt als feines Pulver ähnliche Eigenschaften wie der Dynamit; sie löst sich in Alkohol-Aether und bildet Collodium.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs von Hrn. Méhu. Der Verfasser gelangt nach einer Reihe von Beobachtungen zu dem Schluss, dass der Harn der Diabetiker eine grössere Menge Stickstoff als der zuckerfreie liefert. Directe Versuche haben nun gezeigt, dass zuckerhaltige Harnstofflösungen einen um $\frac{1}{4}$ grösseren Stickstoffgehalt als ohne Zuckerzusatz ergeben, dass sich also aus solchen Lösungen stets ein der Zersetzung des Harnstoffs entsprechendes Volumen Stickstoff entwickelt, während die zuckerfreie Lösung ein um 8 pCt. geringeres Stickstoffvolumen giebt.

Hr. Méhu schlägt daher vor, den auf Harnstoff zu prüfenden Harn vor der Behandlung mit unterbromigsaurem Natrium erst mit Zuckerlösung zu versetzen.

Das im Handel vorkommende, mit Wasserstoff reducirte Eisen ist meist nicht rein. Hr. Moissan fand als Verunreinigungen Eisenoxyd, magnetisches Eisenoxyd, Schwefel und sogar Arsen, und rühren die beiden letzteren Bestandtheile von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zink her. Das reine Präparat besitzt eine stahlgraue Farbe und stellt ein äusserst feines Pulver dar, während das unvollständig reducirte Eisen schwarz aussieht und beim Behandeln mit Säuren einen Rückstand hinterlässt. Einige der untersuchten Sorten enthielten auch noch Kieselsäure, Kupfer und in Wasser lösliche Salze.

Comptes rendus No. 4.

(28. Juli 1879.)

Hr. Würtz hatte Versuche zur Beantwortung der Frage angestellt, ob beim Zusammentreffen von wasserfreiem Chloral mit Wasserdämpfen, ohne dass sich das gebildete Chloralhydrat condensiren kann, Wärme frei wird, und hatte merkwürdigerweise eine Temperaturerniedrigung bemerkt. Er hat nun neuerdings diese Untersuchung wieder aufgenommen und erkannt, dass das erhaltene Resultat einer fehlerhaften Construction seines Apparates zuzuschreiben war. Es zeigt sich keine Wärmeentwicklung, und verbindet sich das Chloral unter diesen Umständen nicht mit Wasser. Die Zersetzung des Chloralhydrats ist daher nicht nur bei 100°, sondern schon bei 61° unter vermindertem Druck vollständig.

Hr. Berthelot macht einige Bemerkungen zu der Mittheilung der HH. Nobel und Abel. Obgleich er den Werth der Arbeit vollkommen anerkennt, kann er sich doch nicht mit der Annahme des Entstehens von unterschwefligsauren Salzen bei der Verbrennung des Pulvers einverstanden erklären. Es seien zu abweichende Mengen des Salzes aufgefunden worden, 0.83 bis 0.34 pCt. des festen Rückstandes, auch müsse sich das unterschwefligsaure Kalium bei der während der Verbrennung herrschenden hohen Temperatur (gegen 550°) zersetzen.

Ueber das Samarium, das Radikal einer neuen Erde aus dem Samarskit, von Hrn. Lecoq de Boisbaudran. Die von dem Verfasser am 17. Februar beschriebene, durch zwei breite, blaue Bänder, deren Mitte bei $\lambda = 480$ und 463.5 lag, gekennzeichnete Substanz war noch mit dem Didym, dem Decipium des Hrn. Delafontaine und einer von Hrn. Soret durch das Band 400.75 charakterisirten Erde verunreinigt. Mit Hülfe von Ammoniak wurde nun versucht durch fractionirte Fällung die Körper von einander zu trennen. Nach Ablauf von vier Monaten wurde eine Probe erhalten, die die Linien des Didyms nicht mehr zeigte, die jedoch wie die Produkte der fractionirten Fällung mit gleicher Intensität die zwei blauen sowie die Bänder 417 und 400.75 besass. Hr. Lecoq de Boisbaudran nimmt daher an, dass diese vier Bänder demselben Körper, dem Samarium, angehören.

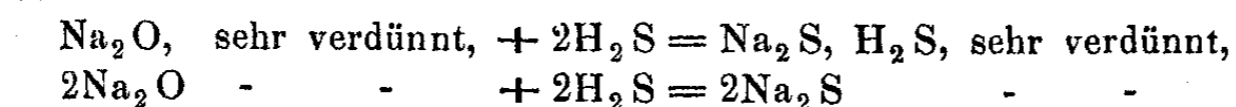
Ueber die Destillation heterogener Körper von Hrn. Troost. Wird ein Gemenge von 20 g Chloralhydrat mit 200 g trockenem Chloroform destillirt, so bleibt die Temperatur zuerst nahe bei 61° constant und in der Vorlage verdichten sich die Dämpfe zu einer trüben Flüssigkeit, die sich beim ruhigen Stehen in Chloroform und Wasser scheidet. Sobald alles an Chloral gebunden gewesene Wasser bei der Destillation von $\frac{2}{3}$ des Gemenges übergegangen ist, steigt die Temperatur auf 67° , bei der noch einige Tropfen Wasser übergehen, dann destillirt nur wasserfreies Chloral und Chloroform, wobei ersteres die Hauptmenge bildet. Unterbricht man das Absieden, so erstarrt der Retortenrückstand. Man kann viel weniger Chloroform nehmen, ohne dass sich das Verhalten ändert, nur wird die erste Destillationsperiode, bei der Wasser und Chloroform übergehen, kürzer. Gegen das Ende der Operation hält die chemische Wirkung das wasserfreie Chloral und Chloroform in der Retorte zurück, obgleich die Dampfspannung grösser als die des Wassers ist.

Bei der Bestimmung von organischen Substanzen im natürlichen Wasser zieht Hr. Lechartier nur die Methode von Frankland in Betracht, welche er für die beste hält. Man bestimmt den Gesamtstickstoffgehalt und dann den aus den löslichen Nitraten und Ammoniumsalsen und erhält aus der Differenz der gefundenen

beiden Zahlen die Menge des in den organischen Substanzen vorhandenen Stickstoffs. Die Schwierigkeit der Methode besteht in der Zerstörung der löslichen Carbonate, um das Eindampfen ohne Stickstoffverlust beenden zu können. Da die von Hrn. Frankland zur Zersetzung der kohlensauren Salze vorgeschlagene Schwefligsäure auf die Nitrate reducierend einwirkt, so stellt sich beim Eindampfen ein Stickstoffverlust ein, der nach Versuchen von Hrn. Lechartier 1 bis 2 ccm erreichen kann; auch gelingt die vollständige Reduction der salpetersauren Salze mit Schwefligsäure nicht.

Zur Umgehung dieser Fehlerquellen schlägt nun der Verfasser vor, zunächst den Stickstoff der organischen Substanzen und der Nitrate zu bestimmen und dann erst den des Ammoniaks besonders zu ermitteln. Nach Angaben von Boussingault kann man das Ammoniak aus dem Wasser durch längeres Erwärmen des letzteren mit Magnesium auf dem Wasserbade ohne Zerstörung der organischen Substanzen entfernen.

Hr. Sabatier hat seine thermochemischen Untersuchungen über die gelösten Alkalisulfide fortgesetzt. Die beiden Reactionen



entwickeln fast genau dieselbe Wärmemenge, woraus ersichtlich wird, dass das neutrale Sulfid in verdünnten Lösungen nicht bestehen kann und dass diese freies Alkali enthalten müssen. Bei concentrirten Lösungen wird etwas neutrales Sulfid gebildet, da bei der Einwirkung von Alkali auf das Schwefelwasserstoffmetallsulfid eine erhebliche Wärmemenge frei wird.

Hr. C. Vincent giebt als Antwort auf die Notiz der HH. Duvillier und Buisine einige Details über die Destillation der Melasseschlempe. Wird die Schlempe auf 35 bis 36° Bé. eingedampft und dann destillirt, so erhält man Ammonium- und Trimethylaminsalze. Bei weiterem Concentriren auf 41° Bé. wird neben etwas Ammoniak nur wenig Trimethylamin und vorwiegend Mono- und Dimethylamin gewonnen. Uebrigens sind die Rohprodukte auch je nach den Fabriken sehr verschieden. — Das Platindoppelsalz des Dimethylamins soll in langen, orthorhombischen Prismen krystallisiren.

Hr. Pouchet hat eine Reihe von Untersuchungen des Speichels verschiedener Kranken vorgenommen, den er in reichlicher Menge durch Injection von 0.01 g salzsaurem Pilocarpin erhalten konnte. Bei Bleivergiftungen war stets Blei im Speichel nachweisbar, selbst bei Kranken, die schon seit drei Monaten im Spital waren. Dagegen war bei Individuen, welche Arsenigsäure oder arsensaures Natrium einnahmen, kein Arsen aufzufinden. Der Speichel der an Veitstanz Leidenden enthielt 2.7 pCt. Albumin.

Ueber den Palmwein von Laghouat von Hrn. Balland. Dieser von den Arabern Lakmi genannte Wein wird aus dem Saft des Baumes erhalten, und kann man im Laufe eines Monats 7 bis 8 l täglich einsammeln. Er wird nicht aufbewahrt, enthält viel Kohlensäure und schäumt stark. Er besteht aus:

Wasser . . .	83.80	Mannit	5.60
Alkohol . . .	4.38	Zucker ohne Rohr-	
Kohlensäure .	0.22	zucker	0.20
Aepfelsäure .	0.54	Gummi	3.30
Glycerin . . .	1.64	Mineralbestandtheile	0.32.

Comptes rendus No. 4.

(4. August 1879.)

Hr. Troost macht darauf aufmerksam, wie wenig die Diffusion bei Versuchen über die Dissociation von Körpern benutzt werden kann. Schon vor einer Reihe von Jahren hat der Verfasser in Gemeinschaft mit Hrn. St. Claire Deville gezeigt, dass beim Durchleiten von Wasserdampf durch ein auf 1000° erhitztes Porcellanrohr man fast beliebig viel Sauerstoff und Wasserstoff im freien Zustande erhalten kann, obgleich bei dieser Temperatur die Dissociationsspannung des Wasserdampfs klein genug ist, um die Dichte des Dampfes nicht durch die Gegenwart der Elemente zu vermindern. Dieselbe wurde nämlich bei 1040° gleich 0.623 gefunden.

Nichtsdestoweniger haben die HH. Wiedemann und Schulze im vergangenen Jahre diese Methode wieder zum Beweis der Dissociation des Chlorhydrats angewendet, und haben beim Diffundiren von Chloralhydrat durch ein Asbestdiaphragma bei 100° Chloral und Wasser erhalten. Auch Hr. Naumann hat in diesem Jahre denselben Versuch mit einem abgeänderten Apparate wiederholt. Beide Experimente führen zu demselben Schluss und ergeben, dass Chloralhydrat bei 100° eine gewisse Dissociationsspannung besitzt, die aber weder gemessen, noch von der bewiesen werden kann, dass sie gleich einer Atmosphäre sei.

Bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallat auf Stickoxyd hat Hr. Lechartier gefunden, dass sich Stickoxydul ohne bemerkenswerthe Mengen von Stickstoff bildet. Jedoch war die Menge des gefundenen Stickoxyduls nicht constant, da wahrscheinlich bei der Reaction noch sauerstoffreichere Verbindungen des Stickstoffs, wie salpetrige und Salpetersäure, entstehen.

Ueber die feste Cyanwasserstoffsäure von den HH. Lescoeur und Rigaut. Wie Hr. Gautier bemerkt hat, kann man reine Cyanwasserstoffsäure sehr lange aufbewahren, und ist es gewöhnlich die Gegenwart von Cyanammonium und Wasser, welche sie in

die feste, schwarze Substanz, das Azulmin, umwandeln. Eine Spur Cyankalium bringt auch bei Abwesenheit von Wasser diese Umwandlung hervor. Nach zwanzig Stunden wird die Flüssigkeit dunkelbraun und nach sechs Tagen ist sie vollständig erstarrt. Die schwarze Masse ist gewöhnlich amorph, aber oft auch von mehr oder weniger durchsichtigen Krystallen durchsetzt, welche sich durch kochendes Benzol ausziehen lassen. Man erhält auf diese Weise farblose, glänzende Blättchen, welche leicht braun werden und sich zersetzen, sich in Alkohol und kochendem Wasser, aber wenig in kaltem lösen und einen stark bitteren Geschmack besitzen. Ihre Zusammensetzung ist CNH. Der Körper löst sich leicht in Säuren; mit Salzsäure erhält man eine schwarze, hygroskopische Masse, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $(\text{CNH})_3 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die feste Cyanwasserstoffsäure verwandelt sich unter dem Einfluss der Luft und der Feuchtigkeit in neue, das Azulmin enthaltende Produkte. Wird letzteres mit warmem Alkohol behandelt, so wird ein schmutzig rothes, amorphes Pulver ausgezogen, welches wenig in Wasser, in Alkohol mit rother Farbe löslich ist und nach der Formel $(\text{CNH})_3\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist.

Ueber das synthetische Methylpropylcarbinol von Hrn. J. Le Bel. Dieser Körper wurde nach der Methode von Friedel durch Hydrogenisiren des Methylbutylketons mit Natrium erhalten. Das Methylbutylketon entstand bei der Destillation eines Gemenges von buttersaurem, in einem Ueberschuss von essigsurem Calcium in einem eisernen Rohr. Bei Anwendung von Portionen zu 120 g konnten aus 1 kg Buttersäure 140 g zwischen 116 — 120° siedendes Methylpropylcarbinol gewonnen werden.

Früher schon hatte Hr. Le Bel gefunden, dass in einer Lösung von Methylpropylcarbinol (5 : 1000), welches aus den Olefinen des Petroleums durch Fractionirung gewonnen wurde, *Penicillium glaucum* sehr gut gedeiht. Dieser Organismus hat die Eigenschaft, eine der beiden Isomeren, welche in dem Methylpropylcarbinol enthalten sind und zu gleichen Theilen rechts und links drehend wirken, zu zerstören, so dass das nicht angegriffene Isomere sein ihm eigenes Drehungsvermögen zeigt. Dasselbe Verhalten zeigt nun auch das synthetische Methylpropylcarbinol. Die zwischen 116 und 120° siedende Fraction wurde nach der Einwirkung von *Penicillium glaucum* auf sein Drehungsvermögen untersucht, und fand sich, dass sie das polarisirte Licht um $-12^{\circ}33'$ für 22 cm nach links drehte. Es ist jedoch möglich, dass noch etwas rechtsdrehender Alkohol in diesem Produkt vorhanden war.

Wird Traubensäure mit *Penicillium glaucum* behandelt, so entwickelt sich der Organismus und zerstört die Rechtsweinsäure der

Lösung; auch aus dem inactiven Gährungsamylalkohol verschwindet der linksdrehende Alkohol.

Hr. Cochin theilt in einem Brief an Hrn. Dumas mit, dass nach seinen Versuchen das lösliche Alkoholferment nicht existirt; es soll daher auch die Alkoholgährung das Produkt des Lebens der Hefezellen sein.

Ueber den Farbstoff der *Palmella cruenta* von Hrn. Phipson. Die *Palmella cruenta* ist eine kleine, blutrothe Alge, welche sich am Fuss feuchter, mit Kalk angestrichener Mauern entwickelt. Unter dem Mikroskop findet man, dass sie aus kleinen, runden Zellen von 0.004 mm Durchmesser besteht. Hr. Phipson hat den Farbstoff isolirt und Palmellin genannt. Seine Zusammensetzung hat mit der des Hämoglobins grosse Aehnlichkeit und ist er löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Palmellin besteht aus einer rothen, mit Albumin gemischten Substanz, und kann in der wässerigen Lösung durch Alkohol, Wärme, Essigsäure u. s. w. coagulirt werden. Es zeigt Absorptionsbänder im Gelb des Spectrums, welche aber nicht dieselbe Stellung wie die des Blutes einnehmen. Auch geht es leicht unter Ammoniakentwicklung in Fäulniss über und enthält Eisen. Mit concentrirter Essigsäure konnten denen des Hämatins ähnliche, mikroskopische Krystalle erhalten werden.

543. E. Baumann: Bericht über physiologische Chemie.

1. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.

Bd. X, Heft 3—6; Bd. XI, Heft 1—4.

A. Annuschatt. Zur Bleiausscheidung durch den Harn, Bd. 10, S. 261. Der Harn einer Patientin, welche an chronischer Bleivergiftung litt, enthielt pro Tag 2.5 bis 3.6 mg Blei. Der Harn von Hunden, welchen lösliche Bleisalze eingegeben worden waren, enthielt mehrere Wochen nach der Bleifütterung noch erhebliche Mengen Blei; die Ausscheidung des Bleies wurde durch Eingabe von Jodkalium wesentlich gesteigert.

Jaarsveed und Stockvis. Einfluss von Nierenaffectionen auf die Hippursäurebildung. Bd. 10, S. 268—300. Bei gewissen Nierenaffectionen wird die genossene Benzoësäure nicht oder nur zum Theil in Hippursäure übergeführt. Aus zahlreichen Versuchen an Thieren schliessen die Verfasser, dass die Bildung der Hippursäure nicht nur in der Niere, wie Schmiedeberg und Bunge gefunden hatten, sondern auch in der Leber und im Darne stattfindet. Von Patienten mit chronischen Nierenleiden wurde auch die eingegebene Hippursäure zum grösseren Theil als Benzoësäure im Harn ausgeschieden.

E. Stadelmann. Ueber die Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure im Organismus bei Säugethieren. Bd. 10, S. 317. Bei Carnivoren findet nach Zufuhr von Chinasäure keine Hippursäurebildung statt, bei Pflanzenfressern geht ein Theil der Chinasäure in Hippursäure über. Die Menge der gebildeten Hippursäure ist aber immer gering und die Ausscheidung derselben findet erst nach verhältnissmässig langer Zeit statt.

E. v. Jarmersted. Ueber das Scillain. Bd. 11, S. 22. Die Meerzwiebel (*Urginea Scilla*, Steinh.) enthält eine nach Art der Digitalis wirkende Verbindung, die in Form eines amorphen, weissen Pulvers erhalten wurde. Das Scillain ist ein stickstoffreies Glucosid, das in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker abgespalten. 1—2 mg Scillain genügen um Hunde und Katzen zu tödten.

Th. Görge. Ueber die unter physiologischen Bedingungen eintretende Alkalescenz des Harns. Bd. 11, S. 156. In Uebereinstimmung mit Bence Jones u. A. beobachtete Verfasser nach jeder Mahlzeit eine Abnahme des Säuregrades des Urins. Bei animalischer und gemischter Kost ging nach 2 Stunden die saure Reaction regelmässig in die alkalische über, welche in der dritten bis fünften Stunde ihren Höhepunkt erreichte, worauf der Harn ziemlich schnell wieder saure Reaction annahm. Diese Säureabnahme im Harn war *ceteris paribus* nach einer gemischten Mahlzeit grösser, als nach rein animalischer Nahrung. Nach reiner Pflanzenkost, bei welcher pflanzensaure Alkalien möglichst ausgeschlossen waren, war die Abnahme der Säure, wenn auch constant, doch nicht immer genügend um eine alkalische Reaction zu veranlassen. Warme Bäder hatten keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Reaction des Harns.

v. Podwyssotzki, Beiträge zur Kenntniss des Emetins, Bd. 11, S. 231. Verfasser erhielt $\frac{3}{4}$ —1 pCt. reines Emetin aus *Ipecacuanha*; beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in Aether oder Alkohol krystallisirte es in feinen Blättchen, die bei 62—65° schmelzen. Das Emetin löst sich in ca. 1000 Th. Wasser, viel leichter in Aether, Chloroform und Fetten; es reagirt stark alkalisch und bildet mit Säuren Salze, die nicht krystallisirt erhalten wurden; durch Alkalien und kohlensaure Alkalien wird es aus den Lösungen seiner Salze amorph gefällt. In seiner Wirkungsweise, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss, steht es dem Colchicin am nächsten.

2. Zeitschrift für physiologische Chemie.

Bd. 3, Heft 4.

D. de Jonge. Ueber das Secret der Talgdrüsen der Vögel und sein Verhältniss zu den fetthaltigen Hautsecreten der Säugethiere,

insbesondere der Milch, Bd. 3, S. 225. Das Secret der Glandula uropygii (Bürzeldrüse) von Gänsen und Enten enthält Casein, Albumin, einen phosphorhaltigen in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper (Nuclein), eine phosphorhaltige in Aether lösliche, verseifbare Substanz (Lecithin), Fette mit niederen und höheren fetten Säuren, Cetylalkohol, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Chlor. Zucker und Harnstoff fanden sich nicht. Der Cetylalkohol wurde rein dargestellt, analysirt und durch Schmelzen mit Aetzkali in Palmitinsäure übergeführt; sein Schmelzpunkt lag bei 56.5° , d. h. 6.5° höher, als der von Heintz für Cetylalkohol aus Wallrath gefundene, wahrscheinlich in Folge von Beimengung kleiner Mengen von Cholestearin. Verfasser theilt ferner quantitative Analysen des Secretes mit und vergleicht das letztere mit den fetthaltigen Hautsecreten der Säugethiere.

B. Demant. Beitrag zur Chemie der Muskeln. Bd. 3, S. 241. In dem Wasserextracte von quergestreiften Muskeln entsteht beim Erwärmen bis 47° ein flockiger Niederschlag eines Eiweisskörpers, der durch Sättigung einer Lösung mit Chlornatrium nicht, durch schwefelsaure Magnesia unvollständig gefällt wird. Die Menge dieses Eiweisskörpers ist in den Muskeln verschiedener Thiere ziemlich constant und übersteigt nicht 0.5 pCt. der frischen Muskulatur; die stärkeren Muskeln enthalten etwas mehr davon als die schwächeren; die Muskeln junger Thiere lieferten weniger von dem Eiweisskörper als die Muskeln älterer Thiere; verhungerte Thiere enthalten fast nichts mehr davon. In der Leber ist derselbe Eiweisskörper nachweisbar; Herz, Lungen und Nieren enthalten nur Spuren desselben; im Gehirn, Knochenmark und in den Submaxillardrüsen fehlt er dagegen vollständig.

E. Baumann. Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper und bei der Fäulniss. Bd. 3, S. 250. Wird Hunden Parakresol eingegeben, so erscheint im Harn derselben neben der Aetherschwefelsäure des Parakresols Paroxybenzoësäure. Die Paroxybenzoësäure aber zerfällt im Organismus zu einem Theile in Phenol und Kohlensäure; vollständiger findet diese Spaltung der Paroxybenzoësäure bei der Fäulniss statt. Da das Parakresol ein regelmässiges Produkt der Fäulniss von Eiweisskörpern und des Tyrosins ist, so ist das natürliche Vorkommen des Phenols bzw. der Phenolschwefelsäure im Harn der Thiere auf eine weitere Zersetzung des erst gebildeten Parakresols zu beziehen.

Orthokresol verhält sich im Thierkörper anders als das Parakresol; es entsteht aus demselben keine Spur Salicylsäure, sondern wie es scheint, Toluhydrochinon.

E. Baumann und L. Brieger. Ueber Indoxylschwefelsäure, das Indican des Harns. Bd. 3, S. 254. Die Verfasser beschreiben die

Darstellung des indoxylschwefelsauren Kaliums $C_8H_6NSO_4K$ aus Hundeharn nach Indolfütterung; die Eigenschaften und die Zersetzungen desselben sind im Wesentlichen in diesen Berichten XII, 1098 mitgeteilt. Die rothbraune Farbe des indicanreichen Harns ist nicht durch den Gehalt an indoxylschwefelsaurem Kalium, sondern wie es scheint durch die Bildung weiterer Oxydationsprodukte des Indols bedingt.

Arthur Gamgee und Ernst Blankenhorn. Ueber Protagon, Bd. 3, S. 260—282. (Ausführliche Mittheilung der Abhandlung auf S. 1229—1234 dieses Bandes).

A. Kossel. Ueber das Nuclein der Hefe, Bd. 3, S. 284. Ausgewaschener Hefeschlamm wurde in sehr verdünnte Natronlauge gebracht und sofort in verdünnte Salzsäure bineinfiltrirt; der Niederschlag wurde mit Salzsäure, zuletzt mit Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Das so dargestellte Nuclein ist ein weisses oder schwach röthliches Pulver, dessen Analysen im Mittel C 40.81, H 5.38, N 15.98, P 6.19, S 0.38 pCt. ergaben. Bei späteren Darstellungen wurden Präparate mit nur 3—4 pCt. Phosphor erhalten. Das Nuclein wird durch heisses Wasser unter Phosphorsäureabspaltung zerlegt; als Zersetzungsprodukte wurden ausserdem ermittelt: eine phosphorfreie Substanz, deren Zusammensetzung mit der der Eiweisskörper nahe übereinstimmt, ein flüchtiger Körper und Hypoxanthin.

3. Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie.

Bd. 20, Heft 1—5.

W. Kochs. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Topographie des Chemismus im Thierkörper, Bd. 20, S. 64—80. Verfasser bestätigt die Angaben von Bunge und Schmiedeberg über die Bildung der Hippursäure beim Durchleiten von Benzoësäure- und Glycocollhaltigem Blute durch frisch ausgeschnittene Nieren, und fand ferner, dass kleine Mengen von Hippursäure auch schon gebildet werden, wenn Blut, dem Benzoësäure und Glycocoll zugesetzt werden, mit einer zerkleinerten frischen Niere eine Zeit lang in Berührung gebracht wurde. Auch die Aetherschwefelsäuren von Phenolen (Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon) entstehen aus Phenol und schwefelsaurem Natrium, wenn geringe Mengen dieser Substanzen in Blut gelöst einige Zeit lang mit zerkleinerten Organen (Leber, Nieren, Pancreas) digerirt wurden. Die Mengen der Aetherschwefelsäuren, welche auf diese Weise erzeugt werden können, sind immer sehr gering.

R. Stintzing. Fortgesetzte Untersuchungen über die Kohlensäure der Muskeln Bd. 19, S. 189—200. Die Muskeln von Kaninchen liefern beim Erhitzen auf 100° im Mittel 17 Volumprocent

Kohlensäure; die Gegenwart von freiem Sauerstoff ist für diese Kohlensäureentwicklung nicht von Belang.

Bimmermann. Ueber die Umwandlung der Stärke im thierischen Organismus, Bd. 20, S. 201. Verfasser bestätigt die Angaben von Musculus und v. Mering (diese Berichte XII, 700) über die Umwandlung der Stärke durch thierische Fermente. Der Harn von Kaninchen, welchen Maltose ins Blut injicirt wurde, enthält nach seinem Drehungs- und Reductionsvermögen Maltose neben Traubenzucker. Wird lösliche Stärke in das Blut eingeführt, so erscheinen im Harn Traubenzucker und Dextrin, vielleicht auch Maltose. Die verschiedenen Dextrine und die lösliche Stärke zeigen im lebenden Blute ein analoges Verhalten wie in Berührung mit diastatischen Fermenten.

Alfred Will, vorläufige Mittheilung über Fettresorption, Bd. 20, S. 255—262. Werden Frösche, welche längere Zeit gehungert hatten, mit einem Gemenge von Palmitinsäure und Glycerin gefüttert, so enthält das Darmepithel nach ca. 24 Stunden reichlich Fetttröpfchen. Ein gleiches Resultat ergab die mikroskopische Untersuchung des Darmepithels von Fröschen, welchen (16—24 Stunden zuvor) eine concentrirte Lösung reiner Palmitinseife und Glycerin in den Magen gebracht worden war. Auch das Epithel frisch ausgeschnittener Froschdärme zeigte Fettinfiltration, wenn dieselben einige Zeit lang mit reinem palmitinsaurem Alkali und Glycerin in Berührung gebracht wurden. Wurden sorgfältig gereinigte Därme mit Olivenöl angefüllt, so konnte dagegen keine Fettaufnahme von Seiten der Epithelien nachgewiesen werden. Verfasser schliesst daher, dass die Fette nicht in Form von einer Emulsion als Fettkügelchen aufgenommen werden, sondern dass dieselben immer im Darm zuerst in Fettseifen und Glycerin verwandelt werden, die in das Epithelprotoplasma eindringen, um daselbst auf's neue Fett zu erzeugen.

544. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 28. Octbr./9. Novbr. 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 4./16. October 1879.

Hr. N. Menschutkin bespricht „den Einfluss der Isomerie unter den einbasischen, gesättigten Säuren auf die Esterbildung.“ Was die Anfangsgeschwindigkeiten — die absolute und die relative — anlangt, so haben die mit Isobutyl- und Aethylalkohol ausgeführten Experimente, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu sehen ist, ergeben, dass die grössten Anfangsgeschwindigkeiten den primären Säuren und die kleinsten den tertiären eigen sind, während die Anfangsgeschwindigkeiten der secundären Säuren in der Mitte stehen.

Anfangsgeschwindigkeiten der Isobutylesterbildung bei 155°.

	Primäre Säuren		Secundäre Säuren		Tertiäre Säuren	
	Anfangsgeschwind. Absolute Relative		Anfangsgeschwind. Absolute Relative		Anfangsgeschwind. Absolute Relative	
$C_2H_4O_2$	Ameisensäure	61.69	96.04	—	—	—
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	44.36	65.38	—	—	—
$C_2H_6O_2$	Propionsäure	41.18	59.94	—	—	—
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	33.25	47.82	Isobuttersäure	29.03	41.76
$C_5H_{10}O_2$	—	—	—	Methyläthyllessigsäure	21.50	29.16
$C_6H_{12}O_2$	Normale Capronsäure	33.08	47.38	—	—	—
$C_7H_{14}O_2$	—	—	—	—	—	—
$C_8H_{16}O_2$	Normale Octylsäure	30.86	43.26	—	—	—
$C_{10}H_{20}O_2$	—	—	—	—	—	—
				Trimethyllessigsäure . .	8.28	11.39
				Dimethyläthyllessigsäure	3.45	4.65
				Tertiäre Heptylsäure ¹⁾	0.42	—
				Tertiäre Decenylsäure ¹⁾	0.49	—

Anfangsgeschwindigkeiten der Aethylsterbildung bei 155°.

	Primäre Säuren		Secundäre Säuren		Tertiäre Säuren	
	Anfangsgeschwind. Absolute Relative		Anfangsgeschwind. Absolute Relative		Anfangsgeschwind. Absolute Relative	
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	46.95	70.52	—	—	—
$C_4H_8O_2$	Normale Buttersäure	36.00	52.34	—	—	—
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	34.62	48.16	—	—	—
				Dimethyläthyllessigsäure	5.43	7.35

¹⁾ Diese beiden Säuren sind von Hrn. Pawlow bei der Oxydation des Diamyleus erhalten worden. Ihre Structur ist mit Bestimmtheit noch nicht aufgeklärt.

Die Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten giebt sich nicht nur in der ersten Stunde, sondern während des ganzen Laufes der Reaction kund. Die secundären und namentlich die tertiären Säuren fordern nämlich zur Erreichung der Grenze bei weitem mehr Zeit, als die primären. So wird z. B. die Reaction zwischen der primären Capronsäure und Isobutylalkohol schon zwischen 72 und 120 Stunden erschöpft, während die Grenze der Aetherification der tertiären Capronsäure erst in der 336sten Stunde erreicht wird. Ausser der Isomerie übt auf die Anfangsgeschwindigkeiten auch das Molekulargewicht der Säuren Einfluss aus und zwar in der Weise, dass mit steigendem Molekulargewicht die absolute und relative Anfangsgeschwindigkeiten abnehmen. Uebrigens wird diese Abnahme, die im Anfange recht gross ist, nach und nach immer kleiner und verschwindet zuletzt fast gänzlich.

Aus den Zusammenstellungen auf S. 2171 geht hervor, dass die Grenzwerte der secundären und tertiären Säuren grösser sind als diejenigen der primären; nur die Grenzen der beiden Buttersäuren zeigen keine Verschiedenheit. Hr. Menshutkin hebt übrigens hervor, dass es sehr schwer die Grenzen der secundären und tertiären Säuren genau zu bestimmen und möglich sei, dass die angeführten Zahlen nicht absolut richtig sind. Was die Abhängigkeit der Grenze von dem Molekulargewicht anbetrifft, so wird dieselbe mit dem Molekulargewicht grösser. Diese, bei den ersten Gliedern beträchtliche Zunahme wird aber nach und nach immer kleiner. Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass die Verschiedenheit in den Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Aetherification je zweier Säuren fast dieselbe ist, wenn man Isobutyl- oder Aethylalkohol zur Reaction verwendet. Dieser Umstand weist darauf hin, dass vielleicht auch beim Arbeiten mit anderen Alkoholen dieselben Differenzen erhalten werden. So ist z. B. die absolute Anfangsgeschwindigkeit des isobutylelessigsäuren Systems um 11.11 grösser als diejenige des isobutylbuttersäuren und die Geschwindigkeit der Aetherification in der ersten Stunde des äthylelessigsäuren Systems um 10.95 grösser, als diejenige des äthylbuttersäuren. Dasselbe gilt auch, wie die Tabellen zeigen, von den Grenzwertverschiedenheiten. —

Hr. A. Potilizin theilt über „Einwirkung des trockenen Wasserstoffs auf wasserfreie Haloidsalze“ mit. Chlorblei, Bromblei und die entsprechenden Cadmiumsalze sind beim Erwärmen im Wasserstoffstrome leicht reducirbar. Die Verdrängung der Metalle beginnt schon unter der Schmelztemperatur der Salze; ist aber das Salz geschmolzen, so geht die Verdrängung so energisch vor sich, dass an der Luft rauchende und für das Auge leicht wahrnehmbare Haloidwasserstoffströme entbunden werden. Mit besonderer Energie wird Cadmium aus dem Bromid verdrängt, wenn man das Erhitzen in einer Kugelhöhre oder

Die Grenzen der Aetherification des Isobutylalkohols und der einbasischen, gesättigten Säuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Primäre Säuren	Secundäre Säuren	Tertiäre Säuren
CH_3O_2	Ameisensäure = 64.23 ¹⁾	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure = 67.38	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Propionsäure = 68.70	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Buttersäure = 69.52	Isobuttersäure = 69.51	—
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	Methyläthyllessigsäure = 73.73	Trimethyllessigsäure = 72.65
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Capronsäure (normal) = 69.81	—	Dimethyläthyllessigsäure = 74.15
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Octylsäure (normal) = 70.87	—	—

Die Grenzen der Aetherification des Aethylalkohols und der genannten Säuren sind die folgenden:

	Primäre Säuren	Tertiäre Säuren
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure = 66.57	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Buttersäure = 68.77	—
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Capronsäure (normal) = 69.80	Dimethyläthyllessigsäure = 73.88

¹⁾ Die Grenze der Ameisensäureisobutylesterbildung wurde beim Erhitzen auf 100° und nicht auf 155°, wie bei den übrigen Säuren, ermittelt, da bei der zuletzt erwähnten Temperatur die Säure sich zersetzt.

in einem Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrome ausführt. Wegen der Leichtigkeit, mit der dieser Versuch sich ausführen lässt, kann derselbe in Vorlesungen zur Demonstration der Substituierbarkeit der Metalle durch Wasserstoff verwendet werden. Cadmium setzt sich dabei an den Röhrenwänden in der Form eines glänzenden, metallischen Ringes ab. Diese wie die früher beschriebenen die gegenseitige Einwirkung der Haloide und des Sauerstoffs auf Chlorverbindungen der Metalle betreffenden Experimente sind von dem Standpunkte der Theorie „der prädisponirenden Verwandtschaft, deren Arbeit durch die Menge der Wärme, welche entbunden wird, gemessen wird“ nicht zulässig. Das beste Kriterium dieser Theorie nämlich, wie dies auch Berthelot anerkennt, sind die Reactionen, welche in Abwesenheit von Wasser und zwischen Substanzen, die in gleichen Aggregatzuständen sich befinden, vor sich gehen und gerade solche Reactionen sprechen gegen dieselbe. Ausser den früher beschriebenen Versuchen der Einwirkung des Sauerstoffs auf Haloidsalze hat der Autor noch einen neuen ausgeführt. Derselbe zeigt, dass Chlor ziemlich leicht durch Sauerstoff aus Chlorlithium bei der Temperatur, bei welcher das Salz zu schmelzen beginnt, sich verdrängen lässt.

Hr. Th. Wilm hat gefunden, dass bei der Bestimmung von Chrom in der Form von Chromoxyd mittelst Ausfällens durch Ammoniak aus der reducirten Kaliumbichromatlösung oder des Chromalauns, stets Zahlen erhalten werden, welche grösser als die theoretischen sind. Dies soll von einer beim Ausglühen des Chromoxyds an der Luft im Tiegel statthabenden Oxydation herrühren. Beim Auswaschen des geglühten Chromoxyds mit heissem Wasser erhält man ein deutlich gelbes Filtrat, welches mit Bleiacetat und Essigsäure einen beträchtlichen Niederschlag giebt. Das Studium dieser Erscheinung wird fortgesetzt.

Hr. W. Alexejeff berichtet „über die molekulare Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten“. Er hat gefunden, dass die molekulare Spannung von Phenol und Wasser, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt und welche bei 84° in jedem Verhältniss mischbar sind, mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und bei 84° vollständig verschwindet. Diese Beobachtung steht im Einklange mit Quincke's Schlussfolgerungen (Pogg. Ann. 139, 1) und widerspricht Dupré's Voraussetzung, nach welcher die Löslichkeit der Flüssigkeit desto grösser sein muss, je grösser die molekulare Spannung an der Grenze ist.

Eine andere Mittheilung desselben Autors bespricht die Wärmeerscheinungen, welche das Auflösen der gesättigten Alkohole in Wasser und von Wasser in diesen Alkoholen begleiten. Werden Isobutyl- oder Gährungsamylalkohol in Wasser gelöst, so wird Wärme frei; beim Auflösen von Wasser in diesen Alkoholen wird hingegen

Wärme gebunden. Setzt man zu Propylalkohol (50 ccm) nach und nach Wasser (5 ccm auf einmal) hinzu, so wird zuerst Wärme gebunden und bei weiterem Hinzusetzen frei. Giebt man hingegen Propylalkohol zum Wasser, so tritt immer eine Temperaturerhöhung ein. Hr. Alexejeff hat auch die Versuche von Bussy und Buignet bezüglich des Statthabens von Wärmeabsorption beim Hinzusetzen von Amylalkohol zu einer Mischung desselben mit Wasser, welche beide Flüssigkeiten in einem dem Hydrate entsprechenden Verhältnisse enthält, wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Alle diese Thatsachen weisen auf die Existenz von Hydraten gesättigter Alkohole hin, deren Beständigkeit mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts der Alkohole abnimmt.

545. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 198) haben die HH. E. Dieck und B. Tollens „über die Kohlenhydrate der Topinamburknolle, besonders das Lävulin“ (S. 228) nach der Methode von Popp aus der Topinamburknolle das von demselben Synanthrose genannte Kohlenhydrat eingehender untersucht. Der ausgepresste Saft der Knollen wurde mit Bleizucker versetzt, das Filtrat entbleit, dann mit Magnesia neutralisirt und verdampft, der syrupförmige Rückstand darauf wiederholt mit absolutem Alkohol geschüttelt und schliesslich mit Alkohol im Mörser zerrieben, bis er pulverig geworden war. So enthält die Substanz ca. 6 pCt. Asche und ihre sonstige Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieses, Lävulin genannte Produkt wird an der Luft feucht und klebrig, ist optisch inactiv, geht aber beim Erhitzen mit Säuren in einen linksdrehenden Zucker über. Ebenso reducirt es nur nach vorübergehender Behandlung mit Säuren Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Lävulinsäure. Der linksdrehende Zucker ist jedoch nicht Lävulose, sein Drehungsvermögen ist bedeutend kleiner $[\alpha]_D = \text{ca. } 52^\circ$. Ausser Lävulin wurde, in Uebereinstimmung mit den von früheren Forschern angegebenen Resultaten, Zucker und in den im October, nicht aber in den im December gesammelten Knollen, Inulin aufgefunden. Durch Hefe wird Topinambursaft in weingeistige Gährung versetzt und in dem vergohrenen Saft konnte Mannit, Glycerin, einmal auch Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Die Menge des entstehenden Alkohols wird etwas erhöht, wenn der Saft vorher mit Schwefeleäure erhitzt wird.

Die HH. H. Schiff und F. Masino „über isomere Nitrosalicylsäuren“ (S. 256) haben nachgewiesen, dass bei der Nitrirung des Salicins dieselben zwei Nitroprodukte entstehen, wie aus der Salicylsäure (die eine wasserfrei und bei 228° schmelzend, die andere $1\text{H}_2\text{O}$ enthaltend und bei 125° schmelzend) und dass diese bereits vor 25 Jahren von Piria aus dem Salicin dargestellt und als Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure bezeichnet worden sind. Ferner ist die beim Nitriren des Indigo erhaltene Indigsäure nichts anderes als ein Gemenge derselben zwei Nitrosäuren.

Ausserdem theilt Hr. Schiff eine ältere Abhandlung des Hrn. Piria „über Dijodnitrophenole“ (S. 268) mit. Auf Zusatz von Jod zu einer fast kochenden Lösung von Anilotinsäure (Nitrosalicylsäure, Schmp. 125°) entstehen zwei isomere Dijodnitrophenole, das eine in hellgelben rhombischen Prismen, das andere in goldgelben glimmerglänzenden Tafeln krystallisirend.

Hr. C. v. Than „über die Wirkung hoher Temperaturen und der Dämpfe der Carbolsäure auf organische Substanzen“ (S. 273) hat anlässlich der russischen Pestepidemie und der dadurch bedingten Desinfection von Briefsendungen etc. eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, in welcher Weise und bei welcher Temperatur die Desinfection erfolgen müsse, um das Papier der Briefe unbeschädigt zu erhalten. Zunächst wurde festgestellt, dass ein Erhitzen grösserer Briefpakete schon deshalb nicht zum Ziele führe, weil bei der schlechten Wärmeleitung des Papiers und der eingeschlossenen Luft die Temperatur im Inneren der Pakete weit zurückbleibe hinter der des Luftbades. Ferner wurde constatirt, dass bei Temperaturen oberhalb 150° das Papier versengt wird. Dagegen stellte sich heraus, dass eine völlige Durchdringung und Desinfection erreicht wird, wenn man lose Briefe bei $130\text{--}140^{\circ}$ den Dämpfen von Carbolsäure aussetze und Hr. Than giebt die Zeichnung und Beschreibung eines Apparates, welcher zur Desinfection grösserer Briefsendungen und anderer Gegenstände dienen soll.

Die HH. E. Wein, L. Rösch und J. Lehmann „Untersuchungen über die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten“ (S. 290) haben versucht, den Einfluss der Digestionsdauer und der Verdünnung bei der Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten festzustellen. Nach ihren Versuchen ist die Menge der gelösten Phosphorsäure bei $\frac{1}{2}$ —2 stündigem Digeriren des Superphosphats mit Wasser nahezu gleich, dagegen bei nur 5—10 minutenlangem Digeriren um 0.2—0.3 pCt. geringer, ebenso ist die Menge der gefundenen Phosphorsäure beim Extrahiren des Superphosphats mittels der Saugpumpe um ca. 0.35 pCt. geringer als nach dem ersteren Verfahren, endlich wird bei grösserer Verdünnung namentlich bei thonerde- und eisenreichen Phosphaten eine grössere

Menge von löslicher Phosphorsäure gefunden. Sie kommen durch ihre Versuche zu dem Schluss, dass das meist angewendete Verfahren, 20 g des Superphosphats mit Wasser anzurühren, dann in einem Litergefäss mit Wasser zu übergiessen, unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang stehen zu lassen, bis zur Marke das Gefäss zu füllen und je 50 ccm mit Uranlösung zu titrieren, die sichersten Resultate liefert.

Hr. Wein hatte ferner gefunden, dass bei Superphosphaten mit einem grossen Gehalt an freier Phosphorsäure eine kurze Digestionsdauer wohl hinreicht, um alle lösliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen, dass dagegen bei solchen Superphosphaten, welche freie Phosphorsäure nur in sehr geringen Mengen oder garnicht enthalten, die Digestionsdauer zwei Stunden betragen müsse. Namentlich sei die vorgeschlagene Auswaschmethode auf dem Saugfilter in letzterem Falle nicht anwendbar, weil durch die zu grosse Concentration, welche Anfangs vorhanden ist, das Monocalciumphosphat zu unlöslichem Dicalciumphosphat sich umsetzte.

Hr. Volhard „zur Scheidung und Bestimmung des Mangans“ (S. 318) hat die Methode von Guyard, das Mangan mit Chamäleonlösung zu titrieren, so modificirt, dass dieselbe die genauesten Resultate zu liefern fähig ist. Bekanntlich entsteht auf Zusatz von Kaliumpermanganat zu einer heissen Lösung von Manganoxydulsalz ein Niederschlag von MnO_2 . Dieser Niederschlag enthält jedoch nach Volhard wechselnde Mengen von Manganoxydul in Verbindung mit dem als Säure zu betrachtenden Manganhyperoxyd, so dass die auf dieser Reaction gegründete Titrimethode von Guyard ungenaue Resultate liefern muss. Wenn aber der Manganoxydulsalzlösung andere Salze mit starken Metallen, wie Zink, Calcium, Barium zugesetzt werden, so geht keine Spur von Manganoxydulsalz in den Niederschlag ein, und bei Anwendung dieser kleinen Modification giebt die Methode die befriedigendsten Resultate. Vom Eisen lässt sich, wie Volhard gefunden hat, Mangan sehr leicht und scharf trennen, wenn man zu dem Lösungsgemisch, welches das Eisen als Oxyd enthalten muss, einen Ueberschuss von Zinkoxyd setzt. Es fällt ein zinkhaltiges Eisenoxydhydrat nieder, das keine Spur von Mangan einschliesst. Was die gewichtsanalytische Methode der Manganbestimmung und die Trennung des Mangans von Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, alkalischen Erden und Alkalien betrifft, so giebt Hr. Volhard nach seinen Versuchen der Methode den Vorzug, das Mangansalz mit Chlor- oder Bromwasser zu oxydiren, jedoch mit der Modification, dass man zu der nicht zu verdünnten Manganlösung Salpetersäure und etwas reines Quecksilberoxyd setzt, um den reducirenden Einfluss der entstehenden Halogenwasserstoffsäuren zu beseitigen.

Hr. T. E. Thorpe „über Heptan von Pinus Sabiniana“ (S. 364) hat das bei der Destillation des Terpentin von *P. sabiniana*, einer

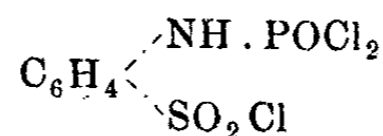
in Californien einheimischen Fichte, gewonnene ätherische Oel, welches dort statt Benzin benutzt wird, als Heptan erkannt und seine physikalischen Eigenschaften (Siedep. 98.4° , spec. Gew. 0.70057, Ausdehnung durch Wärme, Brechungsindex, Verhalten gegen das polarisirte Licht, Zähigkeit, Oberflächenspannung) bestimmt. Es dreht die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts.

Hr. M. Bielefeldt „über die Derivate des Isodurols“ (S. 380) hat das von Hrn. Jannasch aus Monobromesitylen mittels Jodmethyl und Natrium dargestellte Isodurol eingehender untersucht. Dasselbe siedet bei $195-197^{\circ}$. Die Sulfosäure erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse, die unter 100° in ihrem Krystallwasser schmilzt. Das Bleisalz (glänzende breite Nadeln) enthält $3H_2O$, das Kupfersalz (blaugrüne Nadeln) ist wasserfrei, ebenso das Silbersalz (rhombische Tafeln) und das Bariumsals (farblose Nadeln). Das Strontiumsals (glänzende Blätter) enthält $9H_2O$, das Calciumsals (Nadelbüschel) $3H_2O$, das Kaliumsals (lange Nadeln) $1H_2O$, das Natriumsals (rhombische Tafeln) $\frac{1}{2}H_2O$, das Kobaltsals (schwach röthliche, dünne Tafeln) $7\frac{1}{2}H_2O$. Bei der Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure entstehen neben Nitroprodukten zwei Trimethylbenzoësäuren, α und β Isodurolsäure. Die α -Säure schmilzt bei 215° , sublimirt in langen Nadeln, ist in kochendem Wasser nur wenig löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Calcium- und das Strontiumsals enthalten $5H_2O$, das Bariumsals $4H_2O$. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, die β -Säure schmilzt weit niedriger und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit leichter löslich. Sie ist noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.

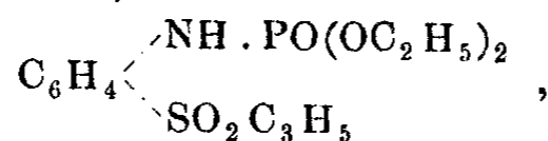
546. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 20) veröffentlicht Hr. C. Laar „Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure“ (S. 242) eine längere Abhandlung über die Sulfanilsäure. Dieselbe krystallisirt nicht nur in den beiden bekannten rhombischen Modificationen mit $1H_2O$, sondern auch mit $2H_2O$ in monosymmetrischen Platten. Von Salzen derselben wurden nochmals untersucht das Natriumsals, welches mit $2H_2O$ krystallisirt, das Kaliumsals ($1\frac{1}{2}H_2O$), das Ammoniumsals ($1\frac{1}{2}H_2O$), das Bariumsals ($3\frac{1}{2}H_2O$) und das Kupfersals ($4H_2O$), ausserdem wurde das Anilinsals dargestellt, welches $2C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot C_6H_7N$ zusammengesetzt ist und bei 150° und beim Kochen mit Wasser sich zersetzt. Namentlich aber hat Hr. Laar die Produkte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsals der Sulfanilsäure und einiger ihrer Derivate untersucht. Lässt man

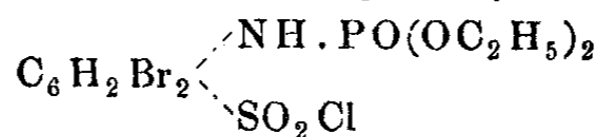
Phosphorpentachlorid auf sulfanilsaures Kalium, welches unter trockenem Benzol sich befindet, einwirken, so erhält man beim Verdunsten der Benzollösung leicht zersetzliche, körnige Krystalle, welche zwar nicht ganz rein aber nach der Analyse unzweifelhaft



zusammengesetzt sind. Zur Analyse geeignete Verbindungen wurden erhalten, als das beim Erwärmen von sulfanilsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid entstehende Rohprodukt durch Alkohole zersetzt wurde. Wird das Rohprodukt in absoluten Weingeist gegossen und das Filtrat mit Wasser versetzt, so erhält man den Phosphanilidsulfonsäureäther,

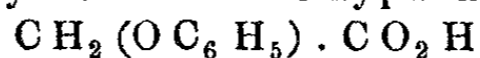


der durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt, lange bei 102° schmelzende Spiesse bildet. Der in analoger Weise dargestellte Methyläther bildet bei 114° schmelzende Schüppchen. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich diese Aether in Sulfanilsäure und Aetherphosphorsäure, die ihrerseits sich weiter in Alkohol und Phosphorsäure zerlegt. Das aus dem Kaliumsalz der Dibromsulfanilsäure und Phosphorpentachlorid entstehende Rohprodukt zersetzt sich durch Alkohol in ähnlicher Weise, nur werden bloss 2Cl (die von Phosphoroxychlorid) durch Oxäthyl ausgetauscht, und der aus concentrirter, weingeistiger Lösung auskrystallisirende Aether



wird schon bei der Fällung mit Wasser zum grössten Theil zersetzt. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylsulfanilsäure das Sulfonchlorid, aus welchem der Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_3 \text{C}_2\text{H}_5$ als ein in glänzenden Schüppchen krystallisirender und bei 85° schmelzender Körper erhalten wurde. Die Dimethylsulfanilsäure selbst zersetzt sich nach den Beobachtungen des Hrn. Laar erst bei 230°, ihr Bariumsalz krystallisirt entweder mit 3H₂O in luftbeständigen, breiten Nadeln, oder mit 11H₂O in schnell verwitternden Platten (vergl. Smyth, Ber VI, 544; VII, 1237). Durch Oxydation des sulfanilsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat entsteht Azobenzoldisulfonsäure, deren Kaliumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{SO}_3 \text{K})]_2 \text{N}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle bildet. Mit Chlorbarium und mit Silbernitrat giebt die Lösung dieses Salzes orangefarbene, krystallinische Niederschläge, durch Zinnchlorür wird sie beim Erwärmen entfärbt.

Hr. P. Fritzsche „über Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge“ (S. 267) hat durch Einwirkung von Phenolnatrium auf monochloressigsäures Natrium die bereits von Heintz und von Giacosa beschriebene Phenolglycolsäure oder Oxyphenylessigsäure



dargestellt. Die freie Säure krystallisirt in langen weissen Nadeln oder Blättchen, besitzt eigenthümlichen Geruch und einen bitteren und sauren Geschmack, ist wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, schmilzt bei 96° , destillirt unter geringer Zersetzung bei 285° und giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Sie besitzt stark antiseptische Wirkung. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, jedoch nur die der Alkalien leicht, das Kalisalz, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{K}$, bildet glänzende Schuppen, das Natronsalz, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln oder Schuppen, das Ammoniumsalz wasserfreie, schon bei 100° sich zersetzende zarte Schuppen. Das Kalksalz (lange Nadeln) enthält $7\text{H}_2\text{O}$, das Barytsalz (glänzende Blättchen) $3\text{H}_2\text{O}$. Der Methyläther ist eine dicke, bei 245° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.15 bei 17.5° , der Aethyläther siedet bei 251° und hat das spec. Gew. 1.104 bei 17.5° . Das Amid bildet lange bei 101.5° schmelzende Nadeln und ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich. Dasselbe liefert ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und giebt bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid das Oxyphenylacetonitril, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, welches eine ölige, zimmtartig riechende, bei $235 - 238^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.09 bei 17.5° ist. Aus dem Nitril wurde durch Erwärmen der mit Ammoniak versetzten weingeistigen Lösung im Schwefelwasserstoffstrom das Thiamid, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, dargestellt, welches farblose rhombische, bei 111° schmelzende Prismen bildet. Endlich wurde durch Erhitzen der Oxyphenylessigsäure mit Anilin auf 150° das Anilid, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, gewonnen, welches in bei 99° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen der Säure mit Salpetersäure entsteht lediglich Dinitrophenol.

Orthonitrooxyphenylessigsäure wurde aus Orthonitrophenolnatrium und chloressigsäurem Natrium dargestellt und bildet im Wasser schwer lösliche, kleine, reguläre Octaeder, welche zu schuppigen und spiessigen Aggregaten sich vereinigen. Sie schmilzt bei 156.5° und erstarrt bei 149° . Das Natronsalz, $\text{C}_8\text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Krystallschuppen, das Barytsalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_5)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln, das Kupfersalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_5)_2\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, ist ein voluminöser bläulich weisser, das Silbersalz ein leicht zersetzlicher, weisser, das Eisenoxydsalz ein gelber Niederschlag. Das Zinnoxidulsalz bildet glänzende, leicht lösliche, rhombische Blättchen. Durch Reduction dieser Nitrosäuren entsteht das Anhydrid der Amidosäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$,

welches unlöslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist löslich ist. Es schmilzt bei $143-144^{\circ}$, sublimiert jedoch schon vorher in seidenglänzenden Blättchen. Es ist in Kali- und Natronlauge löslich ohne Salze damit zu bilden und wird selbst durch kochende Kalilauge nicht in die Amidosäure verwandelt.

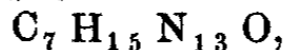
Die Paranitrophenylessigsäure, genau wie die Orthoverbindung dargestellt, bildet farblose bei 183° schmelzende Blättchen von zusammenziehendem bitteren Geschmack. Das Natronsalz, $C_8H_6NO_5Na + 3H_2O$, bildet schwach gelbe, leicht lösliche Nadeln, das Barytsalz, $(C_8H_6NO_5)_2Ba + 10H_2O$, citronengelbe Schuppen, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen und erst bei 150° wasserfrei werden, das Kupfersalz, $(C_8H_6NO_5)_2Cu + 10H_2O$, himmelblaue, schwer lösliche Nadeln, die bei 150° wasserfrei und dadurch hellgrün werden. Das Reductionsprodukt der Nitrosäure konnte nicht isoliert werden.

Bromoxyphenylessigsäure wurde zunächst als Aether durch Zusatz von Brom zur Lösung des Oxyphenylessigäthers in Schwefelkohlenstoff dargestellt und aus dem Aether durch Verseifen mit Natronlauge etc. gewonnen. Das von Giacosa durch Eintragen von Bromwasser in eine heisse wässrige Lösung von Oxyphenylessigsäure erhaltene Bromprodukt erwies sich als ein Gemenge verschiedener isomerer Verbindungen. Sie bildet kleine, quadratische Prismen, schmilzt bei $153-154^{\circ}$, erstarrt bei 146° und ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Ihr Natronsalz (farblose Nadeln) enthält $2H_2O$, ihr Barytsalz (lange schwerlösliche Nadeln) $3H_2O$. Das Eisenoxysalz ist ein hellgelber, amorpher, das Kupfersalz ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, beide schwerlöslich. Der Aethyläther bildet rhombische, bei 59° schmelzende Tafeln und ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Hr. P. Degener „Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren“ (S. 300) hat seine früheren diesbezüglichen Versuche (Journ. pr. Chem. [2], 17, 390) fortgesetzt. Die Sulfonsäuren wurden (als Kalium- oder Natriumsalz) sowohl mit Kalium wie mit Natriumhydrat, wie auch mit einem Gemisch beider Basen verschmolzen und zunächst die Phenolorthosulfonsäure angewendet und das entstandene Brenzcatechin nach der Reinigung als Bleisalz bestimmt. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Ausbeute an Brenzcatechin bei ausschliesslicher Einwirkung von Kaliumhydrat günstiger wird und ausserdem mit der Temperatur und der Quantität des Kalis wächst. Unter 290° entsteht überhaupt kein Brenzcatechin, bei ca. 360° und bei Anwendung von 24 Mol. KHO auf 1 Mol. des phenolsulfonsauren Kalis wurden dagegen ca. 20 pCt. der berechneten Menge erhalten. Zu starkes und zu anhaltendes Erhitzen jedoch vermindert

wieder die Menge des Brenzcatechins zu Gunsten der Entstehung von Phenol. Auf Phenolparasulfonsäure wirkt schmelzendes Kali unter 360° gar nicht ein, bei höherer Temperatur entstehen geringe Mengen Phenol und Diphenol, während weder Hydrochinon noch Resorcin sich nachweisen liessen. Aus Benzoldisulfonsäure (1.3) entsteht durch schmelzendes Kali bei $170-180^{\circ}$ lediglich Phenolmetasulfonsäure, erst bei höherer Temperatur entsteht Resorcin, seine Ausbeute ist am günstigsten bei $235-270^{\circ}$, um bei noch mehr gesteigerter Temperatur wieder zu sinken, namentlich wenn wenig Kali vorhanden ist. Jedoch scheint die Anwendung von mehr als 12 Mol. KHO auf 1 Mol. der Disulfonsäure unnöthig zu sein. Endlich liefert auch hier Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten, jedoch ist bei längerer Schmelzdauer die Verschiedenheit in der Anwendung des einen oder anderen Alkalis weniger merklich.

Hr. S. Byk „über Entschwefelung von Rhodanganidin“ (S. 328) hat vergeblich versucht, aus Rhodanganidin durch Behandeln mit Metalloxyden ein cyansubstituirtes Guanidin zu gewinnen. Auf die weingeistige Lösung von Rhodanganidin wirkt Quecksilber- oder Bleioxyd auch bei höherer Temperatur so gut wie gar nicht ein, nur wird ein geringer Theil Guanidin in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes mit Quecksilberoxyd entsteht ein Niederschlag, der nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte und den Hr. Byk aus Umsetzungsprodukten als Verbindung von Rhodanquecksilber mit Rhodanganidin und Quecksilberoxyd betrachtet. Er liefert nämlich beim Kochen mit Essigsäure, indem er sich löst, das Doppelsalz $C_2H_3O_2 \cdot Hg \cdot CSN$ und Rhodanganidin, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure das Doppelsalz $CN_3H_5HCl + 2HgCl_2$. Dagegen entsteht auf Zusatz von Bleioxyd oder von fein vertheiltem Blei zu schmelzendem Rhodanganidin Schwefelblei und eine „Cyanmelamidin“ genannte Verbindung



welche durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, ferner durch Kaliumpermanganat in Melamin $C_3H_6N_6$, durch Salpetersäure und deren Salze in Ammelin $C_3H_5N_5O$ und Blausäure zersetzt wird.

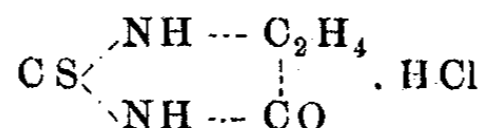
Hr. W. James „über Aethylenchlorsulfocyanid und β -Chloräthylsulfonsäure“ (S. 351) hat durch Einwirkung von Rhodankalium auf Aethylenchlorbromid das Aethylenchlorsulfocyanid, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SCN$, dargestellt, welches eine bei $202-203^{\circ}$ siedende Flüssigkeit ist, dem Senföl einigermaassen ähnlich riecht und bei -20° noch nicht erstarrt. Oberhalb 210° zersetzt es sich. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Chloräthylsulfonsäure, $CH_2Cl \cdot CH_2SO_3H$, oxydirt, deren Bariumsalz mit $2H_2O$ in glänzenden Nadelsternen krystallisirt und deren Silbersalz beim Erhitzen mit Ammoniak auf $110-120^{\circ}$ zu Taurin zersetzt wird.

Hr. W. F. Gintl veröffentlicht (S. 356) eine „chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnenquelle zu Marienbad in Böhmen“.

Hr. S. E. Simon „über die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen“ (S. 371) hat durch Auflösen dieser zwei Chloride in absoluten Alkoholen die Verbindungen derselben mit Krystallalkohol dargestellt. Die Verbindung des Chlorlithiums mit Aethylalkohol ist $\text{LiCl} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, und bildet farblose, fettglänzende, prismatische Krystallaggregate, die mit Methylalkohol ist $\text{LiCl} + 3\text{CH}_4\text{O}$ und ist sehr leicht schmelzbar und äusserst zerfliesslich. Die Verbindung des Chlormagnesiums mit Aethylalkohol ist $\text{MgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und bildet fettglänzende, schnell zerfliessende Krystalle, die mit Methylalkohol $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_4\text{O}$ bildet fettglänzende, sehr zerfliessliche Blätter.

Hr. E. Drechsel „elektrolytische Versuche“ (S. 378) giebt in einer vorläufigen Mittheilung die Resultate einer begonnenen Versuchsreihe über die Zersetzung von Substanzen durch den galvanischen Strom bei schnell wechselnder Stromrichtung mittels eines selbstthätigen Commutators. Bei der Zersetzung von käuflichem Ammoniumcarbonat und bei Anwendung von Platinelektroden findet bei raschem Gange des Commutators kaum eine Temperaturerhöhung statt und nach dem Verdampfen der Lösung krystallisirt ein Salz einer Platinbase mit 64.7 pCt. Platin. Bei langsamem Gange des Commutators steigt die Temperatur der Lösung während der Zersetzung, und wenn die Flüssigkeit von aussen abgekühlt wird, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag eines Platinsalzes mit 38.6 pCt. Platin aus. Ebenso zeigte sich, als eine mit Natriumphosphat versetzte Traubenzuckerlösung unter Anwendung sehr grosser Platinelektroden, welche durch eine Scheibe Filtrirpapier vor gegenseitiger Berührung geschützt waren, elektrolytirt wurde, dass an den Stellen, wo das Papier aufgelegt hatte, das Platin mit einem bräunlichen durchscheinenden Ueberzuge sich bedeckt hatte, welcher sich leicht ablöste und beim Verbrennen erhebliche Mengen von Platin hinterliess.

Hr. B. Freytag „über einige Derivate der Propionsäure“ (S. 380) hat durch 5stündiges Erhitzen von Chlorpropionsäureäther mit Sulfoharnstoff auf 100° das Chlorhydrat des Lactylsulfoharnstoffs



erhalten, welches mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet und durch Wasser in Salzsäure und Lactylsulfoharnstoff zersetzt wird. Mit Propionsäureanhydrid giebt Sulfoharnstoff beim Erwärmen im Wasserbad Propionylsulfoharnstoff, $\text{CS} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

Beim Erhitzen von Chlorpropionsäureäther mit Rhodankalium auf 150—160° entsteht Rhodanpropionsäureäther,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

547. A. Bernthsen: Die Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden-Baden.

Die chemische Sektion der diesjährigen Naturforscherversammlung war recht zahlreich besucht; die Präsenzliste ergab 68 Mitglieder.

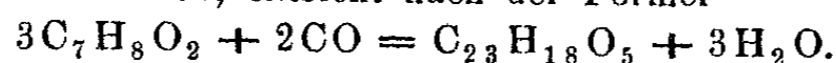
Die wissenschaftliche Thätigkeit der Sektion nahm ihren Anfang am Freitag, den 19. September, Vormittags 9 Uhr in der Aula des schönen, neuen Gymnasiums. Hr. Fresenius führte den Vorsitz, die Schriftführung hatten W. Kelbe und A. Bernthsen übernommen.

Zunächst brachte Hr. Delffs eine Mittheilung über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Salze schwerer Metalle. Nach einleitenden Bemerkungen über die zweckmässige Definition von Schwermetallen machte er auf die verschiedene Fällbarkeit von Metallsalzen durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einerseits einer stärkeren Mineralsäure, andererseits von Essigsäure aufmerksam. Ebenso wie hier eine Verschiebung der Grenze zwischen den fällbaren und nicht fällbaren Metallsalzen durch die Anwendung von Essigsäure statt Salzsäure eintritt, zeigt sich eine solche, wenn man ameisensaure Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt; nur das Zinksalz, nicht die Verbindungen von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan werden gefällt. Mangan lässt sich aus propionsaurer, buttersaurer und valeriansaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällen. Bei Fällungen durch letzteres Reagens werden niemals mehrere Metalle gleichzeitig in die entsprechenden Sulfide übergeführt, vielmehr findet die Fällung so statt, dass immer erst ein Metall vollständig abgeschieden wird, ehe die Abscheidung des anderen beginnt. Hierauf lässt sich eine sehr bequeme Methode zur Reindarstellung von Kobalt und Nickel gründen. Da Schwefelwasserstoff essigsäures Kobalt zunächst und vollständig fällt und erst dann auf Nickelacetat wirkt, so braucht man nur die Lösung der betreffenden Nitrate mit einer zur völligen Umsetzung unzureichenden Menge von Natriumacetat zu versetzen und Schwefelwasserstoff einzuleiten, um je nach dem Mengenverhältniss beider Metalle entweder kobaltfreies Nickel in Lösung, oder nickelfreies Kobalt im Niederschlag zu haben. Die erforderliche Menge essigsäuren Natrons lässt sich aus dem meist bekannten Gewichtsverhältniss zwischen Kobalt und Nickel leicht berechnen. — Je elektropositiver ein Metall sei, so führt Redner

aus, um so später werde es aus der Mischung seines Salzes mit anderen Metallsalzen gefällt, und es lasse sich daher eine „chemische Spannungsreihe“ aufstellen, welche natürlich wegen der elektromotorischen Einwirkung der Flüssigkeiten mit der „physikalischen Spannungsreihe“ nicht immer übereinstimmen könne.

In der sich anschliessenden Discussion macht Hr. Prof. von Babo auf den Zusammenhang der beschriebenen Erscheinungen mit gewissen thermischen Untersuchungen Berthelots aufmerksam.

Hr. H. Schwarz hat eine neue, sehr schön fluorescirende Verbindung, das Homofluoresceïn, aus Orcin durch Einwirkung von Chloroform und verdünntem Aetznatron erhalten. Das rothe Natronsalz löst sich in Wasser zu einer durchsichtigen rothgelben Flüssigkeit, die wie Fluoresceïn selbst in sehr starker Verdünnung brillant gelbgrün fluorescirt. Die freie Säure, aus concentrirter Essigsäure krystallisirt zu erhalten, entsteht nach der Formel



Sie ist ein Trimethylfluoresceïn. Der Vortragende beschreibt die Salze desselben, welche durch Ersetzung von 2H gebildet werden, und erwähnt die daraus durch Brom entstehenden Homohexa- und -tetrabromeosine, sowie eine Hexanitroverbindung, unter Vorzeigung der bezüglichen sehr hübschen Präparate und einiger damit gefärbten Seidenproben.

Hr. Fittica spricht sodann über ein, wie er glaubt, neues (viertes) Mononitrophenol, welches im Gegensatz zu den drei bekannten flüssig sein und gegen 190° sieden soll. Er erhält dasselbe, in Verbindung mit Phenol, indem er 25 g Phenol mit der gleichen Menge Salpetersäureäther gemischt in ein auf 50° abgekühltes Gemenge von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure einträgt und das Ganze einige Zeit bei dieser Temperatur erhält. Unter anderen Verhältnissen entsteht sie nicht. Die gebildete Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$, soll durch Rectificiren gereinigt werden können, flüssig sein und bei 193° sieden. Aus ihr entstehe das neue Nitrophenol durch Zersetzung mit Natron. Es soll mit Zinn und Salzsäure ein neues Amidophenol in anscheinend bei 150° schmelzenden Nadeln liefern, „dessen Eigenschaften indess bis jetzt noch nicht genau festgestellt werden konnten.“

Hr. J. W. Brühl bringt nunmehr eine sehr interessante Mittheilung „über die chemische Constitution organischer Körper, in Beziehung zu deren Dichte, und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen“, welche bereits inzwischen in diesen Berichten Heft 17, Seite 2135 zum Abdruck gelangt.

In der Discussion, welche diesem Vortrage folgt, wird auf eine Anfrage des Hrn. Horstmann constatirt, dass bei Substanzen mit

hohem Molekulargewicht Brühl's Methode in Folge der Fehlergrenzen unsicher werde.

Nach etwa dreiviertelstündiger Pause begann Hr. Heumann den letzten Vortrag dieser Sitzung: „Ueber Ultramarin“. Die bei der Zersetzung von Ultramarinverbindungen durch Säuren, bei Einwirkung von Kochsalzlösung auf Silberultramarin etc. beobachteten Verhältnisse verlangen, dass im Ultramarinmolekül die Atomzahl des einwerthigen Elementes durch 3 theilbar sei und dass sie das Dreifache der Atomzahl des gesammten Schwefels betrage, welcher im reinen Ultramarin als Bisulfid gebunden ist. „Unter der Voraussetzung, dass das Ultramarin als molekulare Verbindung eines Silikats mit Natriumsulfid aufzufassen sei“ (der Schwefel also nicht an Aluminium, sondern an Natrium gebunden sei, was aus der noch zu erwähnenden Reducirbarkeit des Hauyns hervorgehe), ergebe sich aus der durch Analysen ermittelten empirischen Formel $M_3 Al_2 Si_2 SO_{7.7-9.7}$ die aufgelöste Formel $Na_4 Al_4 Si_4 O_{15.4-19.4} + Na_2 S_2$. Nun besitze der krystallisirte Hauyn die analoge Formel $Na_4 Al_4 Si_4 O_{16} + Na_2 SO_4$, und in der That werde letzterer durch Glühen in Wasserstoff in ein weisses, mit dem Ritter'schen weissen Ultramarin identisches Pulver, $Na_4 Al_4 Si_4 O_{16} + Na_2 S$, übergeführt, welches sich durch schweflige Säure oder gasförmige Salzsäure blau brenne; wie letzteres liefere es dabei allerdings kein schönes Blau, könne in solches aber der Formel nach durch Zuführung des fehlenden Schwefels übergeführt werden. Letzterer entstehe in der Technik durch Einwirkung der schwefligen Säure auf das überschüssige Schwefelnatrium und könne somit in nascirendem Zustand einwirken. Durch diese Betrachtungen erscheine das Ultramarin, abgesehen von seinem fast selbstverständlichen Ueberschuss an Kieselsäure und Thonerde, als $Na_4 Al_4 Si_4 O_{16} \cdot Na_2 S_2$.

Gegen 1 Uhr wurde alsdann die erste Sectionssitzung geschlossen.

Es zersplitterte sich die Section in den folgenden Tagen in eine Reihe einzelner Fractionen, die sich erst am Montag, den 22. September, zur zweiten Sectionssitzung, da aber auch in kaum geringerer Anzahl als zuvor, wieder zusammenfanden. Hr. Volhard führte diesmal den Vorsitz.

Zunächst sprach Hr. Engler über die Bestimmung der Feuergefährlichkeit des Petroleums. Unter Verwerfung aller derjenigen Methoden, bei welchen aus dem Grad der zunehmenden Dampfspannung auf die Feuergefährlichkeit des Oels geschlossen wird, kritisirt der Vortragende die Apparate zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher ein Gemisch von Luft und entstehendem Petroleumdampf sich entzündet, und giebt an, dass letztere nach den gemachten Erfahrungen Differenzen von 10^0 unter

einander zeigen können. Da auch der neue amerikanische Petroleumprüfer von Sayboldt ungenügend ist, indem er alle Entzündungstemperaturen zu hoch angiebt, und auch V. Meyer's Apparat nur bei sorgfältigstem Arbeiten zufriedenstellende Resultate liefert, so hat Redner in Gemeinschaft mit Hrn. Haass zwei neue Apparate construirt, welche er der Versammlung vorzeigt. Eine mit Petroleum bis zu einer Marke gefüllte, mit besonders construirtem Deckel versehene Röhre wird in ein grösseres Glasgefäss gehangen und das Ganze auf dem Wasserbad langsam so lange erwärmt, bis ein über der Flüssigkeit zwischen Platinspitzen überspringender Funke die Explosion des Dampfs bewirkt. Diese Apparate geben den Entflammungspunkt des Petroleums um 8 resp. $8\frac{1}{2}^{\circ}$ niedriger als der Sayboldt'sche an, ein sehr bemerkenswerthes Resultat. Nach zahlreichen Bestimmungen geben die meisten Petroleumsorten des Handels schon bei $20-25^{\circ}$ brennbare Dämpfe ab, während notorisch in den üblichen Lampen die Temperatur des Petroleums 28° überschreitet.

Der folgende Vortrag bezog sich wiederum auf die Praxis: Herr G. Westphal zeigte einige neue von ihm construirte Waagen vor.

Es sprach alsdann Hr. R. Benedikt über Bromoxylbenzole. Die vorgetragenen interessanten Thatsachen finden sich im Maiheft der Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissenschaften, Bd. LXXIX, II. Abtheilung mitgetheilt. (Vgl. auch diese Berichte XII, 1005.)

Es folgt Hr. Poehl aus Petersburg mit einem Vortrag über das Pilocarpin. Dasselbe bleibt auch nach zweitägigem Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser unverändert. Dagegen enthält nach dem Erhitzen des Alkaloids mit Aetznatron das Destillat einen wahrscheinlich mit Coniin identischen Körper. — Das spezifische Drehungsvermögen wird durch die Gegenwart inactiver Moleküle vermehrt, nach der Formel

$$[\alpha]_D = A + \frac{B_q}{C + q}$$

Redner glaubt auf Grund seiner bisherigen Beobachtungen, dass das Brechungsvermögen mit dem Rotationsvermögen in gewissem Zusammenhang stehe. — Der Vortrag enthält ferner Notizen über die Auffindung des Pilocarpins neben anderen Giften, über die Farbenreaction desselben mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und das zugehörige Absorptionsspectrum, endlich über dessen quantitative Bestimmung durch Phosphormolybdänsäure bei Gegenwart freier Salzsäure.

Hr. Schröder erinnert an die Uebereinstimmung der Sauerstoffstere (5, 4) mit der Chlor-, Brom- und Jodstere und glaubt, dieselbe deute darauf hin, dass die Halogene sauerstoffhaltige Körper seien.

Hr. von Babo beschreibt einen neuen Apparat zur Bestimmung der Gasdichte sehr kleiner Gasmengen, welcher auf

dem Bunsen'schen Princip — Messung der Ausflussgeschwindigkeit des Gases — beruht. Nähere Mittheilung in den Berichten der Freiburger naturwissenschaftlichen Gesellschaft steht bevor.

Hr. Frank zeigt unter dem Titel „Ueber Herstellung von Brom in fester Form“, dass Brom von Kieselguhr sehr stark aufgesogen und dadurch sowohl zur Versendung als auch zu manchen chemischen Reaktionen besser geeignet werde.

Die Reihe der angemeldeten Vorträge war damit erschöpft. Es sprach noch Hr. Volhard über die Einwirkung des Jods auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart salpetriger Säure, und über die nicht genügende Zuverlässigkeit des Ferroammoniumsulfats gegenüber Kaliumpermanganat. Diese Mittheilungen finden sich in Liebig's Annalen 198, 334 und 327. — Zum Schluss zeigt Hr. Brühl eine neue, von H. Geissler's Nachfolger in Bonn angefertigte Spectralröhre vor.

Die dritte und letzte Sectionssitzung, welcher Hr. v. Babo präsidirte, fand am folgenden Tag, Dienstag, den 23. September statt. Fast schien ihr Zustandekommen gestern zweifelhaft, da nur eine Mittheilung angemeldet wurde und letztere leicht noch gestern hätte erfolgen können. Aber man hatte bei der Ansetzung einer dritten Sitzung sich nicht getäuscht: die Zahl der in dieser vorgetragenen Mittheilungen stieg auf 11, war also sogar höher als an den Tagen zuvor. Der traditionelle Fleiss der chemischen Section bewährte sich wiederum.

Hr. O. Doebner berichtet über die Einwirkung des Benzoylchlorids und des Benzotrichlorids auf Phenole. Die des letzteren ist den Lesern dieser Berichte bereits bekannt (cf. diese Berichte XII, 1462); Benzoylchlorid tritt mit Phenolen nur bei Gegenwart von Chlormetallen in Reaction unter Bildung gut krystallisirender Oxyketone; eine bestimmte Abhängigkeit der Anzahl der in den Kern eintretenden Benzoylgruppen von jener der Hydroxylgruppen liess sich nicht feststellen.

Hr. Skalweit demonstirt eine sehr nützliche mechanische Vorrichtung an Mikroskopen (Firma Schmidt & Haensch, Berlin), durch welche ein methodisches Absuchen eines Präparats ermöglicht wird, so dass kein Feld übergangen wird.

Hr. Engler bespricht die Löslichkeit der Metalle in Petroleum. In Bestätigung einer Angabe von Stevenson Macadam über die Löslichkeit des Bleis in Petroleum hat der Vortragende constatirt, dass Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium und Natrium sich zwar nicht in mit Kali behandeltem und im Wasserstoff- und Kohlensäurestrom destillirten, wohl aber in der Luft ausgesetztem Petroleum lösen. Diese Lösung beruht darauf, dass sich aus Petroleum, besonders aus dessen höher siedenden Bestandtheilen durch Ein-

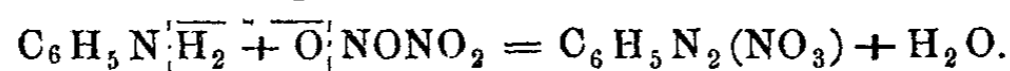
wirkung der Luft resp. des Sauerstoffs beträchtliche Mengen saurer Verbindungen bilden. Oft findet sich nach dem Durchleiten von Luft durch über Metall befindliches Petroleum neben gelöstem Metall noch eine beträchtliche Menge ungelösten Metalloxyds, ähnlich wie sich Blei nach Schiel's Beobachtung unter Terpentinöl in Oxyd und Superoxyd verwandelt. Redner wendet sich gegen die übliche Erklärung dieser Oxydationserscheinungen durch die Wirkung ozonisirten Sauerstoffs und stellt weitere Mittheilungen in Aussicht. Er glaubt entgegen Hrn. Böttcher und Hrn. Babo nicht an die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine weitere Mittheilung des Hrn. Engler behandelt die interessante Thatsache, dass im pensylvanischen Petroleum ungefähr 0.2 pCt. Cumol enthalten sind, was bei der Einfuhr der letzten Jahre ein jährliches Quantum von etwa 1 400 000 kg in Deutschland importirten Cumols ergibt. Der Petroleumäther enthält mindestens ebenso viel Cumol. Die Bestimmung dieses Kohlenwasserstoffs erfolgte als Tribromcumol, von welchem ein Präparat in 1—2 Zoll langen Nadeln vorgezeigt wurde.

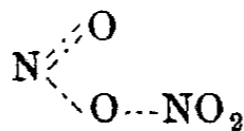
Ueber Mangansuperoxyd, dessen chemische Natur und über die bekannte Bleisuperoxyd-Salpetersäure-Reaction des Mangans macht Hr. Volhard eine Reihe von seitens der Versammlung mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Mittheilungen, auf welche Ihr Berichterstatter leider nicht eingehen darf, da sie mittlerweile durch ihre Veröffentlichung in Liebig's Annalen 198, 354 ff. dem grösseren Publikum bereits bekannt geworden sind. Eine gleiche Zurückhaltung muss er sich hinsichtlich eines anderen Vortrags von Hrn. Volhard: „Ueber die Darstellung des reinen Quecksilberoxyds und dessen Anwendung in der Analyse“ auferlegen (vgl. daselbst 198, 331 ff.). Hr. Schröder findet in den Volumverhältnissen der Manganoxyde Anhaltspunkte zur Unterstützung der vom Vorredner über das Superoxyd ausgesprochenen Ansicht, letzteres sei keine eigenthümliche Oxydationsstufe des Mangans, sondern ein Manganat oder Permanganat des Manganoxyduls.

Hr. Böttger machte einige gelegentlichen, dankenswerthen Bemerkungen, von welchen hervorzuheben ist, dass Ozon sich leicht darstellen lässt, wenn man Phosphor zur Hälfte statt mit Wasser mit einer Lösung von Kaliumbichromat übergiesst, ferner, dass die Rothfärbung chemisch reinen geschmolzenen Kaliumchlorats durch Spuren von Manganverbindungen eine höchst empfindliche Reaction auf Mangan abgibt. Die bei der Darstellung von Wasserstoff durch Natrium häufig vorkommenden Explosionen sucht er durch die Annahme von sich zuerst bildendem Natriumsuperoxyd zu erklären, dessen freier Sauerstoff zum Auftreten von Knallgas Anlass gebe.

Es erfolgen nunmehr einige Bemerkungen von Hrn. Witt über die Constitution der sogenannten Salpetrigsäuredämpfe und über die Darstellung derselben. Im Gegensatz zu Lunge's Angaben kommt er zu dem Schluss, dass gasförmiges N_2O_3 nicht existire, vielmehr im Moment des Freiwerdens in äquivalente Mengen Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfalle. Analysen können daher nicht entscheiden. Wenn Lunge aus der Unlöslichkeit von NO und Schwefelsäure auf die Abwesenheit des ersteren in den nitrosen Dämpfen schliesst, so ist darauf hinzuweisen, dass salpetersäurehaltige Schwefelsäure reines NO heftig verschluckt und zu Nitrosylschwefelsäure oxydirt; um so mehr wird das der Fall sein, wenn molekulare Mengen nascirender Salpetersäure (aus N_2O_4) und Stickoxyd in der Schwefelsäure zusammentreffen. Wird trockenes, reines N_2O_4 in eine mit Natrium getrocknete Lösung von Anilin in Benzol geleitet, so scheiden sich quantitativ weisse Krystalle reinen Diazobenzolnitrats ab, nach der Gleichung



Leitet man nun die sog. salpetrige Säure N_2O_3 Lunge's in gleicher Weise durch eine Anilinslösung in Benzol, so entweicht farbloses Stickoxyd, während N_2O_4 unter Diazobenzolnitratsbildung absorbiert wird — ein Beweis, dass man es mit einem Gemisch von 2NO und 1 N_2O_4 zu thun hat. Das Stickstofftetroxyd fasst der Vortragende auf Grund obiger Reaction als ein dem Nitrosylchlorid entsprechendes Nitrosylnitrat

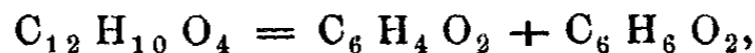


auf.

Im Anschluss an diesen Vortrag macht Hr. Wundt darauf aufmerksam, dass Stickstofftetroxyd beim Erhitzen auf 170° sich fast völlig schwarz färbt.

Hr. Nölting giebt hierauf in Hrn. Reverdin's und seinem Namen eine Mittheilung über die Constitution des Naphthalins und seiner Derivate; die Verfasser werden ihre Arbeit demnächst als Broschüre veröffentlichen.

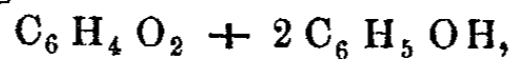
Zum Schluss spricht Hr. Hesse über die Formel des Chinhydrons. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid scheidet sich aus Chinhydron Chinon aus und der Rest des ersteren, Hydrochinon, giebt Diacetylhydrochinon. Die von Chinon und von letzterem erhaltenen Gewichtsmengen lassen nur die Formel Graebe's:



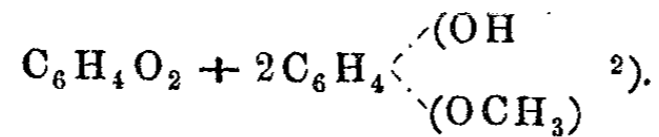
nicht jene von Wichelhaus ($C_{18}H_{14}O_6$) zu.

Während Dimethylhydrochinon sich nicht mit Chinon verbindet,

liefert Monomethylhydrochinon, wie Wichelhaus¹⁾ gezeigt hat, das Methylchinhydron, jedoch, entgegen den Angaben des Letzteren, keine Spur Chinhydron. Auch aus Phenol und Chinon bildet sich neben dem Phenochinon weder Hydrochinon noch Chinhydron. Die Bildung von Phenochinon sowohl als von Chinhydron lässt sich leicht quantitativ durch Vermischen der heissen Lösungen von Chinon mit resp. Phenol oder Hydrochinon in Petroläther verfolgen; Phenochinon formulirt der Vortragende als



Methylchinhydron als



Damit schloss die Reihe der diesjährigen Vorträge. Es sprach noch Hr. Schröder den Sectionsvorsitzenden Hrn. Fresenius, Volhard und v. Babo den Dank der Versammlung für ihre bewährte Leitung der Sitzungen aus; dann wurde die Sitzung geschlossen und man trennte sich. Diejenigen Mitglieder, welche Baden-Baden noch nicht verliessen, vereinigten sich nochmals zu den abendlichen Festvorstellungen im Theater, oder am folgenden Tage zu einem interessanten Vortrag von Hrn. Nachtigall in der dritten allgemeinen Sitzung. Von dieser Sitzung muss auch noch erwähnt werden, dass ein Vortrag des Hrn. Skalweit über die Frage, in wie weit der heutige Kampf gegen die Lebensmittelverfälschungen gerechtfertigt sei, lebhaften Beifall fand.

In der physikalischen Section³⁾ fanden am 19., 22. und 23. September unter dem Vorsitz der Herren Clausius, Knoblauch, Quincke und Werner Siemens vier Sitzungen statt, in welchen im ganzen 22 Vorträge gehalten wurden. Unter diesem berührten folgende Chemisches.

Hr. v. Wroblewsky (Strassburg) gibt einen Ueberblick über seine mittlerweile erschienene⁴⁾ Untersuchung über die Natur der Absorption der Gase.

Hr. v. Zahn (Leipzig) hat den Volta'schen Fundamentalversuch in einem möglichst vollkommenen Vacuum vorgenommen, das er in

¹⁾ Diese Berichte XII, 1500.

²⁾ Man vergleiche die seitdem erschienene Mittheilung von R. Nietzky über diesen Gegenstand (diese Berichte XII, 1979), welcher ebenfalls die Analogie des Phenols mit dem nur noch einwerthigen Phenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ hervorhebt und in Uebereinstimmung mit O. Hesse dem Phenochinon die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (nicht $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$), gestützt auf quantitative Versuche, giebt, während er gegenüber H. Wichelhaus für Chinhydron die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ aufrecht erhält.

³⁾ Die nachfolgenden Notizen verdankt Ihr Referent der Freundlichkeit des Hrn. Less, Heidelberg.

⁴⁾ Vgl. Poggendorff, Beiblätter I. p. 10, 1877.

einem vollständig aus Glas geblasenen Apparat sich hergestellt hatte. Der Versuch, bei welchem wohl mehr als bei allen früheren Wiederholungen des Volta'schen Fundamentalversuches der Einfluss der Feuchtigkeit oder der an den Metallplatten haftenden Gasschichten ausgeschlossen war, fiel zu Gunsten der Elektrizitätserregung durch Metallcontact aus.

Hr. Clausius (Bonn) recapitulirt zu Beginn seines Vortrages über das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck und Temperatur die Erweiterung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes durch Van der Waals¹⁾, der nämlich in Rechnung gezogen hat, dass die Gase nicht als aus bewegten Punkten, sondern aus ausgedehnten Molekülen bestehend aufzufassen sind, dass daher einerseits zu dem durch die Zahl der Stösse gegen die Gefässwände gegebenen äusseren Druck der von den einzelnen Molekülen auf einander ausgeübte Molekulardruck hinzugefügt, andererseits das Volumen der Moleküle von dem Gesamtvolumen abgezogen werden muss. Da das Van der Waals'sche Gesetz mit den neueren Andrews'schen Versuchen über das Verhalten der Kohlensäure nicht vollständig in Uebereinstimmung ist, so hat Clausius aus allen älteren und neueren Versuchen von Andrews²⁾ eine neue Formel für die Beziehung von Druck, Volumen und Temperatur bei der Kohlensäure hergeleitet, welche die Thatsachen mit grosser Genauigkeit wiedergibt. Dieses neue Gesetz (das nicht gut ohne eine genauere Erklärung der darin vorkommenden Constanten mitgetheilt werden kann) ist zwar nicht ganz so kurz als das von Van der Waals aufgestellte, muss aber im Hinblick auf seinem grossen Gültigkeitsbereich gleichwohl als hinreichend einfach betrachtet werden. Auch würde es sich durch den Fortfall eines von 1 nur wenig verschiedenen Factors noch mehr vereinfachen lassen, wenn man annehmen könnte, dass die älteren und die neueren Versuche von Andrews nicht mit ganz gleich reiner Kohlensäure angestellt worden sind.

Hr. Werner Siemens (Berlin) spricht über die Herstellung starker galvanischer Ströme durch die dynamoelektrischen Maschinen (von Pacinotti, Gramme, v. Hefner-Alteneck) und ihre Anwendung zur elektrischen Kraftübertragung, und macht auf die Verwendung der analytischen und synthetischen Kraft solcher Ströme für chemische Zwecke aufmerksam.

Hr. Sohncke (Karlsruhe) hat in neuen Verwitterungsversuchen mit rhomboëdrischen Krystallen gefunden, dass dieselben wie die der übrigen nicht regulären Krystallsysteme ein Verwitterungsellipsoid

¹⁾ Vgl. Poggendorff, Beiblätter I, p. 10. 1877.

²⁾ Vgl. Pogg. Beiblätter I, 1877, S. 21.

besitzen, während früher von Pape¹⁾ bei den rhomboëdrischen Krystallen eine nach allen Richtungen symmetrische Verwitterung beobachtet worden war.

In der mineralogischen Sektion gab Hr. Schröder eine Auseinandersetzung über die von ihm beobachteten Volumgesetzmässigkeiten. Sonst scheint — nach den im Tagblatt angekündigten Vorträgen — in der mineralogischen Sektion Nichts von hervorragend chemischem Interesse vorgekommen zu sein. Die Theilnahme an derselben soll überhaupt eine geringere gewesen sein, da unmittelbar nach Schluss der Naturforscherversammlung die Geologenversammlung in Baden stattfand, und viele Mineralogen u. s. w. daher erst nach Schluss der Sektionssitzungen in dieser Stadt eintrafen.

Die nächste Naturforscherversammlung findet auf Antrag des Hrn. C. Scheibler am 18./25. September 1880 in Danzig statt.

548. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

James Mactear in Glasgow, Apparat zur Erzeugung von schwefliger Säure. (Engl. P. 3901 v. 19. Sept. 1878.) In diesem Pyritofen wird das Material in Pulverform verbrannt. Derselbe besteht aus zwei oder mehreren übereinander liegenden Abtheilungen, die zu verschiedenen Zeiten beschickt werden, damit die Temperatur im ganzen Ofen gleichmässig bleibe. Der Boden jeder Abtheilung ist in verschiedenen Niveaus construirt, welche schraubenförmig in einander übergehen; oder die ganze Abtheilung ist von der Beschickungsthür nach der Entleerungsöffnung hin gleichmässig geneigt. In der Mitte des Ofens befindet sich ein Pfeiler, von dem eine Wand nach der Aussenseite führt, wodurch die höhere Seite, auf der das Material eingebracht wird, von der niedrigeren Ausleerungsseite getrennt ist. Thüren sind noch angebracht, durch welche mit geeigneten Werkzeugen das Material stufenweise hinabgeschoben wird. Die ausgebrannten Pyrite fallen durch eine Oeffnung im niedrigsten Theile eines jeden Compartiments in einen Behälter. Die schweflige Säure wird gezwungen über das frisch eingeführte Material zu streichen und gelangt in der Nähe der hochliegenden Chargirthür in den Abführungscanal. Die Abtheilungen sind sehr flach und der Neigungswinkel der Böden ist sehr stumpf.

Will. Wallace in London. Fabrikation von Ammoniumsulfat. (Engl. P. 3694 v. 19. Sept. 1878.) Die beschriebene zweck-

¹⁾ Pogg. Ann. 124, 329; 125, 513.

mässige Fabriksanlage ist ohne Illustration nicht zu beschreiben. Es sei nur bemerkt, dass die Ammoniakflüssigkeit in einen Thurm gepumpt wird, wo sie beim Hinuntersickern Hochdruckdampf begegnet, der die flüchtigen Gase entfernt und in die Sättigungsgefässe leitet. Die Flüssigkeit gelangt dann in den Dampfkessel und wird von da aus in Gefässe getrieben, wo dieselbe, mit Kalk zusammengebracht, das gebundene Ammoniak abgibt, welches ebenfalls in den erwähnten Thurm geleitet wird. Der in den Saturationsgefässen frei werdende Schwefelwasserstoff wird auf Schwefelsäure verarbeitet.

Ludwig Mond in Northwich. Behandlung von Salzlösung zum Zweck der Fabrikation von Soda und Kochsalz. (Engl. P. 3999 v. 11. Sept. 1878.) Es ist dies die Verbesserung eines früheren Patentes (Engl. P. 4179 v. 4. Dec. 1874, siehe diese Berichte VIII, 691), nach welchem die Salzlösung in dem Ammoniakverfahren durch Zusatz von Sodaasche und Kalk gereinigt wird. Die Verbesserung besteht darin, dass die Lösung durch abgängige Wärme auf 50° erwärmt wird.

Holbrook Gaskell in Widnes. Neuerungen in der Alkalifabrikation. (Engl. P. 8783 v. 25. Sept. 1878.) Um die Bildung von Cyaniden zu vermeiden oder zu vermindern, unterwirft Erfinder die Rohschmelze im Drehofen während der Schmelzzeit der Einwirkung eines Stromes von Dampf und Luft.

George Glover in the Carville Chemical Works, Wallsend, Northumberland. Verfahren um bei der Darstellung von Rohsoda die schädlichen Verbindungen, Cyanide, Sulfide und Hyposulfide zu zerstören und zu entfernen. (Engl. P. No. 3973, September 1878.) Der Erfinder setzt der Rohsodalauge Manganoxyd, natürliche oder künstliche, namentlich auch den Weldon'schen Manganschlamm, zu, so dass sich Natriummanganat bildet, wenn die „blacksalts“ in den Carbonisirofen kommen. Dadurch werden die Cyan- und Schwefelverbindungen oxydirt. Eine Menge Mangansalz oder -oxyd, welche etwa 100 g Braunstein von 60—70 pCt. Gehalt äquivalent ist, soll in der Regel für 1 Tonne Soda ausreichend sein. Ist die Menge der Verunreinigungen in den Laugenrückständen unbekannt, so ist, um einen Anhalt für die richtige Menge der zuzusetzenden Manganverbindung zu gewinnen, so viel davon anzuwenden, dass das Produkt im Carbonisirofen eine blaugrünliche Färbung annimmt. Die auf diese Weise aus dem „blacksalt“ gewonnene Soda soll die Reinheit der raffinierten haben.

R. Lavender und Jos. Richards in Pontypool. Verwerthung der Schwefelsäure, mit der Eisenplatten vor dem Verzinnen behandelt worden sind. (Engl. P. No. 3182 v. 12. August 1878.) Die Flüssigkeit wird destillirt, und der Rückstand wird der trocknen

Destillation unterworfen, wobei Salpeter und Schwefelsäure in den Retorten sich befinden. Das Gasgemisch wird in Bleikammern geleitet.

Faure und Kessler in Paris. Apparat zur Concentration von Schwefelsäure. (D. P. No. 6972 v. 26. Januar 1879.) Es wird durch Zeichnung und Beschreibung der schon seit etwa 5 Jahren in den Schwefelsäurefabriken benutzte Apparat, der bereits landesrechtlich patentirt war, erläutert.

Sächsischer Blaufarbenwerksverein, Schneeberger Ultramarinfabrik, Schindler's Werk bei Bockau. Verrichtung zur Unschädlichmachung verdünnter saurer Gase und Dämpfe. (D. P. No. 7174 v. 20. October 1878.) Die Gase werden mit Hilfe eines Ventilators durch grosse Kammerräume gesaugt, in welcher sie mit einer ausgedehnten Schicht von Wasser berieselter Kalksteinstückchen in Berührung kommen.

C. Hilt in Kohlscheid. Verfahren zur Bereitung von Steinkohlenbriquettes unter Verwendung von Papiermasse als Bindemittel. (D. P. No. 7590 v. 1. Januar 1879.) Als Papiermasse wird besonders die Holzcellulose empfohlen. Die Cellulose wird in einem Rührwerk unter Zusatz von 10 Th. heissem Wasser auf 1 Th. Trockensubstanz zu einem Brei angerührt, dem noch ein Bindemittel (als welches Leimlösung, Kalkmilch, Wasserglas, Steinkohlenpech angegeben werden) zugesetzt wird. Diese Masse wird im Verhältniss von 1:10 mit Kohle in einem Carr'schen Desintegrator oder einer ähnlichen Maschine innig gemischt. Dann kommt die Mischung in ein horizontales Knetfass, welches durch Dampf und heisse Luft von aussen geheizt wird. Dampf oder heisse Luft wird auch in die Masse gepresst, je nachdem diese Masse zu wenig oder zu viel Feuchtigkeit enthält, da für das jetzt folgende Pressen ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Masse (zwischen 6 und 10 pCt. förderlich ist. Um die aus der Pressmaschine kommenden Briquettes vor der Einwirkung der Feuchtigkeit zu schützen, werden sie zweckmässig in Wasserglas oder eine Lösung von Harz in Benzin getaucht.

Die Zweckmässigkeit der Verwendung von Papiermasse, einem selbst brennbaren Bindemittel, leuchtet ein, und das Verfahren dürfte für die Briquettefabrikation von Wichtigkeit sein.

William White in London. Filtrirmaterial. (Engl. P. No. 3746, v. 21. September 1878.) Der Erfinder wendet ein billiges Eisenoxyd, Ocker, Pyritabbrände oder dergl., an, welches mit einer zur Reduction genügenden Menge Kohle und so viel Thon innig gemischt wird, dass die Masse sich in beliebige Formen bringen lässt. Alsdann wird dieselbe gebrannt. Als Verhältniss werden angegeben: 5 Gewth. rothes Eisenoxyd, 2 Kohlenpulver und 2 Thon.

Arch. Henry Plantagenet Stuart Wortly in London. Herstellung von Elektroden für elektrisches Licht. (Engl. P. No. 3656, v. 17. September 1878.) Der Erfinder will die glühenden Kohlen spitzen vor zu schneller Abnutzung durch eine dünne Schicht eines feuerbeständigen Materials schützen und bewirkt dies auf zweierlei Weise. Einmal versieht er die Kohlen spitzen mit einer aus Asbest gewebten Kappe. Oder er mischt bei Herstellung der Elektroden der Kohle ein Magnesiumsilicat (Asbest oder Steatit) zu. Es brennt dann anfangs ein wenig Kohle ab, die dann gebildete Schicht des feuerbeständigen Stoffes schützt aber vor weiterer Abnutzung. Da die Schicht unter Umständen ganz isolirend wirken kann, so stehen die Kohlenstäbe etwas schräg zu einander, damit sie, wenn der Regulator dieselben nähert, etwas an aneinander reiben können. Die Zusammensetzung der Kohlenstäbe ist angegeben zu 100 Theilen Gasretortenkohle, 2 Th. Graphit und 1 Th. Asbest, bzw. $1\frac{1}{2}$ Th. Steatit.

Wilh. Grüne in Berlin. Verfahren auf Glas und Porcellan eingezätzte Zeichnungen und Schriftzüge erhaben und mattirt hervortreten zu lassen. (D. P. No. 6676, v. 19. November 1878.) Das Glas wird mit Flusssäure geätzt, die Zeichnung wird aber nicht mit einer Deckmasse angerührt, welche der Flusssäure vollkommen Widerstand leistet, sondern mit einer solchen, die mehr oder weniger durchlässig ist. Dazu dienen Lacke, Oelfirnisse, fette Druckfarben u. dgl. mit Ausnahme der Lösungen von Asphalt, Guttapercha und Kautschuk. Um den Widerstand gegen die Säure zu verlängern, werden die Lacke etc. mit feinem Pulver von Copal oder einem Metall überstäubt. Nach dem Behandeln mit Flusssäure hat man dann eine erhabene matte Zeichnung, während die eingezätzten Vertiefungen blank sind. Man kann allerlei Druckverfahren anwenden und das Glas etc. schnell und leicht stempeln.

Jos. Heckmann in Loughton. Behandlung von Papier und Pergament. (Engl. P. No. 3130, v. 8. August 1878). Zu der Masse, mit der das Papier schliesslich geleimt wird, wird ein wenig Berlinerblau und Schwefelammonium gefügt. Will man dann auf dem fertigen Papier Geschriebenes ausradiren, so soll jeder dahin gehende Versuch eine deutliche Färbung hervorrufen.

João Anast. Rosa in Paris. Mittel um Leder wasserdicht zu machen. (Engl. P. No. 3883, v. 3. October 1878.) Auflösung von Colophonium oder einem anderen Harz in Terpentin, Petroleumäther u. dgl. (vgl. das Engl. P. No. 2046, v. 22. Mai 1878 von Seymour, d. Ber. XII, 1028).

James Hart in Stratford. Klebekitt. (Engl. P. No. 3798, v. 26. September. Die Masse besteht aus Leim, Bleiweiss, Oel, Alaun und Borax.

Adolf Schlieper in Veysaux, Schweiz. Nahrungsmittel. (Engl. P. No. 3102, v. 6. August 1878.) 123 kg Weizenmehl, 13 kg Bienenmehl, 6 kg Hafermehl, 1 kg Kochsalz, 0.160 kg Soda und 0.240 kg Calciumphosphat werden in passenden Stücken gebacken, so dass das Stärkemehl in lösliches Dextrin umgewandelt wird. Die Kuchen wurden dann gemahlen und mit 12 kg geröstetem Maismehl gemischt. Dies Mittel soll genau in richtigem Verhältniss die Stoffe enthalten, welche dem täglichen Bedarf des menschlichen Körpers entsprechen.

Joseph Wilson in Penrith. Mittel um Parasiten auf Thieren und Pflanzen zu zerstören. (Engl. P. No. 5090, v. 12. Dec. 1878.) Der Erfinder schmilzt 50 Th. Talg oder ein anderes billigeres Fett und 25 Harz, fügt 50 Th. Rohsoda und 25 Th. Borax hinzu, kocht mit Wasser, setzt 75 Th. Carbolsäure und 30 Th. Schwefelcalciumlösung und schliesslich 80 Th. Tabakextract zu. Dabei bildet sich nach Ansicht des Erfinders ein „sulfoglycerolcarbolsaures Nicotin“(1).

Um die Zerstörung von Schiffsböden und andern unter Wasser befindlichen Gegenständen zu verhindern, stellt James Ballantyne Hannay in Glasgow folgendes Mittel zusammen: 60 Th. Alkohol, 9 Th. Schellack, 4 Th. Harz, 3 Th. Gallipot, 2 Th. weiches Gallipot, 4 Th. arsenigsaures Kupfer, 3 Th. arsenigsaures Quecksilber, 9 Th. chromsaures Quecksilber, 6 Th. Farbstoff. (Engl. P. No. 5088, v. 12. Dec. 1878.)

Gust. Bernheim in Brüssel und James Croston in Manchester. Feuerlösch- und -schutzmittel und Apparat dazu. (Engl. P. No. 4925, v. 3. Dec. 1878.) Dasselbe besteht aus 700 Th. Chlorcalcium, 20 Th. conc. Barytlösung, 20 Th. conc. Kaliumbicarbonatlösung, 10 Th. conc. Lösung von wolframsaurem Natrium, 50 Th. Salmiak, 25 Th. Magnesiumsulfat 175 Th. Wasser; bietet also nichts Neues dar. Der Apparat ist eine Druckpumpe.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 24. November 1879.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest darauf das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Ewald Herzog, in Düsseldorf;
Siegfried Marcus, Fabrikant wissenschaftlicher Apparate,
Wien;

Geiza Lucich, Professor in Pressburg;

Karl Schlagenhauer, in Wien;

Dr. P. Fritsche, Braunschweig, Polytechnicum;

Dr. Vitus Bruinsma, in Beenwarden;

Dr. O. J. Risselada, in Almelo;

Moritz Levy,

Ludwig Lindemann, } Kgl. techn. Hochschule, in Berlin;

Louis Friedländer, Chem. Univ.-Laborat., in Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

John Lethem, stud. chem., Marburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhauf);

R. Triebel, Berlin, Technol. Institut (durch F. Krüger und M. Salzmann);

Justus Wolff, Manchester (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Georg Meyer, Kiel, Chem. Institut (durch L. Rügheimer und A. Ladenburg);

J. Sternberg,
G. Sinner,
Willy Wolff,
J. Streiff,
Ch. Ris, } Genf, Univ.-Laborat. (durch C. Graebe und P. Tönnies);

Dr. Herm. Bleibtreu, Elzdorf bei Düren (durch L. Claisen und R. Anschütz);

Th. Lynton Briggs, London (durch P. Tönnies und P. Radenhausen);

H. Zimmermann, Göttingen, Hainholzweg 4 (durch P. Jannasch und H. Hübner);

Dr. M. Arendt, Berlin, Königgrätzerstr. 45 (durch F. Tiemann und E. Baumann);

Jul. Dehnst, Manchester (durch C. Liebermann und O. Hörmann);

George Stallard, London E. C. (durch A. S. Napier und A. Orth);

A. Sheridan Lea, Cambridge (durch J. Moser und H. Michaelis).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Kayser, Adolpb Friedrich. Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_3H_6O_3$ aus dem Trimethylenglycol und aus Aethylencyanhydrin. Inaug.-Diss. München 1875. (V.)

Wiadomości Farmaceutyczne, 1879. No. 9.

Polytechnisches Notizblatt. 1879. No. 21 u. 22.

American Chemical Journal. Vol. I. No. 4.

Boutlerow, A. Condensation des Hydrocarbures de la série éthylique. 3. Sur l'isotributylène. Sep.-Abdr. Pétersbourg 1879. (V.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 23. November 1879.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, A. Franck, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann.

1) Da der gegenwärtige Sitzungs-Saal nur noch wenige Jahre, spätestens bis zur Uebersiedelung der Bau-Akademie nach Charlottenburg, der Gesellschaft zur Verfügung steht, wird die Beschaffung eines definitiven Sitzungs-Saales für die Gesellschaft von Neuem erörtert. Es wird eine aus den Herren A. W. Hofmann, C. Liebermann,

C. A. Martius und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche dieser Frage näher treten soll.

2) Der Schriftführer verliest zwei von den Vice-Präsidenten Herren R. Fittig und Lothar Meyer eingesandte, auf die Erhöhung der Mitglieder-Beiträge bezügliche Schreiben, in welchen die Verfasser unter Modification ihrer früheren Meinungsäusserungen über diesen Gegenstand der im Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung mitgetheilten Ansicht des Herrn W. Lossen beitreten und dieselbe in Gemeinschaft mit letzterem in dem folgenden Vorschlage zur Geltung bringen:

„In Erwägung, dass eine strengere Sichtung der auf Kosten der Deutschen chemischen Gesellschaft zu veröffentlichenden Mittheilungen mehr im Interesse der Wissenschaft liegt, als eine Vermehrung der Mittheilungen, werden die Unterzeichneten gegen die beantragte Erhöhung der Beiträge stimmen und fordern gleichdenkende Mitglieder auf, das Nämliche zu thun.“

3) Um den vorstehenden Vorschlag frühzeitig zur Kenntniss der auswärtigen Mitglieder zu bringen, soll das Heft der Berichte, in welchem dieses Protocoll abgedruckt wird, bereits am 9. December versandt werden.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

549. C. Binz und H. Schulz: Die chemische Ursache der Giftigkeit des Arseniks.

(Eingegangen am 8. November.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es scheint, dass Liebig bisher der einzige Autor gewesen ist, welcher eine Theorie der Arsengiftwirkung aufgestellt hat. Sie findet sich in den ersten Auflagen seines Werkes¹⁾ über die Anwendung der Chemie auf Agricultur und Physiologie und lautet im Wesentlichen so: Die arsenige Säure und der Aetzsublimat haben im höchsten Grade die Fähigkeit, mit dem Eiweiss feste Verbindungen einzugehen. Bei innerer Aufnahme verliert dadurch das Eiweiss der lebenden Gewebe das Vermögen, die zu ihrer Existenz erforderlichen

¹⁾ In der Auflage von 1843 auf S. 463 ff.

Umsetzungen zu erleiden. Dadurch wird das Leben wichtiger Theile einfach vernichtet, und der Tod des gesammten Organismus tritt ein.

Liebig hat diese Ansicht später nicht mehr aufrecht gehalten. In einzelnen chemischen Handbüchern findet sie sich noch. Sie ist schon aus dem einen Grunde hinfällig, weil eine Lösung von arseniger Säure oder einem ihrer Salze die von Liebig anfangs unterstellte feste Verbindung (Albuminat) nicht bildet, während dieses unter anderem für den Sublimat unzweifelhaft ist. Ueberhaupt ist von der arsenigen Säure den Körperbestandtheilen gegenüber keine einzige Fällungswirkung bekannt, welche stärker wäre als die etwa durch Kohlensäure veranlasste.

Dieses Nichtvorhandensein eines Arsenalbuminates wird auch dadurch dargethan, dass man ein Thier, z. B. von der äusserst empfindlichen Conjunctiva des Auges aus, durch Einträufeln einer Arseniklösung vergiften kann, ohne dass die Einfuhrstelle des Giftes mehr als eine leichte Röthung zeigt. Im Inneren des Körpers dagegen machen sich die Verwüstungen auf das deutlichste geltend. Einen Mittelpunkt derselben bildet der Magen, auch in allen Fällen dann, wenn das Gift mit keiner Spur ihn direct berührt hat. Die anatomische Untersuchung zeigte uns, dass gerade die Gewebe im Körper, welche besonders befähigt sind, den Sauerstoff des Blutes aufzunehmen und zu verarbeiten (so namentlich das Drüsenprotoplasma), die Heerde der Zerstörung darstellen.

Die neutralen Salze der Arsensäure sind ebenso giftig wie die der arsenigen Säure, nach einigen Angaben sogar noch giftiger.

Die arsenige Säure kann leicht in Arsensäure umgewandelt werden, die Arsensäure geht noch leichter wieder in jene über. Dieser letztere Prozess wird von Eiweiss überhaupt, der erstere von lebendem Eiweiss des Thieres und der Pflanze vollzogen.

Der Nachweis wurde zuerst ausserhalb des Organismus mit einzelnen Theilen desselben geführt. Hühnereiweiss und Fibrin vom Warmblüter mit Arsensäure bei Körpertemperatur digerirt, reduciren dieselbe, das Gleiche thut frisches Gehirn. Das Gewebe der Bauchspeicheldrüse, der Leber, und das unzersetzte Protoplasma von Pflanzentheilen reduciren sowohl die Arsensäure als sie arsenige Säure zu ihr oxydiren.

Erhitzt man die den Arsenik zu Arsensäure oxydirenden Gewebe vorher in siedendem Wasser, so verlieren sie ihre Fähigkeit dazu. Blut, Hämoglobin und frisches Fett besitzen weder die eine noch die andere Einwirkung.

Am lebenden Thier liess sich die Doppelwirkung ebenfalls nachweisen. Die beiden Oxydationsstufen des Arsens werden durch die Drüsen des Darmkanals, welche auch bei Vergiftungen zu den am ersten und härtesten mitgenommenen Theilen gehören, in einander

übergeführt. Was dagegen während des Lebens von Arsenik nicht oder nur spät und secundär berührt wird, ist auch nicht im Stande, besonders die eine Reaction, das Oxydiren der arsenigen Säure, ins Werk zu setzen.

Die genauere Betrachtung aller gefundenen Einzelheiten unserer Versuche führt zu dem Schluss: Die von uns für den Thierkörper zuerst nachgewiesene Umwandlung beider Säuren in einander bedingt innerhalb der sie vollziehenden lebenden Eiweissmoleküle heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen, wodurch die Gewebe bis zur völligen Zerstörung angeätzt werden.

Zwischen dem Arsen und dem Stickstoff besteht in dieser Beziehung eine genaue Parallele. Stickoxyd wirkt äusserst giftig; es wird durch Aufnahme von Sauerstoff in die heftig oxydirende Untersalpetersäure übergeführt. Sie zerstört die Gewebe, während sie unter Aufnahme von Wasser sich zum Theil wieder in Stickoxyd zurückverwandeln kann. Bei dem ganzen Vorgange ist der Stickstoff ohne directe Action. Er ist lediglich der inerte Träger und Vertheiler der gewaltsam eingreifenden activen Sauerstoffatome. Die nämliche Rolle spielt das Arsen da, wo es als Träger von activem Sauerstoff auftritt, d. h. jeden Augenblick aus arseniger Säure zu Arsensäure und wieder zu arseniger Säure wird.

Die zwischen Arsen und Stickstoff bestehenden Unterschiede sind nur graduell. Die Oxyde des Stickstoffs ätzen schon die Einfuhrstellen des Organismus an; die Oxyde des Arsens entfalten ihre Wirksamkeit erst innerhalb desselben, und nur bei längerer Einwirkung sind sie bekanntlich auch ausserhalb ätzend. Der active Sauerstoff der Stickstoffoxyde reisst sich augenblicklich los, der der Arsensäure bedarf dazu einiger Zeit; und das ist der Grund, weshalb letzterer erst innerhalb des Organismus seine zerstörenden Einflüsse vollzieht.

Dass solche Sauerstoffatome giftige Eigenschaften besitzen, geht aus den bekannten lebensfeindlichen Einwirkungen des Ozons hervor, wenn es nicht in äusserst verdünnter Menge in das Innere des Organismus gelangt. Ferner wurde es in neuerer Zeit von den chlorsauren Salzen erwiesen. Sie geben an gewisse Bestandtheile des Körpers ihre 3 Atome Sauerstoff ab, werden zu Chloriden, und wirken dabei ätzend und zerstörend auf die Zellen und das Blut.¹⁾

Eine merkwürdige Uebereinstimmung in ihrem giftigen und chemischen Verhalten zeigt sich von diesem Standpunkte aus für die übrigen Glieder der Stickstoffgruppe. Man wusste schon, dass sie im Körper bis in feinere Einzelheiten hinein die nämlichen Giftwirkungen

¹⁾ Binz, Die Reduction des chlorsauren Kalis. Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. Bd. 10, S. 153. — Marchand, Arch. f. pathol. Anat. Bd. 77, S. 455.

wie das Arsen, nur graduell verschieden, ausüben. Vom Antimon, Wismuth und Vanadium ist das leichte Uebergehen ihrer Oxydationsstufen in einander festgestellt. Es spricht keine der bekannten That- sachen gegen die Annahme einer gleichen Transformation, wie wir sie für die arsenige Säure im Körper nachgewiesen haben. Der Phosphor ferner geht, in Fett gelöst, als solcher in die Blutbahn und in die Gewebe über. Wie er ausserhalb des Körpers an der Luft ozonerzeugend wirkt, so auch innerhalb. Hier aber entsteht dadurch heftiger Zerfall des lebenden Eiweissmoleküles, der sich, genau so wie bei Aufnahme von Arsenik in geeigneten mittleren Gaben, durch bedeutende Vermehrung des Harnstoffs, durch Verschwinden des Glykogens, durch Entarten wichtiger Zellgruppen u. s. w. äussert. Alles, was Phosphor und Arsenik und, soweit untersucht, die Oxy- dationsstufen der übrigen Glieder der Stickstoffgruppe im Körper an- richten und — bei vorsichtiger Darreichung — zum Vortheil leisten, findet durch die örtlich begrenzte Erregung des Sauerstoffs seine Er- klärung.

Die Einzelheiten der Versuche und Schlüsse sind im „Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie“ (Leipzig, Juliheft 1879) Bd. XI, S. 200—230 niedergelegt.

Bonn, im October 1879.

550. Victor Meyer: Antwort auf Hrn. F. Seelheim's Kritik meiner Versuche über das Chlor.

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gestützt auf die bekannten Versuche von Troost und Haute- feuille ¹⁾ über das Verhalten des Platins zu glühendem Chlor, sowie auf eigene Beobachtungen über denselben Gegenstand, giebt Hr. F. Seelheim ²⁾ eine Kritik der Versuche von C. Meyer und mir über die Dichte des Chlors bei Glühhitze, indem er annimmt, dass in unseren Versuchen das aus dem angewandten Platinchlorür stam- mende Platin mit verdampft sei, und dass sich daher eine Mischung von 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Platingas in unserem Apparate befunden habe. Dieser Einwand ist völlig unzutreffend. In unseren Versuchen wurde das Chlor in Form von Platinchlorür, das in läng- liche Eimerchen gepfercht war, in den Apparat gebracht. Nach Be- endigung des Versuches fand sich stets in den Eimerchen ein Stab von fest zusammenhängendem Platinschwamm, welcher genau die Form des Innenraums des Eimerchens besass, und der sich häufig

¹⁾ Diese Berichte X, 1172.

²⁾ Ebendasselbst XII, 2067.

ohne Formänderung aus dem Eimerchen herausziehen liess. Trägt man, durch geeignete Anordnung des Versuches, Sorge, dass sich Eimerchen sammt Platinschwamm ohne Verlust aus dem Apparate herausnehmen lassen, so findet man, dass das Gewicht des Platinschwammes fast absolut genau das nach der angewandten Menge Platinchlorür berechnete ist. Von sublimirtem oder krystallisirtem Platin findet sich dagegen keine Spur. Von einer Verflüchtigung wägbarer Mengen Platin in unseren Versuchen kann also nicht die Rede sein. Solches war übrigens, auch ohne den eben mitgetheilten Thatbestand, a priori anzunehmen. Denn wird in unseren Versuchen das kalte, das Platinchlorür enthaltende Eimerchen in den glühenden Apparat geworfen, so entweicht, sobald die Zersetzungstemperatur des Platinchlorürs erreicht ist, alles Chlor aus dem Eimerchen in das Dichtebestimmungsgefäss und kommt nun mit dem Platinschwamm kaum mehr in Berührung. —

Hr. Seelheim hat bei seiner Kritik den Schluss unserer Abhandlung unberücksichtigt gelassen, an welchem sich die Bemerkung findet, dass das Jod in hoher Temperatur genau dieselbe Dichteänderung wie das Chlor erleidet. Nun aber haben wir das Jod selbstverständlich in Substanz und nicht in Form einer Platinverbindung angewandt, so dass hier der Einwand des Hrn. Seelheim von vorn herein wegfällt. Wenn aber Jod und Chlor in der genannten Beziehung das gleiche Verhalten zeigen, so wird Niemand bezweifeln, dass die beobachteten Erscheinungen in beiden Fällen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. —

Es seien mir bei diesem Anlasse einige Worte gestattet über Troost und Hautefeuille's merkwürdige, auch von Seelheim gemachte Beobachtung, dass gelbglühendes Platin durch Chlorgas, unter vorübergehender Bildung von Platinchlorid, spurenweise verflüchtigt wird, obwohl ja schon unter 600° Chlorplatin vollständig gespalten wird. Ich habe den Versuch von Troost und Hautefeuille sehr häufig wiederholt und u. a. auch quantitativ verfolgt und gefunden, dass bei dieser, wie bei ähnlichen, auf Massenwirkung beruhenden Reactionen die Zeit eine sehr bedeutende Rolle spielt. So fand ich, dass von einer abgewogenen Menge Platin, die bei ca. 1570° eine Stunde lang einem äusserst lebhaften, trockenen Chlorstrome ausgesetzt war, ungefähr 1 pCt. verflüchtigt wurde. Hiernach ist es vollkommen ersichtlich, wieso bei den Versuchen von C. Meyer und mir keine nachweisbare Menge von Platin verdampfen konnte. Denn wenn die verflüchtigte Menge in einer Stunde und bei starkem Gasstrom nur 1 pCt. beträgt, so ist klar, dass bei unserer Dampfdichtebestimmung, welche nur wenige Sekunden in Anspruch nimmt, (und bei welcher zudem das Chlor nicht in Form eines wegführenden Gasstroms vorhanden ist), die verflüchtigte Platinmenge höch-

stens Hundertel dieses einen Procentes betragen kann, d. h. eine weder sicht- noch wägbare Spur, da ja überhaupt nur ca. 0.07 g Platin angewandt wurden.

Zürich, November 1879.

551. Victor Meyer und H. Züblin: Ueber die Bestimmung der Dichte von Dämpfen, welche bei Glühhitze Porzellan angreifen.

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe unserer Arbeiten über Dampfdichtebestimmung bei Gelbglühhitze lernten C. Meyer und der Eine von uns mehrfach Dämpfe kennen, welche bei der Versuchstemperatur die Wände der Porzellangefäße angreifen¹⁾, und deswegen in dem von uns benutzten Apparate nicht untersucht werden konnten. Um nun auch solche Substanzen in den Bereich der Untersuchung ziehen zu können, benutzen wir ein aus Platin bestehendes Gefäß von der früher beschriebenen Gestalt. Die Anwendbarkeit des Platins für diesen Zweck schien Anfangs zweifelhaft zu sein, da ja bekanntlich dies Metall im glühenden Zustande, nach den Versuchen von Deville und Troost²⁾, für Wasserstoff und Flammengase vollkommen permeabel ist. Allein nach den Beobachtungen derselben Gelehrten ist es für andere Gase, wie Luft oder Kohlenoxyd, auch bei Glühhitze vollkommen undurchdringlich, und es war daher bei unseren Versuchen nur Sorge zu tragen, dass das glühende Platin von den Flammengasen getrennt sei. Um dies zu erreichen, verfahren wir folgendermassen: Zur Erhitzung dient der auch früher benutzte Perrot'sche Gasofen. Von diesem werden das eiserne und thönerne Stativ, welche den zu erhitzenden Tigeln und Gefässen als Unterlage dienen, entfernt, und ein aussen und innen glasiertes Berliner³⁾ Porzellanrohr von 60 cm Länge vertical in den Ofen gestellt, so dass es bis auf den Fussboden, bezw. den Windkessel des Ofens reicht, und mit seinem oberen und unteren Ende aus dem Ofen hervorragt. Beim Erhitzen wird dann das mittlere Stück der Röhre gelbglühend, während das obere und untere Ende kalt bleiben. In den Innenraum des Porzellanrohrs können dann keine Flammengase eindringen, da, wie Deville und Troost gezeigt haben, und wir oftmals bestätigen konnten, glasiertes Porzellan für Gase absolut undurchdringlich ist. — In das Porzellanrohr wird nun das aus Platin gefertigte Dampfdichtebestimmungsgefäß gebracht. Dies be-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 387.

³⁾ Die Röhren der Berliner Porzellanmanufactur sind, trotz ihres höheren Preises, allen anderen bei Weitem vorzuziehen; denn ihre vorzügliche Qualität erlaubt, ohne besondere Vorsichtsmassregeln, die gleiche Röhre immer wieder zu benutzen, was bei anderen Porzellanröhren keineswegs der Fall ist.

steht aus einem Cylinder von 225 mm Höhe und 26 mm Durchmesser, an welchen ein engeres, 400 mm langes und 7 mm weites Platinrohr angesetzt ist. Alle Löthungen sind vor dem Knallgasgebläse mit reinem Platin bewirkt, so dass der Apparat weder Gold noch irgend eine andere Substanz, ausser Platin enthält. Der gelbglühende Platinapparat ist bei dieser Anordnung nur von Luft umgeben, und ist daher, wie ein überhaupt nicht permeabler Porzellanapparat, zu verwenden. — In erster Linie mussten wir uns überzeugen, dass der so zusammengestellte Apparat wirklich absolut gasdicht sei. Obwohl dies durch die Versuche von Deville und Troost bereits bewiesen war, so haben wir uns doch noch persönlich durch den folgenden Versuch davon überzeugt: Der Platinapparat wurde auf die höchste Temperatur des Perrot'schen Ofens erhitzt und nunmehr mit Hilfe eines bis auf den Boden desselben reichenden Platinrohrs ein Strom Kohlensäure durch denselben geleitet. Das austretende Gas wurde von Kali ebenso vollständig absorbiert, wie wenn es durch den kalten Apparat geleitet wurde; es war also keine Spur von Luft in den Apparat gedrungen.¹⁾

Mit diesem Apparate können Dampfdichtbestimmungen bei höchster Gelbgluht mit der grössten Leichtigkeit ausgeführt werden. Die Operation ist sogar erheblich bequemer, als bei Anwendung von Porzellanapparaten, da das langwierige Anwärmen der Porzellangefässe (vergl. diese Berichte XII, 1114) fortfällt. Die Berliner Porzellanröhren bedürfen nur eines ca. $\frac{1}{2}$ stündigen Vorwärmens.

Die Ausführung der Dampfdichtbestimmungen geschieht im übrigen genau in der früher beschriebenen Weise. Um die Anwendbarkeit des Apparates zu beweisen, bestimmten wir die Dichte des Quecksilberdampfes bei höchster Gelbgluht im Stickgase mit folgendem Resultat:

Substanz = $S = 0.0966$; Barometer = $B = 722.5$; Zimmertemperatur = $t = 12^{\circ}5$ C; Stickgasvolumen = $V = 12.1$ cmm.

	Gefunden	Ber. für Hg
Dichte:	6.89	6.91.

Ein zweiter Versuch ergab:

$S = 0.0870$ $B = 723.5$ $t = 14^{\circ}4$ $V = 11.2$ cmm.

	Gefunden	Ber. für Hg
Dichte:	6.76	6.91.

Zürich, November 1879.

¹⁾ Eine Dissociation der Kohlensäure war nicht zu beobachten; dies steht mit dem bekannten Dissociationsversuch von Deville und Troost nicht in Widerspruch, da diese Forscher unter anderen Bedingungen arbeiteten; die von ihnen benutzte, mit Scherben gefüllte Röhre musste Erscheinungen beobachten lassen, die bei unserem Versuche sich nicht zeigten.

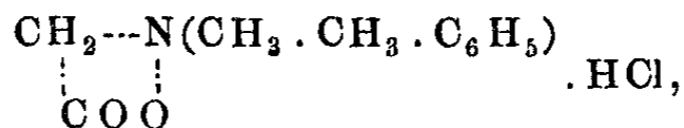
552. J. Zimmermann: Versuch zur Darstellung eines Dimethylphenylglycocolls oder Phenylbetains.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXII; eingegangen am 24. November.)

Trisubstituirte Glycocolle mit aromatischen Resten sind nicht bekannt; der Umstand, dass aus Monochloressigsäure einerseits und Trimethylamin, Triäthylamin, Trimethylphosphin, Triäthylphosphin, andererseits „Betaïne“ oder trisubstituirte Glycocolle mit Kohlenwasserstoffresten der aliphatischen Reihe dargestellt worden sind, veranlasste mich, die Einwirkung der Monochloressigsäure auf ein Dialkylphenylamin zu prüfen. Zu dem Ende wurde ein Aequivalent Monochloressigsäure mit zwei Aequivalenten Dimethylanilin, in Aether gelöst, einige Zeit digerirt, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die zwei- bis dreifache Menge Wasser hinzugefügt und gekocht; die Flüssigkeit färbte sich bald röthlich, liess aber beim Erkalten das gewünschte Glycocoll nicht auskrystallisiren, während unter analogen Bedingungen eine Abscheidung des Toluylglycocolls beobachtet worden war. Das Reactionsprodukt wurde daher eingeengt, mit Aether versetzt, wodurch ein schöner, weisser, in langen Nadeln krystallisirender Körper ausfiel, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	55.50 pCt.	55.68 pCt.
H	7.06 -	6.50 -
Cl	16.54 -	16.47 -
N	—	6.50 -
O	—	14.85 -

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{10}H_{14}O_2ClN$, welche den Körper als



d. h. als salzsaures Salz eines Phenylbetains auffassen lässt. Das Salz giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz von röthlich gelber Farbe.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf Dimethylanilin. Lässt man Monochloressigsäureäthyläther und Dimethylanilin in verschlossenen Röhren bei 100° auf einander reagiren, so findet man den Röhreninhalt nach ca. 4 Stunden von reichlichen Krystallabscheidungen durchsetzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Das krystallinische Reactionsprodukt ist entstanden, indem sich Monochloressigsäureäthyläther und Dimethylanilin in molekularen Verhältnissen mit einander vereinten:

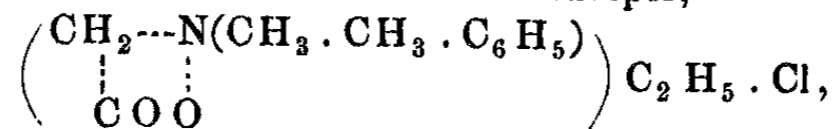


Der neue, in langen, verästelten Nadeln krystallisirende Körper zerfliesst an der Luft, weshalb es nicht räthlich erschien, eine Elementar-

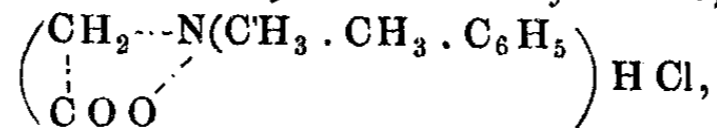
analyse desselben anzustellen, doch ergibt sich die angenommene Formel aus der Analyse des in gelben Blättchen krystallisirenden Platinsalzes:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{24}H_{36}Cl_6N_2O_4Pt$
Pt	23.88 pCt.	23.94 pCt.

Sowohl aus dem eben beschriebenen Körper,



der als Phenylbetainäthylchlorid aufgefasst werden könnte, wie aus dem anfangs erhaltenen Chlorhydrat des Phenylbetains,



liess sich durch feuchtes Silberoxyd Chlor eliminiren und ein stark basisch reagirendes Produkt isoliren, welches, nach Art der quartären Ammoniumbasen, äusserst zerfliesslich war und mit Begierde Kohlensäure anzog, ohne indessen krystallisirbare Salze zu bilden, so dass von einer weitem Untersuchung der Basis Abstand genommen werden musste.

553. J. Denzel: Ueber Halogenderivate des Aethans und Aethylens.

[Mitgetheilt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Im Anschluss an die Mittheilung von R. Anschütz¹⁾ über Tetrabromäthane seien folgende Notizen gestattet.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung über Halogensubstitutionsprodukte des Aethans²⁾ wurden noch dargestellt:

Chlorpentabromäthan, C_2ClBr_5 (aus Chlortri- und Chlor-tetrabromäthan und Brom), aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, schmilzt es bei 170° unter lebhafter Zersetzung; schon bei 130° tritt Gelbfärbung ein.

α -Dichlortetrabromäthan, $CBr_3 \cdots CBrCl_2$, neben Dichlortribromäthan aus α -Dichlordibromäthan und Brom entstehend, bildet schöne, farblose Krystalle, die bei 175° Bromdämpfe entwickeln und bei 180° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Tetrabromäthan aus β -Tribromäthan (Bromvinylbromid) und Brom, siedet bei 195 — 197° unter 300mm und bei 225 — 227° unter 732mm Druck, ohne merkliche Zersetzung.

¹⁾ Diese Berichte XII, 2073.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 180.

Pentabromäthan, C_2HBr_5 , neben der vorigen Verbindung entstehend, bildet farblose, bei 54° schmelzende Krystalle; es siedet unter 300 mm Druck bei ca. 210° , jedoch unter nicht unbeträchtlicher Zersetzung.

Hexabromäthan, C_2Br_6 , neben den beiden vorigen entstehend.

Mehrere Versuche zur Darstellung von unsymmetrischem Tribromäthan wurden angestellt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche soll in einer späteren Mittheilung folgen. Von halogenirten Aethylenen wurden noch dargestellt:

Chlortribromäthylen, C_2ClBr_3 , aus Chlortetrabromäthan, schmilzt bei 34° und siedet bei $203-205^{\circ}$ unter 734 mm Druck.

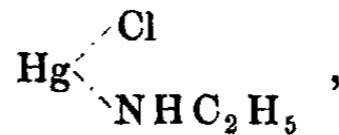
Diese Untersuchungen werden fortgesetzt, namentlich in der Richtung, durch Zersetzungen und neue Bildungsweisen dieser Körper sicherere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution namentlich auch einiger der früher beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, ferner zu dem Zwecke, die in den Angaben von Lennox und Tawildarow¹⁾ enthaltenen Widersprüche aufzuklären. In dieser Richtung sind bereits einige Beobachtungen gemacht worden, deren Mittheilung jedoch verschoben werden soll, bis die ganze Frage definitiv entschieden ist.

554. H. Köhler: Zur Kenntniss der Reactionen des Aethylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich verhält sich das Aethylamin den meisten Metallsalzen gegenüber ganz analog dem Ammoniak. Es erzeugt wie dieses Niederschläge, die sich in den meisten Fällen nicht durch ihr äusseres Ansehen, wohl aber durch ihre grössere oder geringere Löslichkeit im Fällungsmittel, in einigen Fällen auch durch ihre chemische Zusammensetzung und Constitution von jenen des Ammoniaks unterscheiden. Zu den letzteren zählt die Fällung des Quecksilberchlorids durch Aethylamin. E. Meyer²⁾ hat gefunden, dass beim Versetzen eines Ueberschusses wässriger Sublimatlösung mit wässrigem Aethylamin ein weisser Niederschlag entsteht, der indessen nicht, wie zu vermuthen war, die Zusammensetzung eines äthylirten, weissen Präcipitats,



besass. Der Niederschlag konnte nicht vollkommen ausgewaschen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 203.

²⁾ Sonnenschein, Journ. f. pr. Chemie 117, 147.

werden, da fortwährend Quecksilber in Lösung ging. Durch die Analyse wurde gefunden

$$\begin{aligned} \text{Hg} &= 75.03 \text{ pCt.} \\ \text{Cl} &= 15.21 \text{ - .} \end{aligned}$$

Ausserdem wurde in dem Präcipitat noch qualitativ Aethylamin und Sauerstoff nachgewiesen. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung des Präcipitats betrachtet Meyer die Formel $4\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HgO}$, welche verlangt

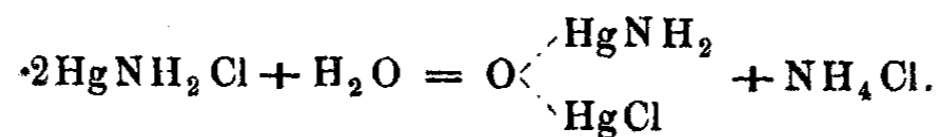
$$\begin{aligned} \text{Hg} &= 75.06 \text{ pCt.} \\ \text{Cl} &= 15.18 \text{ - .} \end{aligned}$$

Hiernach war also kein äthylirter, weisser Präcipitat gebildet worden, ein Verhalten, durch welches das Aethylamin auffällig vom Ammoniak abweichen würde. Es schien mir wünschenswerth, diesen Umstand näher aufzuklären, und da ich durch anderweitige Beschäftigung verhindert bin, die Untersuchung weiter fortzusetzen, theile ich einstweilen die dabei gewonnenen Resultate mit.

Ich verfuhr genau nach der Angabe von E. Meyer und erhielt wie er, einen schweren, weissen Niederschlag, der sich nicht vollkommen auswaschen lässt, das heisst, der im Wasser theilweise löslich ist. In dem getrockneten Niederschlag bestimmte ich durch Destillation mit Kalilauge unter Vorlage titrirter Schwefelsäure 9.13 pCt. Aethylamin, was einem Gehalt von 8.93 pCt. an $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ entspricht. Chlor und Quecksilber wurden nicht bestimmt. Ich setze Meyer's und meine Zahlen unter einander, und stelle sie den berechneten Werthen gegenüber:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.21 pCt.	12.70 pCt.
Hg	75.03 -	71.60 -
HNC ₂ H ₅	8.93 -	15.70 -
	99.17 -	100.00 -

Da sich aus diesen Zahlen keine Formel mit einiger Sicherheit berechnen lässt, so liegt es auf der Hand, dass man es entweder mit einem Gemisch verschiedener Produkte, oder einem bereits theilweise zersetzten, äthylirten, weissen Präcipitat zu thun hat. Das letztere schien mir wahrscheinlicher, weil es bekannt ist, dass auch der gewöhnliche, weisse Präcipitat durch Waschen mit kaltem Wasser langsam, durch siedendes Wasser hingegen rasch zersetzt wird in Salmiak und ein schweres, gelbes Pulver, das Oxymercuraminchlorid:



Eine fernere Stütze dieser Ansicht fand ich in der Angabe von E. Meyer, wonach derselbe in dem von ihm untersuchten Niederschlag auch qualitativ Sauerstoff nachgewiesen hat.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich daher den durch Fällen von Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss mit Aethylamin erhaltenen Niederschlag einige Minuten sieden lassen, und dann heiss filtrirt. Es sollte dadurch die ganze Menge des Präcipitats in das äthylirte Oxyprodukt übergeführt werden. Die Farbe des Niederschlages hatte sich hierbei kaum verändert, aber das Filtrat schied beim Erkalten eine nicht unbeträchtliche Menge prachtvoller, weisser Krystallblättchen aus, die den lebhaftesten Perlmutterglanz zeigten. Die Elementaranalyse zeigt, dass dieselben den „äthylirten, weissen Präcipitat“ darstellen.

I. 0.3135 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei unter Vorlage von Silberfittern im kalten Theil des Rohrs 0.0935 g Kohlensäure, entsprechend 0.0255 g Kohlenstoff und 0.0742 g Wasser, entsprechend 0.0082 g Wasserstoff.

II. 0.3425 g Substanz ergaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0.1105 g Platin, entsprechend 0.0156 g Stickstoff.

Theorie für		
	Cl	
Hg	\ NHC ₂ H ₅	Versuch
C	8.58 pCt.	8.20 pCt.
H	2.15 -	2.55 -
N	5.01 -	4.60 -

Es war sehr wahrscheinlich, dass das Oxymeuräthylaminchlorid ebenfalls von gelber Farbe sein werde. Deshalb wurde der ungelöst gebliebene Niederschlag am Rückflusskühler während einiger Stunden mit viel Wasser im Kochen erhalten. Die Farbe des Präcipitats ging dabei schliesslich ins rein Schwefelgelbe über, und die davon ausgeführte Analyse bestätigt die Bildung von Oxymeuräthylaminchlorid.

I. 0.3923 g Substanz ergaben in Salzsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff präcipitirt 0.3677 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.3170 g Quecksilber. In Procenten: 80.85 pCt.

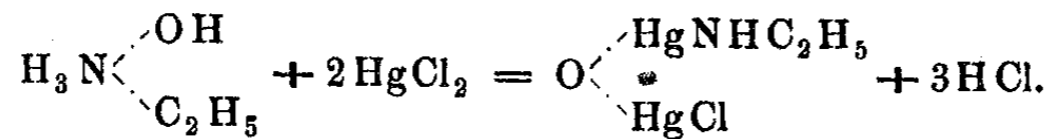
II. 0.3083 g Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0.0675 g Platin, entsprechend 0.0095 g Stickstoff. In Procenten: 3.09 pCt.

III. 0.4347 g Substanz gaben mit gebranntem Kalk im einseitig geschlossenen Rohr erhitzt 0.1385 g Chlorsilber, entsprechend 0.0342 g Chlor. In Procenten: 7.85 pCt.

	Theorie für $\begin{array}{l} \text{Hg Cl} \\ \text{O} \diagdown \\ \text{HgNHC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Versuch
Hg	80.72 pCt.	80.85 pCt.
N	2.82 -	3.09 -
C	4.84 -	—
H	1.21 -	—
Cl	7.16 -	7.85 -
O	3.25 -	—
	<hr/> 100.00 -	

Die von dem Oxymeuräthylaminchlorid abfiltrirte, wässrige Flüssigkeit lieferte bei der Concentration zunächst undeutlich krystallisiertes und in Häuten ausgeschiedenes Oxymeuräthylaminchlorid (dasselbe ist in Wasser etwas löslich) und beim weiteren Eindampfen grosse, breite Krystallblätter, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese Lösung giebt mit Kali einen Niederschlag von Quecksilberoxyd, und entwickelt damit beim Erwärmen viel Aethylamin. Wahrscheinlich sind dieselben ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Aethylaminchlorhydrat.

Vorstehende Untersuchung liefert also den Beweis, dass die Reaction von Aethylamin auf Sublimat analog verläuft, wie die des Ammoniaks auf Sublimat, dass aber der entstehende äthylirte Präcipitat im Entstehungszustand durch Wasser viel leichter oxydirbar ist, als der gewöhnliche, unsmelzbare, weisse Präcipitat; oder dass die wässrige Aethylaminlösung theilweise als Ammoniumverbindung in Reaction tritt:



Vermuthlich werden alkoholische Lösungen von Sublimat und Aethylamin ein einheitlicheres Produkt liefern, ähnlich wie dies Carl Forster ¹⁾ für den phenylirten, weissen Präcipitat gefunden hat.

Delft, Mitte November 1879.

555. Ch. Rudolph: Ueber das Produkt der Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthodiamidobenzol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

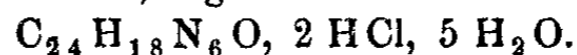
Die im 16. Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von A. Koch veranlasst mich, die ersten Resultate einer Arbeit über die

¹⁾ Diese Berichte VII, 294.

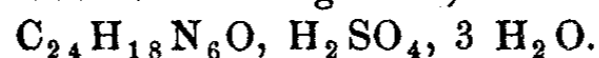
Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthodiamidobenzol kurz mitzutheilen.

Das Produkt der Reaction ist das salzsaure Salz einer neuen Base, welcher die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ zukommt. Die Vermuthung von Griess ¹⁾, ihre Zusammensetzungentspreche der Formel $C_{12}H_{10}N_4$, ist demnach nicht richtig.

Die Analyse des salzsauren Salzes, wie es beim Vermischen einer salzsauren Lösung von Orthodiamidobenzol mit einer Lösung von Eisenchlorid erhalten wird, ergab die Zusammensetzung



Mit Schwefelsäure giebt die Base verschiedene Salze; bis jetzt habe ich nur das neutrale rein dargestellt; es hat die Formel



Göttingen, im November 1879.

556. E. Bandrowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonensäure.

(Mittheilung aus dem anal. Laborat. der k. k. Staatsgewerbeschule zu Krakau. (Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Acetylendicarbonensäure wird durch Wasserstoff aus Natriumamalgam leicht in Bernsteinsäure verwandelt. Das Reductionsprodukt gab beim Verbrennen:

		Die Formel $C_4H_6O_4$ verlangt
C	40.21	40.67
H	5.34	5.08.

Ausserdem zeigte es auch alle Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Von den Salzen der Säure wurden folgende untersucht:

Das Kupfersalz, $C_4O_4Cu + 3H_2O$, wurde dargestellt durch Neutralisiren einer kalten, wässerigen Säurelösung mit Kupfercarbonat und langsames Abdampfen über Schwefelsäure. Das Salz bildet blaue, stark glänzende, harte Blättchen, die in kaltem Wasser sich schwer lösen, in heissem aber gänzlich zersetzt werden. Es ist auch bei gewöhnlicher Temperatur unhaltbar; namentlich wenn es längere Zeit an der Luft oder unter dem Exsiccator verbleibt. Die blaue Farbe verschwindet allmählich, wogegen eine braune und zuletzt braunschwarze hervortritt. Das Salz ergab an

		obige Formel verlangt
Cu	28.52	28.93.

¹⁾ Diese Berichte V, 202.

An Interesse gewann auch das Silbersalz, dessen leichte Zersetzbarkeit in der vorigen Mittheilung¹⁾ besonders betont wurde. Als Belag zu dieser Angabe mag vorläufig das interessante Verhalten des Silbersalzes gegen Salpetersäure angeführt werden.

Wenn man das frisch gefällte Silbersalz mit etwas concentrirter Salpetersäure übergiesst, so wird es im ersten Momente klar gelöst; bald jedoch, namentlich beim Erwärmen, stellt sich eine heftige Oxydation ein, es entweichen braune Dämpfe von Untersalpetersäure, und gleichzeitig bildet sich ein weisser Niederschlag von Silbercyanid. In der Lösung befand sich Silbernitrat.

Diese Reaction wird noch näher untersucht werden.

Dibromacetylendicarbonsäure, $C_4H_2Br_2O_4$.
(Dibromfumarsäure.)

Acetylendicarbonsäure verbindet sich leicht mit Brom. Wird eine wässrige Lösung der Säure mit (einem Molekül entsprechender Menge) Brom geschüttelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und das Brom verschwindet. Zuletzt befindet sich am Boden des Gefässes in geringer Menge ein gelblicher, klebriger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und in Aether gelöst. Neben gelblichen, süsslich riechenden Tropfen kamen auch überaus kleine, nadelförmige Kryställchen zum Vorschein. Die Tropfen waren Bromoform, was leicht an dem süsslichen Geruch und durch die scharfe Isocyanürreaction nachzuweisen war. — Der krystallinische Körper war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, doch war derselbe in zu geringer Menge vorhanden, um auf irgend welche Weise näher untersucht werden zu können.

Das Filtrat vom Niederschlage wurde gewöhnlich, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, über Schwefelsäure langsam verdampft. Es verblieb zuletzt eine weisse Masse, die aus kleinen, warzenförmig vereinigten Krystallen bestand. Nebenbei waren manchmal ganz bedeutende Mengen von Bromwasserstoff bemerkbar. — Die Masse wurde abgepresst und 1 bis 2 Mal aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Man bekam zuletzt gut ausgebildete, bis $\frac{1}{2}$ cm lange, durchsichtige Krystalle, welche sich äusserst leicht in Alkohol und Aether lösen. Gegen 217° fängt die Substanz an sich zu schwärzen, bei 219 — 220° schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

C	17.60	17.93	17.53	17.56	17.52
H	0.96	0.86	1.03	0.95	1.06
Br	58.33	58.09	58.19	58.53	58.26.

¹⁾ Diese Berichte X, 838.

Alle diese Zahlen stimmen mit der Formel einer Dibromacetylen-dicarbonensäure, $C_4H_2Br_2O_4$, welche verlangt:

C	17.56
H	0.73
Br	58.39.

Es wurden weiter das Silber- und Bleisalz untersucht.

Das Silbersalz, $C_4Br_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$, fällt aus der wässrigen Lösung der Säure als körniger, weisser Niederschlag, der jedoch aus kleinen Nadeln besteht und explodirt heftig beim Erhitzen:

Gefunden Die Formel $C_4Br_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt

Ag	43.42	43.46.
----	-------	--------

Das Bleisalz, $C_4Br_2O_4Pb$, fällt nach dem Vermischen concentrirter Lösungen der Säure und Bleiacetat langsam in kurzen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln. Verdünnte Säurelösungen werden nicht gefällt. Das Salz verbrennt ohne Explosion.

Gefunden obige Formel verlangt

Pb	43.09	43.22.
----	-------	--------

Eine Säure von der Formel $C_4H_2Br_2O_4$ hat schon Kekulé als Bibrommaleinsäure¹⁾ nebst dem Silber- und Bleisalz beschrieben. Meine Säure unterscheidet sich sowohl als solche, als auch in ihren Salzen ganz scharf von der Kekulé'schen. Beide sind isomer. Die Isomerie schien hier von derselben Art zu sein, wie bei der Fumar- und Maleinsäure. Diese Analogie bewog mich, das Verhalten meiner Säure beim Erhitzen zu prüfen, namentlich war es die Frage, ob die beiden isomeren Säuren nicht in einander übergeführt werden können, was, wie Fittig in seinen schönen Untersuchungen über ungesättigte Säuren²⁾ dargethan, in der Fumar- und Maleinsäurereihe durchweg der Fall zu sein scheint.

Einige Gramme der Dibromacetylen-dicarbonensäure wurde in einer kleinen Retorte destillirt. Gegen 230° entwickelten sich Bromwasserstoffdämpfe, und nebenbei destillirte ein Körper, der in der Vorlage langsam erstarrte. Das Produkt wurde abgepresst und aus Wasser vielfach umkrystallisirt, konnte jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Es schmolz gegen 108° und zeigte sonst alle Eigenschaften der Kekulé'schen Bibrommaleinsäure.

Mit Bleiacetat gab seine sogar sehr verdünnte Lösung einen in Wasser unlöslichen, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen explodirte. Derselbe wurde über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet; bei der Analyse wurde

Gefunden die Formel $C_4Br_2O_4Pb$ verlangt

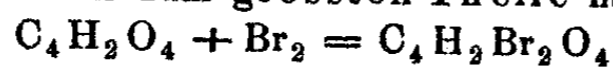
Pb	42.79	43.21
----	-------	-------

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 3.
hem. Pharm. 195, 56.

Auch konnte kein Krystallwasser nachgewiesen werden. Das Salz hätte also die Formel $C_4Br_2O_4Pb$, wogegen Kekulé für seine Säure das Bleisalz als $C_4Br_2O_4Pb + H_2O$ beschreibt.

Trotz dieses Unterschiedes, der sich wahrscheinlich ausgleichen lassen wird, bin ich geneigt, das Destillationsprodukt der Dibromacetylendicarbonsäure als Bibrommaleinsäure anzusehen. Somit wäre die Dibromacetylendicarbonsäure gemäss den Ansichten Fittig's „Bibromfumarsäure“ zu nennen.

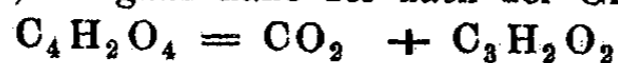
Es wurde weiter das zweite mögliche Aditionsprodukt der Acetylendicarbonsäure, nämlich die Tetrabrombernsteinsäure zu erhalten gesucht, doch ohne Erfolg. — Die Bildung geringer Mengen von Bromoform, Bromwasserstoff und des krystallinischen, in Wasser unlöslichen Körpers beweisen zur Genüge, dass die Einwirkung von einem Molekül Säure nur zum grössten Theile nach der Gleichung:



verläuft. Nebenbei findet auch eine Nebenreaction statt; dieselbe erstreckt sich bis zur theilweisen Oxydation der schon gebildeten Dibromsäure. Und in der That entwickeln sich ganz enorme Mengen von Bromwasserstoff, wenn Brom im Ueberschusse angewendet wird; dasselbe verschwindet zuletzt nur langsam, und die Ausbeute an der Dibromsäure ist bedeutend geringer.

Man kann also als wahrscheinlich annehmen, dass die Dibromacetylendicarbonsäure durch Brom weiter oxydirt und zuletzt vollkommen zerstört wird. Doch will ich die Vermuthung noch experimentell durchführen.

Von den Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure verdient vor allen eine eingehende Beachtung ihre Zersetzbarkeit, die sogar allen ihren Salzen anhaftet. — Die Bedingungen, unter welchen und in welcher Weise die Säure sammt Salzen zersetzt wird, bilden den Gegenstand meiner jetzigen Untersuchungen. — Vorläufig beschäftigt mich das Verhalten der Acetylendicarbonsäure beim gelinden Erwärmen mit Wasser. Sie wird dabei unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, welcher Process sogar quantitativ verfolgt werden kann. In zwei aufeinander folgenden Versuchen erhielt ich an Kohlensäure 35.72 und 37.19, also Zahlen, die ganz nahe der nach der Gleichung



verlangten, nämlich 38.59, liegen. Die zurückgebliebene Lösung hinterliess beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure einen körnigen, gut krystallisirten Rückstand, der gegen 145° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und gut krystallisirte

Salze liefert. Ob diese Säure von der Formel $C_3H_2O_2$ eine Propargylsäure oder ein Condensationsprodukt ist, werden wohl meine weiteren Versuche lehren.

Krakau, im November 1879.

557. A. W. Hofmann: Nachträgliches über Pittakall und Eupittonsäure.

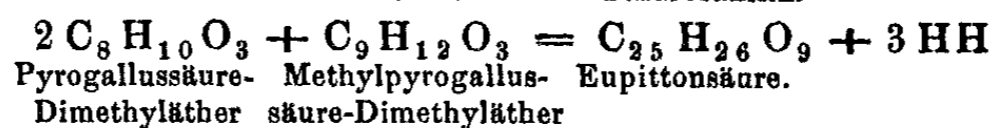
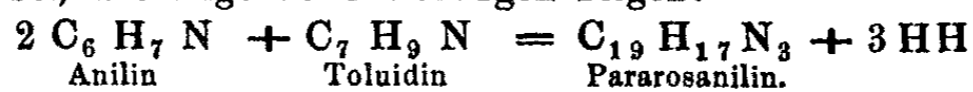
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Methylpropyrgallussäure und über die Bildung des Pittakalls¹⁾, welche ich der Gesellschaft im Laufe des verflossenen Sommers vorgelegt habe, sind noch einige weitere Versuche angestellt worden. Da ich nicht weiss, ob es mir gegönnt sein wird, auf die dort beschriebenen Verbindungen eingehend zurückzukommen, so möge, was neuerdings noch nachträglich beobachtet worden ist, hier anhangsweise Platz finden.

Zusammensetzung der Eupittonsäure.

In der, eben citirten Abhandlung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung der Eupittonsäure eine derjenigen des Pararosanilin analoge sei, wie folgende Gleichungen zeigen:



Diese Ansicht gründete sich einerseits auf die schon früher von Hrn. Liebermann²⁾ sowohl als von mir selbst³⁾ ermittelte Zusammensetzung der genannten Säure, andererseits auf die directe Synthese des Körpers.

So wenig nun aber auch nach den bereits eingehend beschriebenen Versuchen bezweifelt werden konnte, dass die Eupittonsäure den beiden Aethern ihre Entstehung verdanke, so musste sich doch angesichts der Existenz mehrerer Rosaniline und Rosolsäuren die Frage aufwerfen, ob sich der Körper wirklich, wie oben angenommen wurde, aus 2 Mol. des Pyrogallussäure- und 1 Mol. des Methylpyrogallussäureäthers gebildet habe, oder ob nicht an seiner Bildung 1 Mol. Pyrogallussäure- und 2 Mol. Methylpyrogallussäureäther betheilt gewesen seien. In letzterem Falle würde der Eupittonsäure statt der Formel $C_{25}H_{26}O_9$

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 1371.

²⁾ Liebermann, diese Berichte IX, 382.

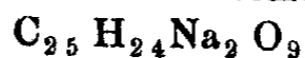
³⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 1455.

die Formel $C_{26}H_{28}O_9$ zukommen. Die diesen beiden Formeln entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente liegen begreiflich nicht weit auseinander; neue Analysen weisen indessen doch unzweifelhaft auf die ursprünglich angenommene Formel hin, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

Theorie				Versuch			
						I	II
C_{25}	300	63.83	C_{26}	312	64.46	63.47	63.91
H_{26}	26	5.53	H_{28}	28	5.78	5.77	5.71
O_9	144	30.64	O_9	144	29.76	—	—
	470	100.00		484	100.00		

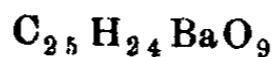
Salze der Eupittonsäure.

Von diesen Salzen war bisher nur die Natriumverbindung untersucht worden, welche sich nach der Formel



zusammengesetzt erwiesen hatte; neuerdings habe ich auch noch das Bariumsalz analysirt. Das Salz war durch Eintragen von krystallisirter Eupittonsäure in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung erhalten worden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der erwarteten Formel



	Theorie	Versuch
Barium	22.65	22.72.

Bei der Bestimmung wurde das Salz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht.

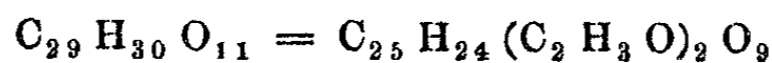
Säurederivate der Eupittonsäure.

Acetylverbindung. Die Darstellung einer schönen krystallisirten Acetylverbindung durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ist bereits in der oben citirten Abhandlung angegeben worden, auch dass hierbei stets ein eigenthümliches amorphes, gelbes Nebenproduct auftritt.

Man gewinnt die krystallisirte Verbindung noch schneller, und wie es scheint ohne die Bildung der amorphen Substanz, wenn man das eupittonsaure Natrium mit Essigsäureanhydrid behandelt. Bei Gegenwart von Alkohol erfolgt die Umwandlung schon in der Kälte. Lösungsmitteln gegenüber verhält sich die Acetylverbindung der Eupittonsäure ähnlich. Eigenthümlich ist der bittere Geschmack der Alkohollösung. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, oft wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei etwa 265° schmelzen, indem violette Dämpfe entwickelt werden.

Die leichte Zersetzbarkeit der Acetverbindung durch Alkalien sowohl als durch Säuren schien zunächst auf ein einfaches Additions-

product von Eupittonsäure und Essigsäureanhydrid hinzuweisen, wie es sich auch bei der Rosolsäure bilden soll. Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass man stets mehr Kohlenstoff fand als einer solchen Verbindung entsprechen würde. Neue mehrfach wiederholte Analysen lassen keinen Zweifel, dass hier ein der Zusammensetzung der Salze entsprechendes Substitutionsproduct also eine Diacetylverbindung



vorliegt.

			Theorie			Versuch	
Additionsproduct			Substitutionsproduct			I.	II.
C_{29}	348	60.84	C_{29}	348	62.84	62.90	62.46
H_{32}	32	5.59	H_{30}	30	5.42	5.53	5.50
O_{12}	192	33.57	O_{11}	176	31.74	—	—
572 100.00			554 100.00.				

Die bei den Analysen erhaltenen Ergebnisse wurden weiter in befriedigender Weise durch Spaltung der Acetylverbindung und directe Bestimmung der ausgeschiedenen Eupittonsäure bestätigt. Man brauchte in der That nur die Acetverbindung mittelst Ammoniak in der Wärme zu zerlegen und die nach dem Verdampfen des Ammoniaks freige-wordene Eupittonsäure auf einem gewogenen Filter zu sammeln, oder aber die Acetverbindung in warmer concentrirter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit Wasser zu versetzen und die ausgeschiedene Eupittonsäure wie vorher zu sammeln und zu wiegen. Auf diese Weise wurden erhalten durch Zersetzung mit Ammoniak 84.89 pCt., durch Zersetzung mit Schwefelsäure 84.69 pCt. Eupittonsäure. Aus der Acetylverbindung entstehen der Theorie nach 84.83 pCt. Eupittonsäure. Hätte ein Additionsproduct vorgelegen, so würde man nur 82.16 pCt. Eupittonsäure haben erhalten können.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Spaltung der Acetylverbindung nach der von H. Schiff angegebenen Methode mittelst Magnesiumhydrats, welche im hiesigen Universitäts-Laboratorium des Oefteren und mit bestem Erfolge Anwendung gefunden hat, versucht worden ist. Die Acetverbindung wird aber von der Magnesia allein, und auch bei Gegenwart von ziemlich viel Alkohol, nur sehr schwierig angegriffen. Nach sechstündigem Erhitzen am Rückflusskühler hatte sich die Mischung kaum blau gefärbt, und selbst nach dreissigstündigem Sieden waren immer noch einzelne gelbe Punkte, unzweifelhaft von unzersetzter Acetylverbindung herrührend, zwischen den grünen Krystallen des gebildeten Magnesiumsalzes wahrzunehmen, so dass also von diesem Versuche kein genaues Resultat zu erwarten war.

Noch mögen hier einige Worte hinsichtlich der amorphen Verbindung Platz finden, welche, wie bereits oben bemerkt wurde, neben

der krystallisirten Diacetverbindung entsteht. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Alle Versuche sie krystallisirt zu erhalten sind vergeblich geblieben. Sie bildet sich bald in grösserer bald in kleinerer Menge; die Bedingungen ihrer Bildung haben aber bis jetzt nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Sie wird weder durch Säure noch Alkalien in Eupittonsäure zurückverwandelt. In Natron sowohl wie Ammoniak löst sie sich auf und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit blauer Farbe löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Diese sonderbare Substanz verdient eine nähere Untersuchung als ihr bisher zu Theil geworden ist.

Benzoylverbindung. Eupittonsäure und Benzoësäureanhydrid wirken selbst bei längerem Erhitzen nicht auf einander ein. Eine dem Acetylderivat entsprechende Benzoylverbindung wird aber augenblicklich erhalten, wenn eupittonsäures Natrium mit dem Anhydrid zusammengeschmolzen wird. Behandelt man die Schmelze mit Alkohol, so bleibt die neue Verbindung als gelbes Pulver zurück. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Chloroform. Wird die Chloroformlösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich der neue Körper in kleinen, goldgelben Nadeln ab, die alsbald rein sind. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 232° : die Genauigkeit der Beobachtung wird aber durch Zusammensintern beeinträchtigt. Säuren und Alkalien gegenüber verhält er sich wie die Acetylverbindung. Die Analyse führte zu der von der Theorie angedeuteten Formel:

$$C_{39}H_{34}O_{11} = C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9.$$

	Theorie		Versuch
C ₃₉	468	69.02	68.76
H ₃₄	34	5.01	5.03
O ₁₁	176	25.97	—
	678	100.00.	

Lässt man Chlorbenzoyl auf Eupittonsäure einwirken, so entsteht eine andere Verbindung, welche ein weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver darstellt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen langsam zu einer blauen Flüssigkeit auf. Sollte diese Verbindung dem amorphen Begleiter der Acetylverbindung entsprechen?

Alkoholderivate der Eupittonsäure.

Methyläther der Eupittonsäure. Die Verbindung entsteht leicht durch drei- bis vierstündige Digestion von eupittonsäurem Natrium mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in geschlossenem Rohr bei 100° . Der nach dem Verdampfen des Jodmethyls bleibende Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium und etwa unangegriffen

gebliebenem eupittonsaurem Natrium befreit und mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 242° , deren Verhalten zu Agentien in jeder Beziehung demjenigen der Acetylverbindung gleicht. Namentlich liess sich auch wieder der bittere Geschmack der Alkohollösung beobachten, auf welchen schon bei der Acetylverbindung hingewiesen wurde.

Die Zusammensetzung

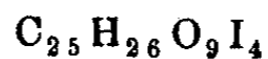
$$C_{27}H_{30}O_9 = C_{25}H_{24}(CH_3)_2O_9$$

	Theorie		Versuch
C ₂₇	324	65.06	64.64
H ₃₀	30	6.02	6.00
O ₉	144	28.92	—
	498	100.00.	

Aethyläther der Eupittonsäure. Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Methyläthers sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt liegt bei $201 - 202^{\circ}$ also wesentlich niedriger als der der Methylverbindung.

Noch mögen hier einige Versuche über das Verhalten der Eupittonsäure zu den Halogenen kurz Erwähnung finden. Die Säure wird von Chlorwasser entschieden angegriffen ohne aber in ein fassbares Product verwandelt zu werden. Wird eine verdünnte Alkohollösung von Brom zu einer Lösung von Eupittonsäure in Eisessig gefügt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur wiederum in Brom und Eupittonsäure zerfällt. Offenbar liegt hier nur ein einfaches Additionsproduct vor, wofür überdies die Bildung einer analogen stabileren Jodverbindung spricht.

Jodverbindung der Eupittonsäure. Wenn man eine eisessigsäure Eupittonsäurelösung in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Jod in Alkohol versetzt, so scheiden sich nach einigen Augenblicken schöne, braune, glänzende Prismen aus. Löst man die abfiltrirte Verbindung in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser oder Essigsäure, so wird die neue Substanz alsbald im Zustande der Reinheit erhalten. Die Analyse des *in vacuo* getrockneten Körpers — bei 100° wird bereits Jod in Freiheit gesetzt — deutet auf ein Additionsproduct von der Formel:



hin.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂₅	300	30.67	30.77	—
H ₂₆	26	2.66	3.20	—
O ₉	144	14.72	—	—
I ₄	508	51.95	—	52.03
	978	100.00.		

Der Ueberschuss an Wasserstoff wurde durch den Umstand bedingt, dass aus der über 50 pCt. Jod enthaltenden Substanz eine kleine Menge Jod in das Chlorcalciumrohr sublimirt war. Die Jodbestimmung ist nach der Carius'schen Methode ausgeführt worden. Bei starkem Erhitzen verkohlt die Jodverbindung unter Entwicklung von Joddämpfen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurückgebildet. Eigenthümlich ist das Verhalten der Jodverbindung zu schwefliger Säure. Wird die alkoholische Lösung derselben mit schwefliger Säure vermischt, so wird unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure alsbald Eupittonsäure in Freiheit gesetzt, welche man sowohl durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit als auch durch die Ausscheidung der charakteristischen Krystalle beim freiwilligen Verdunsten erkennt. Erhitzt man nunmehr aber die Flüssigkeit, so wird augenblicklich die Jodverbindung zurückgebildet, indem sich jetzt Jodwasserstoff und schweflige Säure zu Schwefel, Wasser und Jod umsetzen, welches letzteres sich wieder mit der Eupittonsäure vereinigt.

Einwirkung des Wassers auf die Eupittonsäure. Die Einwirkung von Salzsäure auf Eupittonsäure hab' ich schon früher untersucht. Statt der erhofften normalen Rosolsäure wurde nur Pyrogallussäure erhalten¹⁾. Es schien von Interesse einen ähnlichen Versuch mit dem minder kräftig wirkenden Wasser anzustellen. Als Eupittonsäure mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von 260—270° erhitzt worden war, zeigte es sich, dass in der That eine nahezu vollständige Zersetzung stattgefunden hatte. Neben öligen Producten waren feine Nadeln entstanden, welche aus verdünnten Alkalien umkrystallisirt werden konnten. Dieser Körper löst sich sowohl in Natronlauge als auch in Ammoniak, so dass eine kleine Menge unzersetzt gebliebener Eupittonsäure nur mit der allergrössten Schwierigkeit zu entfernen war. Die Substanz bedarf noch einer näheren Untersuchung. Dagegen konnte das gleichzeitig auftretende Oel sowohl durch seinen Geruch als auch sein Verhalten gegen Natronlauge und endlich durch seine Fähigkeit in Cedriret überzugehen ohne Schwierigkeit als der Dimethyläther der Pyrogallussäure erkannt werden. Noch verdient bemerkt zu werden, dass besondere Versuche gemacht worden sind, um festzustellen, ob auch der Dimethyläther der Methylpyrogallussäure regenerirt werde. Dies konnte sich, auch ohne Reindarstellung der Substanzen, durch die Oxydation des Oels leicht ermitteln lassen, insofern sich, wenn eine Mischung der Aether vorlag, wiederum Eupittonsäure hätte erzeugen müssen. Mehrfache Versuche haben indessen dargethan, dass das durch die Einwirkung des Wassers auf die Eupittonsäure gebil-

¹⁾ Hofmann, Monatsber. 1878, 519.

dete Oel nicht wieder zu Eupittonsäure oxydirt werden kann. Diese Beobachtung ist nicht ohne Interesse, insofern sie unzweideutig erkennen lässt, dass es die in dem Benzolkerne der Methylpyrogallussäure figurirende Methylgruppe ist, welche durch ihre Zerstörung das Bindematerial für die drei Benzolringe in der Eupittonsäure liefert.

Triamin der Eupittonsäure. In der ersten Abhandlung habe ich bereits angegeben, dass die aus den beiden homologen Dimethyläthern gewonnene Säure mehrfach in das bekannte Triamin verwandelt worden ist. Hier will ich indessen noch nachtragen, dass das Triamin bei dieser Gelegenheit auch nochmals analysirt worden ist.

Eine grössere Menge desselben war in der Erwartung, dass sich dasselbe ähnlich wie das Rosanilin werde phenyliren lassen, in Anilin gelöst und längere Zeit gekocht worden. Aus der Lösung krystallisirte aber beim Verdünnen mit Alkohol die unveränderte Base in weissen Nadeln wieder aus. Sie wurde durch eine Verbrennung identificirt.

	Theorie		Versuch
C ₂₅	300	61.85	62.02
H ₃₁	31	6.39	6.56
N ₃	42	8.66	—
O ₇	112	23.10	—
	485	100.00.	

Ich war begierig zu erfahren, ob sich das mit solcher Leichtigkeit aus der Eupittonsäure entstehende Triamin auch wieder in Eupittonsäure werde zurückverwandeln lassen. Dies ist in der That der Fall. Erhitzt man das Triamin einige Zeit lang mit Wasser in geschlossener Röhre auf 250°, so erhält man eine ammoniakalische Lösung von Eupittonsäure.

$$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_9 + 3\text{H}_3\text{N},$$
 welche beim Verdampfen des Ammoniaks krystallisirt. Neben der Eupittonsäure entsteht Pyrogallussäuredimethyläther, welcher krystallisirt erhalten wurde, offenbar ein weiteres Umbildungsproduct der in erster Instanz gebildeten Säure. Gleichzeitig tritt aber auch noch eine andere krystallisirende Substanz auf; ich muss es für den Augenblick dahingestellt sein lassen, ob diese derselbe noch nicht näher untersuchte Körper ist, welcher unter den Umbildungsproducten der Eupittonsäure beobachtet wurde, oder ob man es hier vielleicht mit einer intermediär zwischen der Eupittonsäure und dem Triamin liegenden Verbindung zu thun hat.

Bei Anstellung dieser Versuche bin ich wieder von Hrn. Franz Mylius mit grosser Geschicklichkeit unterstützt worden.

558. Theodor Wilm: Zur Bestimmung des Chroms.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich zahlreicher Chrombestimmungen habe ich mich wiederholt von dem bedeutenden Fehler überzeugt, welcher, wie schon Souchay in der Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrg. 1865 IV, 66 gezeigt hat, bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak bei Anwendung von Glasgefässen entsteht, indem dabei während der Operation durch Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit und nachheriges Auswaschen mit heissem Wasser Bestandtheile des Glases in den Niederschlag eingehen.

Souchay weist in seiner Arbeit, ohne die eigentliche Natur der aus dem Glase stammenden Beimengungen und ihre Einwirkung beim Glühen des Chromoxyds zu charakterisiren, durch vergleichende Analysen nach, dass dieser Fehler ausgeschlossen wird, wenn die Fällung des Chroms nicht in alkalischer Lösung z. B. durch salpetersaures Quecksilberoxydul geschieht, und beweist ferner den Ursprung der Beimengung fremder Bestandtheile als aus dem Glase stammend indirect dadurch, dass das Resultat ganz richtig ausfällt, wenn sämtliche Operationen in Platingefässen vorgenommen werden, wobei die über die theoretische Menge gefundene Differenz genau dem geringen steten Gehalt der in Glas aufbewahrten Ammoniakflüssigkeit an gelösten Glasbestandtheilen entspricht.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche und Analysen erstreckten sich nicht nur allein auf die Bestimmung des Chroms im Kaliumbichromat, sondern auch auf den Chromalaun und auf neutrales, chromsaures Ammon, und überall — gleichgültig ob die Fällung des Oxydhydrates mit Ammoniak oder gelbem Schwefelammonium geschah — ergab sich die über die theoretische Menge betragende Differenz weit höher, als sie Souchay in zwei Analysen des Kaliumbichromates als im Durchschnitt 2.6 pCt. betragend gefunden hat.

Auch konnte ich die Angabe nicht bestätigt finden, nach welcher beim Wiederauflösen des mit Ammoniak gefällten und vollkommen ausgewaschenen Chromoxydhydrates in Salzsäure und Wiederfällen mit Ammoniak eine doppelt so grosse Quantität als Beimengung aus dem Glase in den Niederschlag eingehe; die analytischen Resultate in den Nummern IV, VI, VIII, der folgenden Zusammenstellung zeigen, dass der Fehler dadurch ziemlich unverändert bleibt.

Sämmtliche Analysen waren genau nach den analytischen Regeln ausgeführt; die chromsauren Salze zuerst in wässriger Lösung mit Salzsäure und Alkohol reducirt, der Alkohol verdunstet, heiss mit Ammoniak gefällt, der Ueberschuss möglichst weggekocht und der Niederschlag durch mit Decantation verbundene Filtration so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser in den

Fällen, wo chromsaures Kalium oder Ammon mit salpetersaurem Silber — wo Chromalaun zur Untersuchung genommen war — Chlorbarium absolut keine Trübung hervorbrachten.

Belege. Ein bestimmte Menge reinen Kaliumbichromates wurde zu 1 l gelöst und davon ein bestimmtes Volumen zur Analyse abgemessen.

a) Kaliumbichromat.

- I. 0.09414 g gaben 0.0525 g Cr_2O_3 .
- II. 0.09414 g gaben 0.0545 g Cr_2O_3 , nach dem Auswaschen und Wiederglühen 0.0547 g.
- III. 0.5539 g gaben 0.2987 g Cr_2O_3 , nach dem Auswaschen und Glühen 0.2966 g.
- IV. 0.20065 g gaben 0.1110 g Cr_2O_3 , nach dem Waschen und Glühen 0.1104 g.
- V. 0.20065 g gaben 0.1102 g Cr_2O_3 , nochmal gewaschen und geglüht 0.1082 g.

b) Chromalaun.

- VI. 0.7868 g gaben 0.1316 g Cr_2O_3 , nach dem ersten Waschen und Glühen 0.1277, nach dem zweiten 0.1264 g.
- VII. 0.3934 g gaben 0.0646 g Cr_2O_3 , nach dem Waschen und Glühen 0.0636 g.
- VIII. 0.3939 g gaben 0.0686 g Cr_2O_3 , gewaschen und wieder ausgeglüht 0.0667 g.

In den Fällen IV, VI, VIII wurde das vollkommen ausgewaschene Chromoxyhydrat wieder in Salzsäure gelöst und abermals mit Ammoniak niedergeschlagen u. s. w.

a) Kaliumbichromat.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Cr_2O_3	55.76	57.89	53.92	55.32	54.92 pCt.	51.82 pCt.

b) Chromalaun.

	Gefunden			Berechnet
	VI.	VII.	VIII.	
Cr_2O_3	16.72	16.42	17.43 pCt.	15.31 pCt.

Der Grund dieses beträchtlichen, bis zu 6 pCt. gehenden Fehlers liegt nicht allein in der blossen Beimengung gelöster Glasbestandtheile zum Chromoxyhydrat, sondern hauptsächlich in deren weiterer Einwirkung auf dasselbe während des Glühens, wobei vor Allem der Kalk die Hauptrolle spielt, welcher, wie wir aus den in Bunsen's

Laboratorium von Emmerling ¹⁾ angestellten Versuchen über die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgeräthschaften wissen, bei ähnlichen Operationen sammt den anderen gelösten Glasbestandtheilen in fast genau demselben Verhältniss in die Niederschläge eingeht, in welcher er an der Bildung des Glases Theil nimmt. Der Kalk bewirkt während des Glühens des Chromoxyds eine theilweise Aufschliessung desselben, indem durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft Chromsäure gebildet wird und ist auf diese Weise eigentlich die Hauptursache des sich stets ergebenden Uebergewichts. In der That, behandelt man ein so gefälltes und geglühtes Chromoxyd nach dem Wägen mit kochendem Wasser, so entzieht ihm dasselbe ein gelbes Salz, welches sich in allen Fällen als chromaurer Kalk erweist, in so fern in der stark gelben Lösung einerseits nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von essigsauerm Blei ein gelber Niederschlag von chromsaurem Blei, andererseits durch oxalsaures Ammon eine Fällung von oxalsaurem Kalk erhalten wird.

Eine genaue Untersuchung des zu jeder Analyse verwandten Materials erwies, dass weder das Kaliumbichromat noch der Chromalaun die geringsten Spuren von Kalk enthielten. Auch lehrten besondere Versuche, dass der in jeder Analyse mitgeglühte und mitgewogene, aus der Filterasche stammende Kalk allein die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure nicht vermitteln könne, in so fern frisch gefälltes, absolut ausgewaschenes Chromoxydhydrat ohne Filter im Porcellantiegel für sich geglüht und nachher mit Wasser ausgelaugt, dasselbe stark gelb gefärbte Filtrat und ebenso eine starke Reaction mit Bleisalz, wie mit oxalsaurem Ammon gab. Bemerkenswerth ist hierbei die ausserordentliche Flächenattraction des Chromoxydhydrates, womit es wahrscheinlich, ähnlich wie die Thonerde, in Flüssigkeiten suspendirte oder gelöste Körper mit sich reisst und auf das Hartnäckigste zurückhält; so gelingt es nicht, wie mir zahlreiche Versuche bewiesen, die kleine Menge von Kalk, welche ein Mal geglühtem Chromoxyd beigemischt ist, durch Auswaschen vollständig zu entfernen; nur der in der Form von chromsaurem Kalk vorhandene Kalk wird leicht durch wenig heisses Wasser ausgewaschen; ein anderer Theil aber — wahrscheinlich in der Form von kiesel-saurem Kalk — bleibt zurück und bewirkt bei wiederholtem Glühen, wie sämmtliche Analysen zeigen, eine neue Bildung von chromsaurem Kalk, welcher sich in dem wässerigen Auszug jeder Zeit deutlich nachweisen lässt. Dabei scheint, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, die Bildung des chromsauren Kalks in verhältnissmässig niedriger Temperatur vor sich zu gehen und bleibt das Gewicht nachher trotz wiederholten, starken Glühens nahezu constant.

¹⁾ Jahresbericht 1869, 820 ff.

Frisch gefälltes, auf das Sorgfältigste ausgewaschenes Chromoxydhydrat wurde noch feucht vom Filter mit einem reinem Platinspatel in ein vorher gewogenes Porcellantiegelchen gebracht, worin es allmählig über einer ganz kleinen Flammen getrocknet und dann so lange ganz gelinde geglüht wurde, bis sich die ganze Masse aus dem bläulichgrünen Hydrat unter Verlust des Hydratwassers in ein homogenes, dunkel braungrünes Oxyd umgewandelt hatte, ein Uebergang, welcher Dank der Farbenveränderung sehr leicht wahrzunehmen ist. Das Gewicht betrug dann 0.3251 g, nach dem zweiten stärkeren Glühen 0.3249 g und nochmals stark geglüht 0.3245 g; mithin blieb dasselbe fast constant und hatte die Bildung des chromsauren Kalks gleich zu Anfang bei niederer Temperatur stattgefunden. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wo dieselbe Menge Chromoxyd 0.3180 g, nach abermaligem Ausglühen 0.3178 g; auch daraus konnten, wie zuerst, wiederum sehr beträchtliche Mengen von chromsaurem Kalk extrahirt werden.

Es gelingt ferner nicht, den im geglühten Chromoxyd enthaltenen Kalk resp. die Glasbestandtheile weder durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure noch sogar mit Königswasser zu entfernen. Wäscht man ein so behandeltes Chromoxyd mit heissem Wasser aus und glüht es, so giebt dasselbe an Wasser stets neue Mengen von chromsaurem Kalk ab. Ebenso verhielten sich, wie ich mich durch Versuche überzeugt, auch verschiedene, im Handel käufliche, unter der Benennung „chemisch rein“ gehende Chromoxyde; nach dem Glühen liess sich fast ohne Ausnahme im wässerigen Auszug chromsaurer Kalk nachweisen.

Zum Schluss sei noch eines Versuches Erwähnung gethan, dessen Ergebniss endgültig zeigt, dass die Ursache jenes constanten Fehlers in den Chrombestimmungen durch Fällung vermittelt Ammoniak oder Schwefelammonium und darauf folgendem, längeren Auswaschen mit kochendem Wasser wirklich nur eine Folge der Beimengung aus dem Glase stammender Bestandtheile ist, von diesen letzteren aber hauptsächlich die Einwirkung des Kalks beim Glühen und die damit verbundene Oxydation des Chromoxyds. Reines, durch Sublimation gewonnenes Chromchlorid, welches also keine Spur irgend einer fremden Beimengung enthalten konnte, wurde durch starkes Glühen in Chromoxyd verwandelt und dann mit kochendem Wasser behandelt. Wie zu erwarten stand, war im wässerigen Auszug nicht die geringste Menge chromsaurer Verbindung nachzuweisen.

St. Petersburg, den 7./19. November 1879.

559. P. Melikoff: Ueber die Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Acrylsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Glycerinsäure ist es A. Werigo und mir gelungen, die Chlormilchsäure darzustellen, deren Eigenschaften und Derivate von uns beschrieben wurden (diese Berichte XII, 178). Zur näheren Untersuchung der Chlormilchsäure wählte ich eine andere Methode, nämlich die Einwirkung der Unterchlorigsäure auf die Acrylsäure; letztere wurde nach Tollens und Caspary (Ann. Chem. Pharm. 167, 24) aus β -Bibrompropionsäure dargestellt. Die Unterchlorigsäure wirkt sehr energisch unter Wärmeentwicklung auf die Acrylsäure und wenn beide Säuren nicht stark mit Wasser verdünnt sind, so findet Oxydation statt und es entwickelt sich viel Kohlensäure. Die Unterchlorigsäure habe ich in geringem Ueberschusse zugesetzt und diese Mischung 24 Stunden an einem kühlen, dunklen Orte stehen lassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und das gebildete Additionsprodukt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine durchsichtige, dicke, saure Flüssigkeit zurück, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löste. Da mir die Eigenschaften des Barytsalzes der Chlormilchsäure aus Glycerinsäure bekannt waren, so stellte ich zunächst das Barytsalz der entstandenen Säure dar. Dieses Barytsalz habe ich auf folgende Weise erhalten. Die Säure wurde mit ungefähr 2 Vol. Wasser gemengt und mit Bariumcarbonat unter geringem Erwärmen gesättigt, vom Ueberschusse des Bariumcarbonats abfiltrirt und aus dem Filtrat das Salz mit Alkohol ausgefällt. Nach dem Alkoholzusatz bildet das Salz eine klebrige Masse, welche nach dem Reiben unter Alkohol nach und nach trocken und amorph wird. An der Luft zieht dieses Salz Wasser an, geht in eine durchsichtige, glasartige Masse über und giebt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende, der Theorie ziemlich nahe kommende Zahlen:

	Gefunden	Theorie
C	19.09 pCt.	18.75 pCt.
H	2.40 -	2.08 -
Cl	18.01 -	18.49 -

Das Zinnsalz sowie das Kalksalz sind gummiartig; beide sind nach dem Trocknen über Schwefelsäure amorph und krystallisiren nicht.

Um genauer den Charakter dieser Chlormilchsäuren (aus Glycerinsäure und Acrylsäure) zu studiren, habe ich die Amidoderivate beider Säuren verglichen und fand dieselben identisch. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Chlormilchsäure in zugeschmolzenen

Röhren bei 120° während einiger Stunden und durch Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks erhielt ich die Amidomilchsäure. Das Produkt wurde nun mit Bleioxyd bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, und das dabei gebildete, in Wasser leicht lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei engte ich das Filtrat ein und erhielt lange, dünne Prismen, welche unter warmem Wasser zu vierseitigen Tafeln zerfallen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Theorie
C	34.02 pCt.	34.28 pCt.
H	6.38 -	6.66 -

welche mit den von der Formel des Serins verlangten übereinstimmen. Wie Serin giebt diese Amidosäure eine Verbindung mit Salzsäure, die in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Die Lösung des Kupfersalzes ist tiefblau und krystallisirt in Nadeln. Die Löslichkeit beider Amidosäuren (aus Glycerinsäure und Acrylsäure) ist dieselbe, und zwar löst sich 1 Th. der Amidosäuren in 56 Th. Wasser bei 20°. Die Angaben über die Löslichkeit des Serins (aus Seide) weichen von meinen Resultaten erheblich ab; 1 Th. Serin soll sich in 24 Th. Wasser bei 20° lösen. Weitere Versuche müssen die Ursache dieser Differenz klarstellen.

Im Augenblick bin ich mit der ferneren Untersuchung dieser Chlormilchsäure beschäftigt und will nur noch bemerken, dass die Chlor- und Brommilchsäuren sich gleichfalls durch Einwirkung des Wassers auf β -Dichlor- und β -Dibrompropionsäure bilden.

Odessa im November 1879.

560. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- α -sulfonchlorid und über γ -Trichlornaphtalin.

(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- β -sulfonchlorid berichtet ¹⁾.

Genau in der angegebenen Weise habe ich nun auch die Einwirkung des Chlors auf das α -Sulfonchlorid studirt und vollkommen analoge Resultate erhalten. Auch hier erhielt ich ein Tetrachlorid des Sulfonchlorids und von diesem eine Dichlornaphtalinsulfonsäure, deren Chlorid mittelst Phosphorpentachlorid in ein Trichlornaphtalin

¹⁾ Diese Berichte XII, 959.

übergeführt wurde. Um mir über die Constitution des Letzteren Aufschluss zu verschaffen, oxydirte ich es zu einer Phtalsäure.

Tetrachlorid des Naphtalin- α -sulfonchlorids,
 $(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl)Cl_4$.

Trocknes Chlorgas wurde in eine Schwefelkohlenstofflösung von reinem α -Sulfonchlorid (Siedepunkt $66^\circ C.$) eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 2 Molekülen Chlor entsprach. Nachdem das Gas eine Zeit lang in einem geschlossenen Gefässe auf die gelöste Substanz eingewirkt hatte, wurde die Lösung in eine Schale ausgegossen und das Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand war ein durchsichtiges, etwas gelb gefärbtes Oel, das auch bei sehr starker Abkühlung nicht erstarrte. Es war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Mehrere Monate lang sich selbst überlassen, ging es in einen weissen, undurchsichtigen, äusserst zähflüssigen Syrup über, in welchem man auch nicht die Spur von festen Körperchen entdecken konnte. Die Verbindung scheint somit nicht in fester Form bestehen zu können. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ging sie in das Kaliumsalz einer Dichlorsulfonsäure über. Sowohl aus diesem Grunde als auch der Analogie mit der entsprechenden β -Verbindung wegen unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Verbindung in der That ein Tetrachlorid ist.

Dichlornaphtalin- α -sulfonchlorid,
 $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$.

Wenn das Tetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, so entsteht, wie so eben bemerkt, das Kaliumsalz einer Sulfonsäure. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt, wurde dieses Salz durch Auspressen und Erhitzen auf ca. $180^\circ C.$ vollständig getrocknet, hierauf mit einer äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid in einer Schale zusammengerieben, bis die Masse sich gänzlich verflüssigt hatte. Das so bereitete rohe Sulfonchlorid wurde nun mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, woraus es sich in glänzenden Schuppen oder Nadeln absetzte. Schliesslich wurde es aus Benzol umkrystallisirt, bis es constant bei 145° schmolz.

Die Verbindung ist sowohl in Benzol als in kochendem Eisessig leicht löslich. Aus Benzol scheidet sie sich in sehr grossen, farblosen, wohl ausgebildeten, glänzenden Säulen ab, die bei schneller Krystallisation das Aussehen von rhombischen Tafeln annehmen. Mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, geht sie in eine Dichlor-

naphtalin- α -sulfonsäure über, die in der folgenden Mittheilung beschrieben werden soll.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	40.63	40.61
H ₅	2.12	1.69
Cl ₃	35.94	36.04
S	11.27	10.83
O ₃	—	10.83
		<hr/> 100.00.

γ -Trichlornaphtalin,
C₁₀ H₅ Cl₃.

Reines Dichlornaphtalin- α -sulfonchlorid wurde in einer Retorte mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und die Mischung anfangs schwach, dann aber stärker erhitzt, bis das erhaltene Produkt überdestillirt war. Das Destillat, das leicht erstarrte, wurde darauf mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und nach dem Auspressen in kochendem Alkohol gelöst. Die weissen Nadeln, die sich beim Abkühlen daraus absetzten, wurden mehrmals umkrystallisirt, bis sie bei constanter Temperatur schmolzen.

Die so dargestellte, in kochendem Alkohol leicht lösliche Verbindung bildet weisse, glänzende, lange, bei 103° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	51.57	51.84
H ₅	2.32	2.16
Cl ₃	45.68	46.00
		<hr/> 100.00.

Dieses Chromnaphtalin ist sowohl dem Schmelzpunkte als auch den übrigen Eigenschaften zu Folge mit dem früher von Atterberg¹⁾ dargestellten γ -Trichlornaphtalin identisch, welches er durch Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtalin und Destilliren des dabei gebildeten Oels erhalten hat. Da man allen Grund hat anzunehmen, dass bei dieser Redaction sich zuerst ein Additionsprodukt bildet, welches durch die Destillation in ein Substitutionsprodukt übergeht, so sind somit die beiden Darstellungsmethoden für das γ -Trichlornaphtalin einander völlig analog: Das Chlornaphtalin ist in beiden Fällen aus einem Chloradditionsprodukte eines Naphtalinmoleküls entstanden, das ein substituirtes Radical in der α -Stellung enthält.

Das γ -Trichlornaphtalin enthält somit mit Sicherheit ein Chloratom in der α -Stellung. Um die Stellung der übrigen Chloratome wo möglich zu bestimmen, habe ich einige Versuche angestellt, aus demselben eine Phtalsäure darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 316.

Mehrere Tage lang mit gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) auf etwa 175° C. erhitzt, ergab das Chlornaphtalin eine Lösung, die zur Trockne verdampft einen gelblichweissen Rückstand lieferte. Nach vorhergegangenem Auflösen in Wasser, Filtriren und nochmaligen Verdampfen wurde derselbe schnell mit Wasser gewaschen, und das so gereinigte Produkt aus wässriger Lösung unter dem Exsiccator krystallisiren gelassen, wobei es in nadelförmigen Krystallen anschoss. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		Dinitrodichlorphtalsäure	Chlorphtalsäure
Cl	21.86	21.85	17.70.

Dieses Resultat deutet somit an, dass eine Dinitrodichlorphtalsäure gebildet worden ist. Weil das Material für eine Stickstoffbestimmung nicht ausreichte, so wurde noch mehr Trichlornaphtalin oxydirt, diesmal aber wurde das Rohr nur auf 150—160° erhitzt. Bei einer mit der so erhaltenen Substanz angestellten Stickstoffbestimmung erhielt ich jedoch nur sehr wenig Stickstoff. Dieses beweist, dass die Nitrirung erst bei einer Temperatur, die 150° C. übersteigt, stattfindet. Bei einem neueren Versuche stieg die Temperatur auf 175° und ergab die Chlorbestimmung 23.72 pCt., und die Stickstoffbestimmung fiel auch in Uebereinstimmung damit zu niedrig für eine Dinitrodichlorphtalsäure aus. Da indessen die Chlorbestimmungen deutlich zeigen, dass 2 Chloratome in die Phtalsäure eingegangen sind, so muss das γ -Trichlornaphtalin 2 Chloratome in dem einen, und eins in dem anderen Benzolkerne enthalten. Weil das ζ -Trichlornaphtalin und das γ -Trichlornaphtalin auf analoge Weise dargestellt worden sind, so ist die Constitution dieser beiden Chlornaphtaline wahrscheinlich dieselbe mit dem Unterschiede, dass das einzelne Chloratom in jenem sich in der β -, in diesem in der α -Stellung befindet.

Upsala, Universitätslaboratorium 1879.

561. Oskar Widmann: Ueber eine Dichlornaphtalin- α -sulfonsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorbergehenden Mittheilung habe ich ein bei 148° C. schmelzendes Dichlornaphtalin- α -sulfonchlorid beschrieben. Wird dieses Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 140° erhitzt, so erhält man eine Lösung von einer entsprechenden Sulfonsäure, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OH$. Wenn ihre Lösung erkaltet, so krystallisirt sie in langen, farblosen, glänzenden, platten Nadeln aus, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind.

Die Verbindung ist, wie die entsprechende β -Verbindung¹⁾, eine sehr starke Säure, die Kohlensäure aus Carbonaten austreibt. Die Salze sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren, einige in Nadeln, andere in Blättchen. Unter dem Exsiccator geht in den meisten Fällen ein Theil des Wassergehaltes weg. Um das rückständige zu entfernen, bedarf es oft einer Temperatur von beinahe 200°. Die Salze können eine sehr bedeutende Hitze vertragen ohne zersetzt zu werden. Solche gallertartige Krystallisationen, wie die Dichlornaphtalin- β -sulfonsäure selbst und ihre Salze oft geben, sind in keinem Falle bei der vorliegenden Säure beobachtet worden.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OK + 2H_2O$, wird durch Kochen des Sulfonylchlorids mit alkoholischer Kalilauge und Umkrystallisiren des so bereiteten Salzes aus siedend heissem Wasser dargestellt. Wenn eine in der Wärme concentrirte Lösung sich abkühlt, so krystallisirt eine Verbindung von obenerwähnter Zusammensetzung in weissen, feinen, weichen, seidenglänzenden, zu concentrischen Ballen vereinigten Nadeln aus. Bei gewöhnlicher Temperatur geht unter dem Exsiccator 1 Mol. Wasser, beim Erhitzen auf 180° das andere weg. 1 Th. bei 100° getrocknetes Salz löst sich in 115 Th. Wasser von 15°.

	Gefunden	Berechnet
K	10.65	11.11
H ₂ O (unter Exs.)	5.10	5.13
2 H ₂ O (bei 180°)	10.19	10.25.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_2ONa + H_2O$, krystallisirt beim freiwilligen Abdunsten seiner Lösung in langen, glänzenden, platten Säulen aus. Das Salz verliert schon unter dem Exsiccator 1 Mol. Wasser, bei 195° entweicht der ganze Wassergehalt.

	Gefunden	Berechnet
Na	6.87	6.86
H ₂ O	5.36	5.37
2H ₂ O	10.52	10.75.

Das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OAg + 2H_2O$, durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat dargestellt, setzt sich beim Erkalten auch sehr verdünnter Lösungen in weissen, seidenglänzenden Nadeln ab. Das ausgepresste Salz giebt unter dem Exsiccator kein Wasser ab, bei 100–110° aber entweicht 1 Mol.

	Gefunden	Berechnet
Ag	25.86	25.71
H ₂ O	4.06	4.29.

Das Bariumsalz krystallisirt beim Abkühlen seiner Lösung in äusserst kleinen, feinen Nadelchen. Wird eine Lösung im Wasserbade verdampft, so bleibt ein weisser, krystallinischblättriger Rück-

¹⁾ Diese Berichte XII, 963.

stand. Das Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich. 1 Th. im Wasserbade getrocknetes Salz löst sich in etwa 1650 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_5Cl_2SO_2O]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt beim Erkalten einer heiss concentrirten Lösung in weissen, glänzenden, quadratischen oder rechteckigen Blättern, die in Wasser sehr schwer löslich sind. 1 Th. im Wasserbade getrocknetes Salz erfordert etwa 1270 Th. Wasser von 14° und 145 Th. siedendes, um gelöst zu werden. Das ausgepresste Salz enthält 4 Mol. Wasser, von dem ein Theil schon unter dem Exsiccator, ein anderer bei 100° weggeht; wasserfrei wird es erst beim Erhitzen auf $190^\circ C$.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.92	6.02
$4H_2O$	10.52	10.84.

Das Bleisalz krystallisirt aus einer siedendheissen Lösung in kleinen, glänzenden Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. 1 Th. unter dem Exsiccator getrocknetes Salz wird bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 700 Th. Wasser gelöst.

Das Zinksalz, $[C_{10}H_5Cl_2SO_2O]Zn + 7H_2O$, krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättern aus, wenn eine in der Wärme ziemlich concentrirte Lösung sich abkühlt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Es enthält 7 Mol. Wasser, von denen $2\frac{1}{2}$ unter dem Exsiccator, die übrigen bei 180° entweichen.

	Berechnet	Gefunden
Zn	8.89	8.74
$2\frac{1}{2}H_2O$	6.09	6.05
$7H_2O$	16.89	16.96.

Das Amid, $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$, wird erhalten, wenn das entsprechende Chlorid mit Aetzammoniak gekocht wird. Nachdem man die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser gewaschen hat, wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet platte, federähnliche Krystallgruppen, die gegen 250° unter Schwärzung schmelzen. Der Körper ist in Alkohol sehr leicht und sogar in Wasser etwas löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	43.23	43.49
H	2.81	2.54
N	5.47	5.07.

Upsala, Universitätslaboratorium 1879.

562. Louis Julius Eisenberg: Einwirkung von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. November.)

Nachdem C. Wurster und L. Roser gezeigt haben¹⁾, dass durch die Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf tertiäre Basen wohl krystallisirte Verbindungen entstehen, habe ich versucht, sowohl die Ferrocyan- als auch die Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine überhaupt einwirken zu lassen.

So erhielt ich das ferrocyanwasserstoffsäure Anilin²⁾ als ein schön weiss krystallisirtes Salz, feine Blättchen darstellend, von der Formel

$$\text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4$$

	Berechnet	Gefunden	
Fe	9.40	9.47	9.52.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Einwirkung dieser Säuren auch bei Ortho- und Metatoluidin, bei Acetamid, gebromtem Anilin, Naphtylamin u. s. w. gleich glatt verläuft.

Die Darstellung und Untersuchung dieser und anderer ähnlicher Verbindungen möchte ich mir vorbehalten.

Wien, Chem. Laboratorium von Professor E. Lippmann.

563. Jul. Philipp u. P. Schwebel: Zur Kenntniss der Wolframbronze.

(Eingegangen am 26. November.)

Die von Woehler zuerst durch Reduction von schmelzendem sauren Natriumwolframate im Wasserstoffstrom dargestellte, schöne, goldgelbe Verbindung, welcher man nach dem Vorgange von Malaguti³⁾ allgemein die Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3 \cdot \text{WO}_2$ beizulegen pflegt, ist durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien auf nassem Wege ausgezeichnet; weder Säuren (Flusssäure ausgenommen) noch Alkalien greifen die „Wolframbronze“ in irgendwie bemerkbarer Weise an. Dieser Umstand erschwerte bisher die Analyse des interessanten Körpers ungemein; insbesondere fehlte jeder sichere analytische Anhalt dafür, welche Oxydationsstufe des Wolframs in der Wolframbronze anzunehmen sei.

Es giebt jedoch einige Reagentien, denen die Wolframbronze auch auf nassem Wege nicht Widerstand zu leisten vermag; die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher in einzelnen Fällen die hierbei stattfindende Zersetzung auftritt, ist bemerkenswerth der geringen Reac-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1822.

²⁾ Kilmeyer, Dingl. Pol. Journ. 214, 327.

³⁾ Ann. chim. phys. 60, 284.

tionsfähigkeit gegenüber, welche man dem Körper bisher zuzuschreiben gewohnt ist.

Erhitzt man die feingepulverte Wolframbronze mit einer Lösung von Silberacetat zum Sieden oder im zugeschmolzenen Rohr mit einer Lösung von Silbersulfat auf 150° , so tritt eine anscheinend ziemlich complicirte Zersetzung ein; es resultirt ein schwärzlich graues Pulver, welches aus einem Gemenge von Silberwolframat, Wolframsäure und metallischem Silber zu bestehen scheint und von Ammoniak unter Zurücklassung von metallischem Silber zersetzt wird. Behandelt man jedoch das feine Pulver der Wolframbronze von vornherein mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, so findet schon in der Kälte, besonders schnell aber beim Erwärmen, eine vollständig glatte Umsetzung statt; es scheidet sich metallisches Silber aus, während Natriumwolframat in Lösung geht.

Dieses Verhalten der Wolframbronze gegen ammoniakalische Silberlösung eignet sich nun, zumal da die Menge des ausgeschiedenen Silbers unstreitig äquivalent ist derjenigen Menge Sauerstoff, welche zur vollständigen Oxydation erforderlich ist, vortrefflich zur Analyse der Verbindung, insbesondere auch zur Feststellung der Oxydationsstufe des Wolframs.

Eine käuflich bezogene, durch Schlämmen wie auch durch Behandlung mit Säuren und Alkalien aufs Sorgfältigste gereinigte, goldgelbe Wolframbronze ergab, mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt:

	I.	II.	Ber. für $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$
WO_3	90.86	90.91 pCt.	93.8 pCt.
Na_2O (als NaCl gewogen)	11.24	11.04 -	8.36 -
Ag	42.95	43.07 -	29.11 - .

Beim Auflösen des ausgeschiedenen Silbers in verdünnter Salpetersäure blieb bei beiden Analysen eine kleine Menge (ca. 2 pCt.) eines weissen Rückstandes zurück, welcher Wolframsäure, Silber und etwas Natron enthielt und sich aus der Lösung während des Auswaschens des Silbers ausgeschieden zu haben scheint, möglicherweise aber auch durch irgend eine in der Wolframbronze noch trotz aller Vorsicht, welche auf die Reinigung verwandt wurde, enthaltene Beimengung (Natriumwolframat oder wolframsaures Wolframoxyd) veranlasst wurde. Die Menge desselben wurde selbstverständlich von der des Silbers in Abzug gebracht, ist aber sonst bei der Berechnung, da die aus den Resultaten zu ziehenden Schlussfolgerungen hierdurch garnicht beeinflusst werden, nicht in Betracht gezogen.

Die Zusammenstellung der Resultate der Analysen mit den aus der allgemein angenommenen Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$ berechneten Zahlen, vor allen Dingen die bedeutende Differenz in der Menge

des ausgeschiedenen Silbers zeigt, dass jene Formel völlig unhaltbar ist. Das Atom- resp. Molekülverhältniss von $\text{WO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Ag}$ berechnet sich vielmehr annähernd wie 2 : 1 : 2; hieraus ergibt sich für die Wolframbronze die einfache Formel: Na WO_3 . Derselben entsprechen: $\text{WO}_3 = 90.98$ pCt.; $\text{Na}_2\text{O} = 12.16$ pCt. und $\text{Ag} = 42.35$ pCt.

Zur Bestätigung dieser Formel wurde noch eine andere, im hiesigen Laboratorium dargestellte Wolframbronze von ausserordentlicher Schönheit und augenscheinlicher Reinheit in derselben Weise untersucht. Die Resultate entsprachen vollständig der Erwartung:

WO_3	90.68 pCt.	—
Na_2O	11.64 -	12.37 pCt.
Ag	41.48 -	41.66 -

Auch hier hinterliess das Silber beim Auflösen in Salpetersäure einen geringen Rückstand, dessen Menge bei beiden Analysen jedoch nur 0.6 pCt. betrug.

In ähnlicher Weise, wie auf ammoniakalische Silberlösung, wirkt die feingepulverte Wolframbronze übrigens auch auf die alkalischen Lösungen anderer Verbindungen ein; so wird u. a. in der Siedehitze aus alkalischen Kupferlösungen Kupfer, aus alkalischen Quecksilberlösungen Quecksilber reducirt. In kochender alkalischer Lösung von Ferridcyankalium, auch in einer solchen von unterchlorigsaurem Natrium löst sich die Wolframbronze ohne Weiteres auf.

Berlin, anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

564. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Toluyldiamine.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor einiger Zeit machte Ladenburg¹⁾ auf das charakteristische Verhalten aufmerksam, welches die Orthodiamine gegen Aldehyde zeigen und schlägt daraufhin eine Reaction zur Unterscheidung dieser Basen von den Diaminen der Para- und Metareihe vor.

Nach zahlreichen Belegversuchen, welche für die Zuverlässigkeit dieser Reaction sprechen, unterzieht Hr. Ladenburg das nach Beilstein und Kuhlberg aus Nitracetoorthotoluidin dargestellte Diamin einer Prüfung, und findet, dass sich dasselbe nicht wie ein Orthodiamin verhält.

Da die Ueberführbarkeit des angewandten Nitrotoluidins in Metatoluidin die Metastellung ausschliesst, so bleibt hier nur die Parastellung für die Amidgruppen, mithin die Constitution 1.2.5

¹⁾ Diese Berichte XI, 600, 1650.

Ich habe nun vor einiger Zeit¹⁾ ein Tolylendiamin beschrieben, welches durch seine Ueberführbarkeit in Toluchinon, sowie durch seine Entstehung aus Ortho- und Metatoluidin mit Sicherheit als Paradiamidotoluol charakterisirt wird.

Vom gegenwärtigen Standpunkt der Theorie müsste nun, wenn Ladenburg's Folgerung zutreffend ist, dieser Körper mit dem Ersterwähnten identisch sein.

Der von diesem Forscher gefundene Schmelzpunkt (65°) würde für diese Annahme sprechen, da er dem von mir für meine Substanz beobachteten (64°) nahe kommt, doch sagt Hr. Ladenburg ebenso wenig wie die HH. Beilstein und Kuhlberg etwas über das Verhalten des Körpers gegen oxydirende Agentien.

Ein sorgfältiges Vergleichen beider Basen hat nun in der That ihre Identität und somit die Richtigkeit von Ladenburg's Annahme bestätigt. Da die Reactionen der Diamine durch geringe Verunreinigungen erfahrungsgemäss häufig völlig verändert werden, suchte ich mir vorerst ein völlig reines Material zu verschaffen.

Die durch Reduction des bei 130° schmelzenden Nitroorthotoluidins erhaltene Base wurde zu diesem Zweck mittelst Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat verwandelt, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Verseifen mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat völlig rein erhalten werden konnte.

Ein Vergleich mit dem aus Amidoazotoluol dargestellten, in gleicher Weise gereinigten Präparaten ergab Folgendes:

Beide Acetylderivate schmolzen bei 220° und zeigten in Krystallform, Löslichkeit u. s. w. völlige Uebereinstimmung.

Die reinen Chlorhydrate zeigten gegen Oxydationsmittel dasselbe Verhalten. Eisenchlorid z. B. bewirkte in ihren Lösungen keine Farbreaction, beim Erhitzen destillirte Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) mit den Wasserdämpfen über.

War den Lösungen vorher etwas Orthotoluidinsalz hinzugefügt, so entsand auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, bei concentrirten Lösungen ein grüner Niederschlag.

Ich glaube, dass zur Feststellung der Parastellung die Chinonreaction allein schon genügt, überhaupt lassen sich die Diamine bei völliger Reinheit recht gut durch ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien ihrer Stellung nach erkennen. Während die Orthoverbindungen intensiv gefärbte, metallschillernde, krystallinische Niederschläge abscheiden, zeigen weder die Para- noch die Metaverbindungen ähnliche Erscheinungen, während andererseits die letztern sich wieder durch Abwesenheit der Chinonreaction von den Vorhergehenden unterscheiden.

¹⁾ Diese Berichte X, 832.

Fast noch charakteristischer ist das verschiedene Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure: Während die Paraverbindungen, den Monaminen analog, Diazoverbindungen bilden, entstehen aus den Metakörpern bekanntlich dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe, aus den Orthoverbindungen dagegen ungefärbte, stickstoffhaltige, beständige Verbindungen.

Auch kann nach bisherigen Erfahrungen die Bildung chrysoidin-ähnlicher Farbstoffe bei Einwirkung auf Diazoverbindungen als charakteristische Reaction der Metaverbindungen angesehen werden.

Biebrich a/Rh., im November 1879.

565. Richard Meyer und A. Baur: Ueber Hydroxylierung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 26. November.)

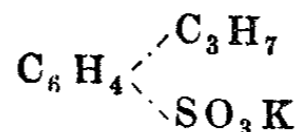
Im Verfolg seiner Untersuchungen über die directe Einführung von Hydroxyl in organische Verbindungen¹⁾ hatte der Eine von uns bereits vor einiger Zeit gefunden und gelegentlich kurz erwähnt²⁾, dass die Cumolsulfosäure, ebenso wie die Cuminsäure, durch übermangansaures Kalium sich in eine Oxysäure verwandeln lasse, während die isomere Propylbenzolsulfosäure sich abweichend verhalte. Wir haben diesen Gegenstand seither eingehender untersucht und fanden dabei die Resultate jener ersten Erfahrungen vollkommen bestätigt.

I. Normalpropylbenzol wurde nach Fittig's Angaben synthetisch dargestellt, daraus die Sulfosäure bereitet und diese in das schön krystallisirende Bariumsalz übergeführt. Durch die Analyse wurde es als wasserfrei und rein erkannt und besass auch sonst durchaus die von Fittig angegebenen Eigenschaften. — Es wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses dann in gleicher Weise, wie es bei den früheren Gelegenheiten beschrieben worden ist, bei Gegenwart von Kalihydrat durch übermangansaures Kalium oxydirt. Die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde dann mit Schwefelsäure gerade neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit kochendem, 95procentigen Alkohol extrahirt, bis das zurückbleibende Kaliumsulfat keine organischen Substanzen mehr enthielt. Aus der alkoholischen Lösung konnte dann durch Eindampfen ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten werden, welches sich bei der Analyse als unangegriffenes propylbenzolsulfosaures Kalium erwies. Im lufttrockenen Zustande enthielt es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283. 1787.

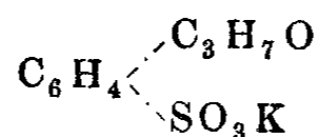
²⁾ Ebendasselbst XII, 1076.

wasser; das entwässerte Salz aber lieferte Zahlen, welche zu der Formel



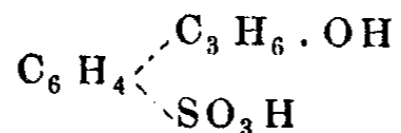
stimmten. — Als Oxydationsproduct liess sich nur Kohlensäure nachweisen, so dass die beträchtliche Menge des verwendeten Permanganates nur dazu gedient hatte, einen Theil der Substanz zu verbrennen.

II. Cumol aus Cuminsäure wurde, ebenso wie das Normalpropylbenzol, in cumolsulfosaures Barium übergeführt und dieses durch die Analyse mit dem von Fittig dargestellten Salze, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ identificirt. Es wurde daraus das Kaliumsalz bereitet und auch dieses der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat unterworfen. Durch eine Behandlung, welche genau der unter I. beschriebenen entsprach, wurde dann ein Salz erhalten, das in Alkohol erheblich löslicher ist als das propylbenzolsulfosaure Kalium und dessen Analyse zu der Formel



führte.

Es war also die Oxydation der Cumolsulfosäure in ganz gleicher Weise verlaufen, wie die früher beschriebene Oxydation der Cuminsäure, d. h. es war in der Isopropylseitenkette ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, und also eine Oxypropylbenzolsulfosäure



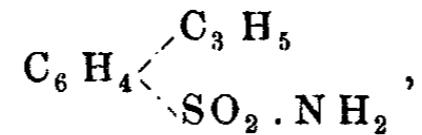
gebildet worden.

Um dieses, durch die Analyse festgestellte Ergebniss noch weiter zu bestätigen, und insbesondere um die Verschiedenheit des erhaltenen Oxydationsproductes von der Cumolsulfosäure noch sicherer zu begründen, wurden die verschiedenen, in Frage kommenden Verbindungen durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak erst in die Sulfochloride und dann in die Sulfamide übergeführt. Schon bei Ausführung der Operation gaben sich die 2, in dem Oxydationsproducte der Cumolsulfosäure enthaltenen Hydroxylgruppen durch einen relativ grösseren Verbrauch an PCl_5 zu erkennen; die Eigenschaften der erhaltenen Sulfamide mussten aber schliesslich jeden noch möglichen Zweifel beseitigen.

Normalpropylbenzolsulfamid ist ein selbst in kochendem Wasser recht schwer löslicher Körper, der daraus in fischschuppenähnlichen, glänzenden Krystallen erhalten wird. Er schmilzt bei 110° .

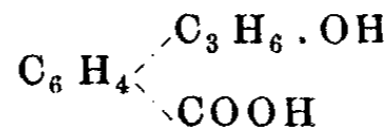
Cumolsulfamid, weniger schön als das vorige; schmilzt bei 107—108°.

Das aus dem Oxydationsproduct der Cumolsulfosäure dargestellte Amid ist schon dem Aeusseren nach mit keinem der beiden vorigen zu verwechseln; sein Schmelzpunkt liegt bei 152°. Es ist aber kein Amid der Oxypropylbenzolsulfosäure, sondern es findet bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine Abspaltung von Wasser statt unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Das erhaltene Amid ist daher Propenylbenzolsulfamid,

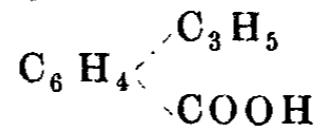


und dem entspricht ganz sein Verhalten.

Seine alkoholische Lösung entfärbt in der Kälte energisch Brom, während Cumolsulfamid sich gegen dasselbe Reagens unter gleichen Bedingungen vollkommen indifferent verhält. Das Propenylbenzolsulfamid ist noch nicht analysirt worden, weil die Menge des bisher dargestellten Körpers nicht eine genügende Reinigung gestattete. Der angegebene Schmelzpunkt kann daher vielleicht noch nicht als völlig genau betrachtet werden. Aber die Natur der Verbindung, welche aus ihrem Verhalten gegen Brom wohl ziemlich sicher hervorgeht, dürfte um so weniger einem Zweifel unterliegen, als bei früherer Gelegenheit ¹⁾ eine ganz analoge Reaction beobachtet wurde: die Oxypropylbenzoësäure,



geht durch Einwirkung von Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in die ungesättigte Propenylbenzoësäure,



über.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche sind eine neue Bestätigung der früher ausgesprochenen Vermuthung, dass nur Wasserstoffatome in tertiärer Stellung einer directen Oxydation zu Hydroxyl fähig sind: die Isopropylgruppe enthält ein solches Wasserstoffatom, die normale Propylgruppe aber nicht. Aus demselben Grunde gelang auch früher die directe Ueberführung der Cuminsäure und der Isobuttersäure in die entsprechenden Oxysäuren. Hinsichtlich des letzteren Falles kann jetzt noch nachgetragen werden, dass es vollkommen unmöglich war, unter den Oxydationsproducten der normalen Buttersäure bemerkbare Mengen einer Oxysäure zu entdecken. Da inzwischen auch von

¹⁾ R. Meyer und J. Rosicki, diese Berichte XI, 1790 und 2172.

anderer Seite¹⁾ Beobachtungen mitgetheilt worden sind, welche die vermuthete Gesetzmässigkeit bestätigen, so dürfte die letztere nunmehr wohl als begründet zu betrachten sein. Nichtsdestoweniger sind wir noch mit ferneren Versuchen zu ihrer Controle beschäftigt.

Chur, 22. November 1879.

566. C. Graebe: Ueber Vorkommen von Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze.

(Eingegangen am 25. November.)

Hr. Diehl hat vor längerer Zeit in der Fabrik von Hrn. K. Oehler in Offenbach a/M. die interessante Beobachtung gemacht, dass in dem nicht gereinigten Phosphin (Chrysanilin) in ziemlicher Menge eine farblose Base enthalten ist.

Als Material zur Darstellung des Phosphins dient bekanntlich die Mutterlauge von der Fuchsingewinnung. Dieselbe wird mit Salz und Kalk niedergeschlagen; der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und durch Ueberschuss von Salpetersäure das schwerlösliche und schön krystallisirende, salpetersaure Chrysanilin gefällt.

Aus der Mutterlauge des Chrysanilins scheidet sich nach Hrn. Diehl's Beobachtung auf einen stärkeren Zusatz von Salpetersäure ein farbloses und nicht färbendes Salz im krystallisirten Zustand aus. Die grössere Menge derselben Substanz wird aber beim Fällen des Rohphosphins mit Salz und Kalk nicht mit abgeschieden, sondern geht in die hierbei entstehende Mutterlauge über. Durch Natronlauge bildet sich aus dieser Flüssigkeit ein Niederschlag, der neben Kalk und kohlensaurem Kalk die farblose organische Base enthält.

Das mir von Hrn. Diehl zugesandte farblose, krystallisirte Salz habe ich untersucht und gefunden, dass es aus fast reinem salpetersaurem Paraleukanilin besteht. Da ich anfangs vermuthete, es stünde zum Chrysanilin in näherer Beziehung, so habe ich eine grössere Menge mit salpetriger Säure und Alkohol nach demselben Verfahren behandelt, welche die HH. E. u. O. Fischer zur Umwandlung des Rosanilins in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe benutzt haben.

Das Produkt der Reaktion war reines Triphenylmethan. Eine Beimengung niedrig verschmelzender Kohlenwasserstoffe, die auf die Gegenwart von gewöhnlichem Leukanilin hingewiesen hätte, habe ich nicht beobachtet.

Die Eigenschaften des in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslichen, in farblosen Blättchen krystallisirenden Salzes liess keinen Zweifel, dass es salpetersaures Paraleukanilin ist. Die abgeschiedene

¹⁾ W. v. Miller, diese Berichte XI, 1526, 2216; XII, 1544.

Base schmolz ungefähr bei 180° , wie bei Paraleukanilin aus Pararosanilin. Der Schmelzpunkt ist aber schwer zu beobachten, da sich die Substanz beim Erhitzen färbt. Das salzsaure Salz zeigte die charakteristische Eigenschaft der salzsauren Leukaniline. Beim Erhitzen an der Luft wurde es zum Theil in Rosanilin verwandelt. Der so aus dem Offenbacher farblosen Salz erhaltenen Farbstoff färbte Wolle wie Fuchsin und gab dasselbe Absorptionsspectrum. Das salzsaure Salz im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{19}H_{19}N_3, 3HCl$ entsprechen.

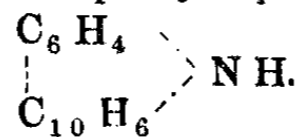
Es tritt nun die Frage auf, ist das Paraleukanilin ein Produkt der Einwirkung von Arsensäure auf das Gemenge von Anilin und Toluidin, oder entsteht es erst aus dem Pararosanilin durch nachherige Reduction? Der Umstand, dass die farblose Base in den Fuchsinmutterlaugen auftritt, ohne dass beim Auskochen eine Säure oder ein Reduktionsmittel angewandt wurde, scheint mir dafür zu sprechen, dass das Paraleukanilin ein directes Reactionsprodukt der Fuchsinmelze ist. Es ist wohl kaum zulässig, das constante und verhältnissmässig reichliche Auftreten des Paraleukanilins auf eine Einwirkung der Arsensäure auf die Wände der eisernen Schmelzkessel zurückzuführen.

Man könnte sogar die entgegengesetzte Frage aufwerfen, ob die Leukaniline nicht die ersten Produkte in der Fuchsinmelze sind und sich die Farbstoffe dann aus denselben durch Oxydation bilden? Vielleicht ergeben sich in der Technik Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage, welche sicherlich für die Industrie von Interesse ist, da es, wie bekannt, noch nicht gelungen ist, gute Ausbeuten bei der Darstellung des Rosanilins zu erzielen. Eine genauere Kenntniss des Verlaufs der Farbstoffbildung würde vielleicht zu einem besseren Gewinnungsverfahren führen.

567. C. Graebe u. W. Knecht: Synthese des Phenylnaphtylcarbazols.

(Eingegangen am 25. November.)

Zu Anfang dieses Jahres¹⁾ theilten wir mit, dass der hochsiedende stickstoffhaltige Körper, den Hr. Brunck im Rohanthracen aufgefunden hat, als ein Carbazol von der Zusammensetzung, $C_{16}H_{11}N$, aufzufassen ist. Wir sprachen damals die Ansicht aus, derselbe sei vielleicht ein Derivat eines der beiden theoretisch möglichen Phenylnaphtaline, es sei ein Imidophenylnaphtalin,



¹⁾ Diese Berichte XII, 341.

Synthetische Versuche haben die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigt.

Als wir zuerst α -Phenylnaphtylamin durch eine glühende Röhre leiteten, war unter den Reaktionsprodukten kein Körper aufzufinden, der mit dem Carbazol identisch ist. Es traten andere Substanzen auf, die wir später untersuchen werden. Wir wiederholten dann denselben Versuch mit β -Phenylnaphtylamin. Dasselbe lieferte in der That das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, unter denselben Bedingungen, unter denen Diphenylamin in Carbazol übergeht. Die Eigenschaften wie die analytischen Resultate beweisen die vollkommene Identität des synthetisch erhaltenen Körpers mit dem aus Theer isolirten. Wir schlagen für das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, den Namen Phenylnaphtylcarbazol als Derivat eines Phenylnaphtylins vor.

Vollkommen auflösen lässt sich bisher obige Formel nicht, da es noch festzustellen ist, welche Stellung die Bindstelle des Benzols und Naphtalins zu dem Stickstoff einnimmt und ob das Phenylnaphtalin der α - oder β -Reihe angehört. Hierzu fehlen uns vorläufig noch die Anhaltspunkte.

Die experimentellen Details unserer bisherigen Untersuchung werden wir in Kürze in Liebig's Annalen mittheilen.

568. C. Loring Jackson: Ueber die relative Ersetzbarkeit des Broms in den Monobrombenzylbromiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]

(Eingegangen am 20. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor ungefähr drei Jahren habe ich die Beschreibung einer einzelnen Bestimmung der relativen Ersetzbarkeit des in der Seitenkette befindlichen Broms in den drei Brombenzylbromiden veröffentlicht¹⁾, um mir das weitere Fortsetzen dieser Arbeit vorzubehalten. Weitere Versuche haben aber bald die Unzuverlässigkeit der dort angegebenen Methode und die Unrichtigkeit der dadurch erhaltenen Zahlen ergeben. Die Arbeit ist seitdem verschiedener Umstände wegen sehr langsam fortgeschritten, und erst jetzt bin ich im Stande, eine Reihe von Resultaten, die ziemlich untereinander übereinstimmen, der Gesellschaft vorzulegen, welche durch folgende Methode erhalten wurden. Je 1 g Brombenzylbromid wurde in mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade sieben Minuten erhitzt, alsdann wurden 25 ccm einer warmen, gesättigten Lösung von Natriumacetat in neunundneunzigprocentigem Alkohol zugegossen, und nach einer bestimmten Zeit die Einwirkung durch Zugießen einer

¹⁾ Diese Berichte IX, 931.

bestimmten Menge Wasser, die zur Fällung aller organischen Stoffe hinreichte, unterbrochen. In der filtrirten Lösung wurde das gebildete Bromnatrium durch Volhard's vortrefflichen Schwefelcyanitrimethode bestimmt.

Nachdem zwei Versuche mit je zwei Portionen Parabrombenzylbromid die Brauchbarkeit der Methode gezeigt hatten, wurde die folgende Reihe von Bestimmungen ausgeführt.

Zeit in Minuten	Procent der ganzen Menge Brom aus		Meta- in Procent der entsprechen- den Para-Zahl
	Para	Meta	
5	26.79	19.42	72
10	39.39	30.26	77
20	54.74	41.54	76
30	58.78	47.43	81
		Im Mittel	76.

Auch habe ich die Orthoverbindung in Arbeit genommen und Zahlen erhalten, die auf das Verhältniss Ortho: Para = 50:100 hinweisen; weil aber die Abweichungen von diesem Verhältniss mit der Aufbewahrungzeit des im Exsiccator stehendes Orthobrombenzylbromids stiegen, war ein freiwilliges Zersetzen der Substanz anzunehmen, welche Annahme durch zwei nach der Reihe von Versuchen ausgeführte Brombestimmungen bestätigt wurde, die zehn Procent zu wenig ergaben. Die Erklärung in welcher Weise diese Zersetzung vor sich geht, muss bis auf eine spätere Abhandlung aufgeschoben werden, aber es ist einleuchtend, dass diese Substanz (ein nicht unzersetzt destillirendes Oel) sich zu solchen Versuchen wenig eignet, und dass man keinen besonderen Werth auf das Verhältniss Ortho: Para = 50:100 legen kann.

Die eben gegebenen Zahlen wurden durch vier frühere Versuche welche mit Natriumacetat unter etwas verschiedenen und allerdings nicht so genauen Umständen angestellt waren und im Mittel Ortho: Meta: Para = 52:77:100 ergaben, bestätigt. Auch ein Versuch mit einer ganz verschiedenen Methode, d. h. Erhitzen der drei Brombenzylbromide mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 135°, und Bestimmung des gebildeten Bromwasserstoffs, hat das Verhältniss Ortho: Meta: Para = 54:76:100 geliefert.

Aehnliche Versuche mit den drei aromatischen Isomeren sind bis jetzt, so weit mir bekannt, nur in einem Falle angestellt worden. Post und Mertens¹⁾ bestimmten 1875 die Menge Bariumcarbonat, welche wässrige Lösungen der drei Nitrophenole aufzunehmen ver-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1549.

mögen und erhielten folgende Zahlen: Meta löste 0.3471 g Bariumcarbonat, Ortho 0.5637 g, Para 0.6044 g, die nicht mit den meinen übereinstimmen, auch selbst in der Reihenfolge nicht. Ich werde zunächst Versuche derselben Art mit den Parachlor-, Parabrom- und Parajodbenzylbromiden anstellen.

Cambridge, Vereinigte Staaten von Amerika, October 1869.

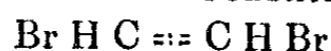
569. E. Demole: Ueber die Constitution des Dibromäthylens.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

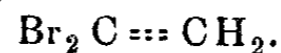
Soeben lese ich in diesen Berichten 1879, Heft 16, S. 2073 eine Arbeit von Herrn Anschütz über den nämlichen Gegenstand, womit sich gegenwärtige Mittheilung befasst.

Es existiren 2 Körper von der Formel $C_2 H_2 Br_2$, der eine ist Acetylendibromid und der andere Dibromäthylen.

Herr Anschütz beweist auf ziemlich zulässige Weise, dass das Acetylendibromid die symmetrische Constitution



besitzt, woraus er schliesst, dass das Dibromäthylen unsymmetrisch ist:



Diese Anschauungsweise ist nicht übel, scheint mir indessen unvollständig zu sein in Betreff der Constitution des Dibromäthylens, da diese nur auf ganz indirecte Weise bewiesen wird.

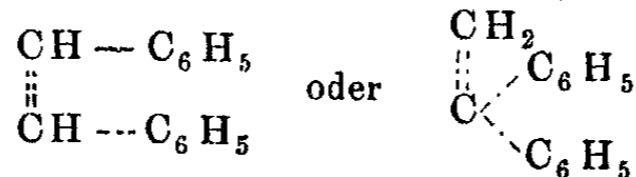
Uebrigens wird man durch folgende Thatsachen sehen, dass ich zu demselben Resultate gelange, wie Herr Anschütz, und zwar auf rein experimentellem Wege.

An und für sich ist die Constitution des Dibromäthylenderivates richtig, insofern dieselbe zur Erklärung der Oxydationserscheinung, welche dieser Körper unter dem Einflusse von freiem Sauerstoffe bei gewöhnlicher Temperatur erleidet, dienen kann.

Da ich von den Herren Friedel und Crafts die Erlaubniss erhalten habe, Dibromäthylen auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken zu lassen, ist es mir gelungen mit Bestimmtheit die asymmetrische Constitution des Dibromäthylens festzustellen.

Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen in Gegenwart von Chloraluminium.

Mittelst dieser schönen von Friedel und Crafts aufgefundenen Reaction konnten bei der Einwirkung obiger Körper die beiden Bromatome des Dibromäthylens durch Phenylgruppen ersetzt, und die beiden symmetrisch und asymmetrisch constituirten Körper



erhalten werden. Ausserdem hätte man auch noch Phenyl-derivate des Aethans (Triphenyl-derivate) erhalten können und zwar auf analoge Weise, wie dieses bei der Reaction von Benzol auf Aethylen in Gegenwart von Chloraluminium stattfindet.¹⁾

28 g reines Dibromäthylen (87—92° C) wurde in 150 g Benzol (Schmelzpunkt 5—6°C) aufgelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 40—50 g Chloraluminium nach und nach portionenweise versetzt. Die Reaction verläuft ziemlich ruhig und wird erst gegen das Ende, wenn die Temperatur sich etwas gesteigert hat, etwas lebhafter. Die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wurde behufs Absorption in Wasser geleitet.²⁾

Zur Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit während einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser behandelt, die kohlenwasserstoffhaltige Schicht getrennt und letztere auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Es hinterbleiben 2 Körper, wovon einer zwischen 170—190°, und der andere oberhalb 350° siedet.

Ersterer Körper, durch fractionirte Destillation gereinigt, siedet bei 174—176° C., und stellt eine syrupartige, bromfreie, farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die einen angenehmen Geruch besitzt, und selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht krystallisationsfähig ist.

Wasser löst den Körper nicht, dagegen Alkohol und Aether. Die Analyse der Verbindung ergiebt die Formel $C_{14}H_{12}$, welche die des Stylbens oder Diphenyläthylens ist. Die übrigen Eigenschaften: Siedepunkt und Aggregatzustand stimmen mit denen des von Herrn Hepp beschriebenen Diphenyläthylens³⁾ überein.

Um einen Beweis von der asymmetrischen Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zu geben, wurde dieser mittelst Chromsäure zu Essigsäure oxydirt. Die Reaction ist sehr lebhaft und von reichlicher Kohlensäureentwicklung begleitet; nachdem letztere beendigt, wurde etwas überschüssiges Natriumcarbonat hinzugegeben, wobei sich Krystalle abschieden, welche abgepresst und nach vorherigem Trocknen bei 100° der Destillation unterworfen wurden. Es destillirt nur ein Körper (Siedepunkt 295—300° C.), der beim Erkalten plötzlich zu grossen, von rhombischen Prismen gebildeten Krystallen, die bei 48°

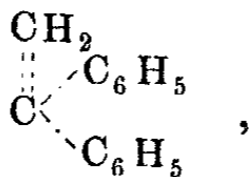
¹⁾ Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. de Paris 1879, No. 12.

²⁾ Auf diese Weise erhält man 85 pCt. des Broms in Form von Bromwasserstoff. Indessen muss beachtet werden, dass diese Säure theilweise im Benzol aufgelöst bleibt und dass ferner wahrscheinlich während der Reaction Chloraluminium Salzsäure entwickelt.

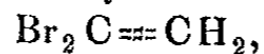
³⁾ L. Hepp, Diese Berichte VII, 1409 und Jahresbericht 1873, S. 377.

schmelzen, erstarrt. Der so erhaltene Körper ist reines Benzophenon, dessen Formel sich übrigens auch aus den Analysen ergeben hat.

Der zwischen 274=276° C. siedende Kohlenwasserstoff ist somit asymmetrischer Stylben,



das entschieden auch aus dem asymmetrischen Dibromäthylen,

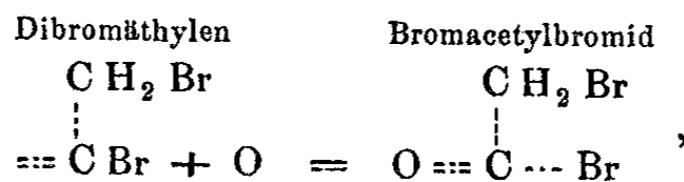


entsteht, so dass die Constitution dieses Körpers definitiv bestimmt ist. Was den Körper anlangt, dessen Siedepunkt oberhalb 350° liegt und der sich ebenfalls bei der Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen in Gegenwart von Chloraluminium bildet, so ist es mir noch nicht gelungen, denselben im reinen Zustande zu erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe eines der Triphenyläthane oder auch ein Gemisch der beiden Isomeren ist.

Nächstens hoffe ich einige Versuche über die Oxydation des Dibromäthylens mittelst freiem Sauerstoff mittheilen zu können, um meine früher ausgesprochene Ansicht hierüber definitiv festzustellen oder gänzlich umzustürzen.

Ohne vorläufig über diese Frage entscheiden zu wollen, möchte ich zum Schlusse noch folgende Bemerkung machen:

Da es bewiesen ist, dass im Dibromäthylen die beiden Bromatome nur an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so scheint es mir von nun an gerathen, die Fittig'sche Anschauungsweise¹⁾, nach welcher das Dibromäthylen 2 freie Valenzen besitzt und sich folgendermassen mit Sauerstoff verbindet



wegzulassen.

Die Erklärung dieser Oxydationserscheinung war sicher äusserst einfach, es ist aber nicht mehr möglich, derselben Rechnung zu tragen.

Genf, den 22. November 1879.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 176.

Correspondenzen.

570. E. Baumann: Bericht über physiologische Chemie.

Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.

Latschenberger und Schumann. Genauer quantitativer Nachweis des Chlors in den thierischen Flüssigkeiten ohns Verbrennung. III, S. 161—176. Aus thierischen Flüssigkeiten, welche neben Chloriden organische Substanzen enthalten, die mit Silbernitrat Niederschläge geben, werden diese organischen Verbindungen durch Kupfersulfat und Zusatz von Natronlauge bis zur neutralen Reaction gefällt; in der entsprechend verdünnten und vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kann der Chlorgehalt in der üblichen Weise durch Titriren genau bestimmt werden. Bei Gegenwart von Traubenzucker ist das Verfahren nicht anwendbar.

De Jonge. Weitere Beiträge über das Verhalten des Phenols im Thierkörper, III, S. 177. Nach Phenolbehandlung nimmt die saure Reaction des Harns nicht ab, obschon die Schwefelsäure in demselben zum grösseren oder kleineren Theile in Aetherschwefelsäure umgewandelt erscheint; auch auf die Gesamtausscheidung der Schwefelsäure übt die Phenolvergiftung keinen merkbaren Einfluss. — Nach Versuchen am Menschen bewirkt Einnahme sehr kleiner Mengen von Phenol (3—10 mg) keine merkbare Steigerung der Phenolausscheidung im Harn, eine solche konnte erst nachgewiesen werden, wenn 20—40 mg Phenol aufgenommen wurden. Nach Einnahme von 20 mg Parakresol wurde noch keine vermischte „Phenolausscheidung“ beobachtet, sie trat aber ein nach Eingabe von 40 mg. — Im Harn von Kaninchen, der vor dem Versuche kein Brenzcatechin enthielt, konnte dasselbe, nach Eingabe 4—5 mg Brenzcatechin mit dem Futter, deutlich nachgewiesen werden.

Karl Maydl. Ueber die Abstammung des Glykogens III, S. 186. Verfasser findet, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchern, dass nach verschiedenartiger Fütterung die Leber und die Muskeln der Thiere (Hühner) stets dasselbe Glykogen enthalten, welches nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in allen Fällen gleiche Mengen von Traubenzucker liefert.

Demant, Beitrag zur Lehre über die Zersetzung des Glykogens in den Muskeln. III, S. 200. Werden die Muskeln von so eben getödteten Thieren mit einer 1 procentigen Phenollösung imprägnirt, so bleibt der Gehalt derselben an Glykogen, das sonst in kurzer Zeit

verschwindet (s. S. 699), im Laufe von vielen Stunden unverändert. Die Umwandlung des Glykogens in den Muskeln besteht nach Verfasser in einem fermentativen Prozesse, welcher durch das Phenol verhindert wird.

A. Kossel, über die chemischen Wirkungen der Diffusion. III, S. 207. Das neutrale phosphorsaure Natrium (Na_3PO_4) wird in wässriger Lösung durch die Diffusion in der Weise zersetzt, dass in die äussere Flüssigkeit Natriumhydroxyd neben phosphorsaurem Natrium übertritt; in der Innenflüssigkeit verringerte sich das Verhältniss von Natrium zu Phosphorsäure, das beim Beginn des Versuchs 3:1 betrug, nach 22 stündiger Dauer der Diffusion auf 2,79:1. Das neutrale phosphorsaure Natrium (Na_3PO_4) befindet sich demgemäss in seiner wässrigen Lösung schon im Zustande theilweiser Zersetzung; dafür sprechen auch die thermochemischen Untersuchungen von Graham, Thomsen und Berthelot über die Verbindungen des Natriums mit Phosphorsäure. Das einfach saure, phosphorsaure Natrium Na_2HPO_4 zeigt bei der Diffusion keine merkbare Zersetzung.

H. Bayer. Ueber die Säuren der menschlichen Galle. III, S. 293, Durch längeres Kochen der wässrigen Lösung der gallensauren Salze aus menschlicher Galle mit Barytwasser wurden die gepaarten Gallensäuren vollständig zerlegt, dabei wurde das Barytsalz einer neuen Cholalsäure, der Anthrocholsäure, erhalten.

Die Säure selbst wurde aus dem mehrfach gereinigten Barytsalze durch Salzsäure abgeschieden, nach dem Trocknen in Aether gelöst und durch Petroleumäther aus der ätherischen Lösung in feinen Nadeln oder in Form von vier- und sechsseitigen Prismen abgeschieden; die Anthrocholsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, das sie bei 135° abgibt; die Zusammensetzung der getrockneten Säure ist: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$; sie löst sich leicht in Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser und Zusatz von Aether krystallinisch gefällt. Ihre Lösung lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, ihr specifisches Drehungsvermögen ist etwa $= +50.3^\circ$. Sie ist einbasisch und bildet mit Barium und Kalium gut krystallisirende Salze. Beim Erhitzen auf 188° geht sie unter Wasserabspaltung in Anthropodyslysin, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$, über, das durch Kochen mit Alkalien in die Anthrocholsäure zurückverwandelt wird.

Th. Weyl, Spaltung von Tyrosin durch Fäulniss, III, 312—322. Ausführliche Mittheilung der auf S. 354 dieses Bandes publicirten Versuche.

v. Schröder, Ueber die Bildung der Hippursäure im Organismus, III, Seite 323—331. Weiske hatte die Beobachtung gemacht, dass bei einem aus Ackerbohnen und Kartoffeln bestehenden Futter der Versuchshammel Benzoësäure, die ihm einge-

führt war, unverändert im Harn wieder ausschied; wurde Benzoësäure und Glycocoll eingegeben, so erschien im Harn keine Hippursäure und sogar mit dem Futter eingegebene Hippursäure trat im Harn als Benzoësäure auf. Die Wiederholung der Versuche Weiske's an einem Thier derselben Species ergab, dass unter den von Weiske angegebenen Bedingungen verfütterte Benzoësäure im Harn zum grössten Theile (90—96 pCt.) als Hippursäure erscheint.

Bei reiner Kartoffelnahrung wurde aus der eingegebenen Benzoësäure verhältnissmässig weniger Hippursäure gebildet. Die Erklärung, wesshalb Weiske in einer Reihe von Versuchen nur Benzoësäure im Harn seines Versuchstieres fand, ist vielleicht darin zu suchen, dass durch Fäulnisfermente die Hippursäure während des Eindampfens des Harns zersetzt worden war.

Geoghegan. Ueber die Constitution des Cerebrins, III, Seite 332—338. Das von Lecithin und Cholesterin befreite, aus Alkohol krystallisirte Cerebrin enthält im Mittel mehrerer Analysen 68.7 pCt. C, 10.9 pCt. H und 1.5 pCt. N. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht aus dem Cerebrin eine bei 62—65° schmelzende, stickstofffreie Substanz, die Verfasser Cetylid nennt. Das Cetylid, $C_{22}H_{42}O_5$, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich; durch schmelzendes Aetzkali wird es unter Entwicklung von Wasserstoff und Sumpfgas in Palmitinsäure übergeführt. Die Ausbeute an Cetylid beträgt etwa 85 pCt. des verarbeiteten Cerebrins; ausser dem Cetylid entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Cerebrin eine in Wasser lösliche, alkalische Kupferlösung reducirende Säure, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt.

F. Hoppe-Seyler, Ueber das Chlorophyll der Pflanzen. Abhandlung, III, S. 339—350. Ausführliche Beschreibung der vom Verfasser S. 1555 mitgetheilten Ergebnisse.

F. Hoppe-Seyler, Ueber Gährungsprocesse, Synthese bei Gährungen, III, 351—361.

Bei längerer Fäulnis des Glycerins bei Luftabschluss entstehen unter Kohlensäure und Wasserstoffentwicklung Alkohole und in reichlicherer Menge fette Säuren. Das Alkoholgemisch begann bei 80° zu sieden; von demselben gingen 34 pCt. zwischen 80 und 100°, 26 pCt. bei 100—116°, 40 pCt. bei 116—158° über; es bestand vorzugsweise aus Hexylalkohol und Aethylalkohol. Die fetten Säuren begannen bei 118° zu sieden; die grössere Menge derselben destillirte bei 195—205°, und enthielt reichliche Mengen von Capronsäure, neben geringeren Quantitäten von niedriger siedenden, fetten Säuren.

Vergleicht man die Produkte der Glycerinfäulniss mit denjenigen, welche bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Glycerin bei höherer Temperatur gebildet werden, so ergeben sich manche gemeinsame Gesichtspunkte für diese Vorgänge. Milchsäure entsteht aus Glycerin bei kürzerer Dauer der Fäulniss (Fitz) und bei der Einwirkung von Aetzkali (Herter). Beim vorsichtigen, aber ziemlich schnellen Erhitzen von milchsaurem Kalk mit überschüssigem Natronkalk in einer Verbrennungsröhre entstehen neben Essigsäure relativ reichliche Mengen von Buttersäure, Capronsäure und festen fetten Säuren; die letzteren bilden mit Baryt in Wasser unlösliche Salze, die concentrirte Lösung der Natriumverbindungen derselben erstarrt in der Kälte zu einem festen Seifenleim. Wird milchsaurer Kalk im Oelbade auf 210° und schliesslich bis 280° erhitzt, so entstehen hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure, daneben in geringerer Menge Buttersäure und feste, fette Säuren, Ameisensäure und Oxalsäure. Alkohole wurden bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Milchsäure oder Glycerin nicht erhalten.

Am Schlusse giebt Hoppe-Seyler eine Uebersicht der aus den ermittelten Thatsachen sich ergebenden Folgerungen über die Entstehung der Fette, beziehungsweise der Fettsäuren derselben in Thieren und Pflanzen.

W. Salomon. Ueber den Ort der Hippursäurebildung beim Pflanzenfresser III, Seite 365. Das Blut, die Muskeln und die Leber nephrotomirter Kaninchen enthalten nach Eingabe von benzoësaurem Natron Hippursäure in so erheblicher Menge, dass es unzweifelhaft erscheint, dass auch in der Norm ein Theil der Hippursäure nicht in den Nieren, sondern in anderen Geweben entsteht. Da Bunge und Schmiedeberg festgestellt haben, dass die Hippursäure bei Hunden in den Nieren aus Benzoësäure und Glycocoll gebildet wird, so ergeben sich hieraus Unterschiede hinsichtlich der chemischen Vorgänge bei Hunden und Kaninchen, wie sie Salkowski schon in anderen Fällen beobachtet hat.

F. Hoppe-Seyler. Ueber Lecithin in der Hefe, III, Seite 374—380. Hoppe-Seyler hat aus dem Lecithin der Hefe, das durch wiederholte Behandlung mit Aether möglichst gereinigt war, die Spaltungsprodukte des Lecithins: Glycerinphosphorsäure und Cholin, dargestellt und durch deren Eigenschaften und weitere Zersetzungsprodukte charakterisirt, so dass das Vorkommen des Lecithins in der Hefe als unzweifelhaft erscheint.

Demant. Zur Kenntniss der Extractivstoffe der Muskeln, III, S. 381—390. Vergleichende Bestimmungen des Gehaltes der Muskeln hungernder und normal ernährter Tauben an Kreatin (+ Kreatinin), Hypoxanthin + Xanthin, und Milchsäure ergaben,

dass die Muskeln der hungernden Thiere etwa 3 Mal so viel Kreatin enthielten als die Muskeln der normalen Thiere. Verfasser erklärt diese Anhäufung des Kreatins beim hungernden Thiere durch die bei der Inanition eintretende Verlangsamung des Lymphstroms und durch die Annahme eines gesteigerten Eiweisszerfalls im Muskel selbst. Bei normalen Tauben fehlen Xanthin und Hypoxanthin vollständig, sie finden sich aber bei langdauernder Inanition verhältnissmässig reichlich. Der Milchsäuregehalt der Muskeln nimmt im Hungerzustande etwas ab.

Sotnitschewsky. Ueber Phosphorvergiftung, III, Seite 391. In der frischen Leber von Hunden, die mit Phosphor vergiftet wurden, findet sich Leucin und Tyrosin; diese Stoffe sind also nicht als post-mortale Fäulnisprodukte der Gewebssubstanz anzusehen, sondern sind während des Lebens in den Organen gebildet worden. Die Chylusresorption scheint bei der Phosphorvergiftung sehr herabgesetzt zu sein.

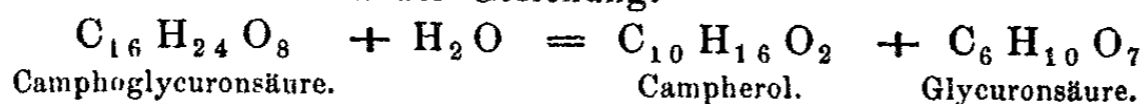
O. Schmiedeberg und H. Meyer. Ueber Stoffwechselprodukte nach Campherfütterung, III, Seite 422—450. Der Harn von Hunden, welchen Campher eingegeben wurde, enthält drei Säuren, die Umwandlungsprodukte des Camphers darstellen: α -Camphoglycuronsäure, β -Camphoglycuronsäure, und eine stickstoffhaltige Säure wahrscheinlich Uramidocamphoglycuronsäure.

Die α -Camphoglycuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Täfelchen, die in 16—20 Tb. kaltem Wasser löslich sind, das Krystallwasser entweicht bei 100° schwer, leicht beim Trocknen im Vacuum bei 90 — 100° ; wasserfrei schmilzt sie bei 128 — 130° . Kupferoxyd wird von der Säure bei Gegenwart von Alkali gelöst, aber auch bei längerem Kochen nicht reducirt. Ihre Lösung dreht die Ebene des polarischen Lichtes nach links; specifisches Drehungsvermögen $\alpha_D = -32.8^\circ$. Das Silbersalz, $C_{16}H_{23}AgO_8$, krystallisirt in feinen Nadeln; ein Bariumsalz, $C_{16}H_{22}BaO_8 + 2H_2O$, krystallisirt schwer; mit überschüssigem Baryt entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz.

Die β -Camphoglycuronsäure besitzt bis auf die Krystallisationsfähigkeit alle Eigenschaften der α -Camphoglycuronsäure; ihr Silbersalz ist etwas leichter löslich als das der isomeren Säure und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Die Camphoglycuronsäuren zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Campherol, $C_{16}H_{16}O_2$, und Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$. Das Campherol ist ein neues Hydroxyderivat des Camphers und isomer mit dem aus Monochlorcampher durch alkoholische Kalilauge darstellbaren Oxycampher; es ist in Aether leicht, in Wasser nicht löslich, und schmilzt bei 197 — 198° ; seine Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts; bei der Oxydation mit Salpetersäure wird es in Camphersäure übergeführt.

Die Glycuronsäure geht beim Verdunsten leicht unter Wasserabspaltung in ein grosse monokline Tafeln bildendes Anhydrid, $C_6H_{10}O_7$, über, das in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich ist. Die Lösung derselben dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali löst sie Kupferoxyd auf und reducirt dasselbe beim Kochen zu Oxydul. Die Glycuronsäure ist einbasisch; ihr Bleisalz krystallisirt schwer in kleinen, farblosen Säulen. Die Spaltung der Camphoglycuronsäure erfolgt unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:



Die Glycuronsäure ist ohne Zweifel ein Abkömmling des Traubenzuckers und in der Camphoglycuronsäure in ätherartiger Verbindung mit dem Campherol.

571. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Archiv der Pharmacie (Bd. 12) theilt Hr. O. Schlickum eine „neue Methode der alkalimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure“ (S. 925) mit, welche darauf beruht, dass eine wässrige Phosphorsäurelösung Cochenilletinctur wie andere Säuren gelb färbt und dass diese Färbung in Violetthroth umschlägt, sobald ein Wasserstoff der Phosphorsäure durch Metall ersetzt, also ein zweifach saures Salz entstanden ist. Andere starke Mineralsäuren stören nicht durch ihre Gegenwart, da dieselben beim Titriren mit Normalalkali und bei Anwendung der Cochenilletinctur als Indicator vor der Phosphorsäure mit dem Alkali sich sättigen. Bei Anwendung von phosphorsauren Salzen, die in Wasser löslich sind, titriert man nach Zugabe der Tinctur mit Normalsalpetersäure bis zum Verschwinden der violett-rothen Färbung. Ausserdem lässt sich nach Hrn. Schlickum Phosphorsäure bei der Untersuchung der Lösung der freien Säure oder eines zweifach sauren Salzes mit Ammoniak in der Weise maassanalytisch bestimmen, dass man zur Lösung derselben eine genügende Menge Magnesiumsulfat und Lackmustinctur hinzufügt und Normalammoniak binzuliessen lässt, bis die Flüssigkeit nicht mehr violett sondern blau erscheint. Man braucht natürlich für freie Phosphorsäure $3 NH_3$, für ein zweifach phosphorsaures Salz $2 NH_3$. Bei der Untersuchung von phosphorsauerm Kalk endlich kocht man die Substanz zunächst mit Natriumsulfat, versetzt die Flüssigkeit ohne zu filtriren mit Cochenilletinctur und Normalsalpetersäure bis zur Gelbfärbung [wodurch zugleich diejenige Menge des Kalks bestimmt wird, welche mehr als der Verbindung

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ entsprechend in der Substanz enthalten ist], fügt nun Lackmustinctur und Magnesiumsulfat hinzu und titirt mit Normalammoniak bis zur Blaufärbung.

Hr. E. Reichardt „Untersuchung von Erdproben eines Gottesackers auf thierische Zersetzungsproducte“ (S. 421) theilt mit, dass bei Beantwortung der Frage, ob die Bebauung eines seit längerer Zeit nicht benutzten Begräbnissplatzes aus hygienischen Gründen zu inhibiren sei, aus dem hohen Stickstoffgehalt einer solchen Erde (ca. 0.28 pCt.) und ferner aus dem Auftreten von Thieröl beim Erhitzen derselben im geschlossenen Raum auf die Anwesenheit thierischer Substanzen geschlossen werden könne.

In Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 199, schlägt Hr. C. Zimmermann als Reagens „zur Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe“ das Rhodanammonium vor. Das Zink wird von den übrigen Metallen derselben Gruppe in der Weise getrennt, dass die vollkommen neutral gemachte Lösung mit überschüssigem Rhodanammonium versetzt bei $60-70^\circ$ mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, wodurch nur Zink gefällt wird. In der Lösung werden alsdann die Rhodanverbindungen durch Salpetersäure zerstört.

Eisen wird von Kobalt und Nickel getrennt, indem man zur Lösung, welche das Eisen als Oxydverbindung enthalten muss, Rhodanammonium im Ueberschuss setzt und dann tropfenweise neutrales Natriumcarbonat, bis eben die rothe Farbe des Rhodaneisens verschwunden ist, hinzufügt. Dadurch wird alles Eisen als Oxydhydrat gefällt, während Kobalt und Nickel in Lösung bleiben. Vom Uran wird Eisen ebenfalls bei Gegenwart von überschüssigem Rhodanammonium durch Natriumcarbonat bei Kochhitze getrennt. Schliesslich wird die Beobachtung mitgetheilt, dass die Fällung des Urans durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak gefördert, bei grosser Verdünnung sogar erst hervorgerufen wird.

Die HH. Jobst und Hesse veröffentlichen daselbst ihre Untersuchungen „über die Cotorinden“ (S. 17) ausführlicher. Ferner hat Hr. W. Spring seine Untersuchung „über die Nichtexistenz der Pentathionsäure“ (S. 97) auch in deutscher Sprache publicirt.

Im Anschluss daran theilt Hr. Spring „über einige neue basische Quecksilbersulfidsalze“ (S. 116) mit, dass der gelbe Niederschlag, der auf Zusatz von salpersaurem Quecksilberoxydul in einer Lösung von Tetrathionsäure entsteht, die Zusammensetzung $\text{Hg}_4\text{S}_5\text{O}_4$ besitzt, jedoch ein Gemenge von 1 Atom Schwefel mit der Verbindung $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4$ ist. Diese Verbindung betrachtet Hr. Spring als $3\text{HgS} \cdot \text{HgSO}_4$ constituirte. Sie ist unlöslich in Wasser, ist, wenn ganz rein, bis 120° beständig, löst sich leicht in Königswasser und in einer Lösung von Brom in Salzsäure und geht beim Erwärmen mit gewöhn-

licher Salpetersäure auf 95—100° in die Verbindung $\text{HgS} \cdot 3\text{HgSO}_4$ über. Die Substanz $3\text{HgS} \cdot \text{HgSO}_4$ wird trithiobasisches Quecksilbersulfat, die daraus entstehende Verbindung $\text{HgS} \cdot 3\text{HgSO}_4$ monothiobasisches Quecksilbersulfat genannt. Hr. Spring vergleicht damit die durch Digestion von Zinnober mit Schwefelsäure zu erhaltende Verbindung $2\text{HgS} \cdot 2\text{HgSO}_4$ und schliesst daran eine Reihe von Betrachtungen über eine Anzahl basischer Quecksilbersulfate.

Hr. R. Benedikt „über Bromoxylderivate des Benzols“ (S. 127) hat gefunden, dass Phenol, ebenso Salicylsäure und Paroxybenzoësäure durch überschüssiges Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Tribromphenol, sondern in die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$, welche als Tribromphenolbrom $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3 \cdot \text{OBr}$ bezeichnet wird, übergeht. Dieses Bromid kann nicht aus Weingeist, wohl aber aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden und bildet stark glänzende citronengelbe Blättchen, die bei 118° schmelzen und bei 125° sich unter Bromentwicklung zersetzen. Beim Kochen mit Weingeist zersetzt es sich zu Tribromphenol, zu derselben Verbindung wird es durch Zinn und Salzsäure reducirt; mit Anilin setzt es sich zu Tribromanilin und Tribromphenol, mit Phenol glatt zu Tribromphenol um; beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird es in isomeres Tetra-bromphenol (Schmp. 118°) verwandelt.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18, Ergänzungsheft) bespricht Hr. H. Precht in einer längeren Abhandlung unter dem Titel „die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid“ (S. 509) zunächst die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln, um ein namentlich von Platinchlorür freies Platinchlorid darzustellen. Als dann werden die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Platinchlorid-doppelsalze mitgetheilt. Das Kaliumplatinchlorid löst sich in 42 600 Th. absolutem, in 37 300 Th. 90proc. und in 26 400 Th. 80proc. Weingeist. Das Natriumplatinchlorid, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist unlöslich in reinem Aether, in allen Verhältnissen löslich in kochendem und bei 15° in 2.51 Th. Wasser. In Weingeist löst sich das vom Krystallwasser befreite Salz weit leichter als das krystallwasserhaltige, ersteres in 2.07 Th. absolutem Weingeist, letzteres ist in absolutem Weingeist leichter löslich als in 95proc. (bei 15° in 15.9 Th.), weil es durch absoluten Weingeist zum Theil in wasserfreies Salz übergeführt wird. Von einer Mischung gleicher Theile Weingeist und Aether wird das Salz zu 2.43 pCt. gelöst. Das Magnesiumplatinchlorid, $\text{MgPtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, löst sich in 23.1 Th. absolutem Weingeist, das Bariumplatinchlorid, $\text{BaPtCl}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$, zerfällt beim Kochen mit Weingeist in seine Componenten. Für die Bestimmung des Kaliums selbst schlägt Hr. Precht vor, die etwa vorhandene Schwefelsäure durch genaues Ausfällen mit Chlorbarium zu entfernen, die Lösung mit der genügenden

Menge Platinchlorid zu versetzen, zum Syrup einzudampfen und den Rückstand mit absolutem Weingeist zu behandeln.

In einer zweiten Abhandlung „maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure“ (S. 521) empfiehlt Hr. Precht die Titration der Schwefelsäure mittels Chlorbarium.

Hr. W. Ohl empfiehlt die elektrolytische Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer und hebt deren Vortheile in einer ausführlichen Abhandlung (S. 523) hervor.

Hr. T. Schwarzenbach beschreibt einen neuen Schüttelapparat (S. 531), Hr. R. Leeds bespricht „die Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser, in Säuren u. s. w. mit Metadiamidobenzol und mit Jodkalium“ (S. 535). Hr. K. Kraut macht auf die verschiedene Schnelligkeit des Filtrirens mit den verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten Filtrirpapier aufmerksam.

Hr. O. Brenken „über die Untersuchung der mineralischen Schmieröle“ (S. 546) schlägt vor, die Werthbestimmung dieser Oele sich erstrecken zu lassen auf 1) die Bestimmung des spec. Gew.; 2) die Bestimmung der Temperatur, bei welcher entzündliche Gase sich entwickeln, wobei zu beachten ist, dass die Oele beim Erhitzen nicht oder nur sehr wenig schäumen; 3) die Bestimmung des Erstarrungspunktes; 4) die Bestimmung der ungelösten Bestandtheile, welche selbst in geringer Menge nicht vorhanden sein dürfen; 5) das Verhalten gegen Natronlauge vom spec. Gew. 1.4, welche nach dem Schütteln und Erwärmen auf 100° sich klar abscheiden muss; 6) das Verhalten gegen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45, welche keine oder nur sehr geringe Erwärmung hervorrufen darf; 7) das Verhalten gegen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.53, durch welche nur höchstens Gelbfärbung entstehen darf; 8) Die Prüfung auf Schleim und Säuren durch Schütteln mit Wasser. Das Wasser muss sich klar abscheiden und darf nicht sauer reagiren.

Hr. A. Wagner „Bildung von Stickoxydgas durch Zersetzung des Salpeters in der Glühhitze“ (S. 552) hatte bereits früher vorgeschlagen, zur Bestimmung der Salpetersäure in ihren Alkalisalzen die zu untersuchende Substanz mit Chromoxyd im Kohlensäurestrom zu glühen und das entstehende Stickoxyd entweder volumetrisch zu bestimmen oder über Normallauge aufzufangen, durch Sauerstoffzufuhr in Salpetersäure wieder zu verwandeln und die nicht gesättigte Lauge zurück zu titriren.

Hr. Wagner hat nun eine Reihe anderer Stoffe mit Salpeter geglüht, und die Menge des dabei entstandenen Stickoxyds volumetrisch bestimmt. Manganoxydul lieferte 96—97, Mangancarbonat 84—88 pCt. NO, Kupferoxydul 97 pCt., Natriumsulfit 76 pCt., Schwefel ca. 64 pCt. NO, endlich Zinnoxidul, ein Gemenge von Stickoxyd und Kohlenoxyd. Hr. Wagner hat deshalb, weil Zinnoxidul angeblich

durch Glühen von Zinnoxidulhydrat im Kohlensäurestrom dargestellt werden soll, das Zinnoxidul selbst im Kohlensäurestrom geglüht und in der That reichliche Mengen von Kohlenoxyd erhalten. Ausserdem wurde constatirt, dass beim Glühen von Eisenchlorür mit überschüssigem kohlensaurem Natron im Kohlensäurestrom Kohlenoxyd gebildet wird.

Hr. A. Gawalovski „gasvolumetrische Gehaltsbestimmung der Kohlensäure“ (S. 560) beschreibt einen vereinfachten, in den Fabriken verwendbaren Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Gasen.

Hr. G. Merling „über Verbindungen des Lithions mit Phosphorsäure“ (S. 563) bestätigt zunächst die Genauigkeit der Bestimmung des Lithiums als Trilithiumphosphat und beschreibt alsdann das Lithiummeta- und -pyrophosphat.

Hr. L. L. de Koninck macht auf „die Angreifbarkeit des Platins durch schmelzende kohlensaure Alkalien“ aufmerksam.

Zur „Trennung von Fetten und Seifen“ schlägt Hr. J. Wolff die Extraction der zu untersuchenden Substanz mit reinem, von Benzol und Nitrobenzol freiem Anilin vor.

In der Chemikerzeitung schlägt Hr. E. Freise (S. 699) „ein neuer Indicator“ Blauholzinctur statt des Lackmus als Indicator bei der Alkalimetrie vor. 50 g bestes Blauholz werden bei ca. 40° mit 1 l Wasser 24 Stunden digerirt und die Lösung rasch filtrirt. Die Lösung, welche durch Säuren charakteristisch gelb, durch Alkalien blaviolett gefärbt wird, lässt den Uebergang der einen Farbe in die andere sehr rasch und scharf erkennen.

Ferner befindet sich daselbst das Colorimeter von C. H. Wolff, eine vereinfachte Modification des Dubosq'schen Colorimeters, beschrieben.

572. A. Kopp, aus Paris, 1. November 1879.

Comptes rendus No. 6.

(11. August 1879.)

Ueber die Säuren, welche bei der Destillation der Verseifungsprodukte neutraler Fettkörper mit überhitztem Wasserdampf entstehen von den HH. Cahours und Demarçay. Bei dieser Operation bilden sich Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe, von welchen letzteren eine Reihe von Homologen der Sumpfgasreihe isolirt werden konnten, die dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie die von den HH. Pelouze und Cahours aus dem amerikanischen Petroleum gewonnenen zeigten.

Die bei der Destillation gebildeten Säuren halten hartnäckig Kohlenwasserstoffe zurück, welche durch Kochen des Gemenges mit sehr verdünnter Natronlauge entfernt werden, und zwar muss das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis der Geruch der Kohlenwasserstoffe verschwunden ist. Die Säuren beginnen bei 210° zu destilliren, und geht der grösste Antheil bei dieser Temperatur über; dann steigt das Quecksilber rasch bis 310° und darüber, und in der Retorte bleibt eine feste, krystallinische Masse zurück. Durch häufigeres Fractioniren in dem Apparat der HH. Henninger und Lebel konnten die normalen Fettsäuren bis zu der von Lieben und Rossi synthetisch dargestellten Caprylsäure isolirt werden. Die Kalksalze krystallisiren sämmtlich mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei 100° schon entweicht. Die Oenanthyl- und Caprylsäuren scheinen von ihren Isomeren verschieden zu sein.

Die Eigenschaften der sehr genau studirten Säuren sind in der Kürze folgende:

Valeriansäure siedet zwischen 183 und 185° und erstarrt bei 35 bis 36° in glänzenden Lamellen. Die Dichte ist $= 0.945$ bei 17.5° . Der farblose Methyläther siedet zwischen 129 und 129° , und seine Dichte ist 0.895 bei 17° . Der Aethyläther siedet bei 145 bis 146° ; Dichte 0.878 bei 18.5° .

Das Kalksalz, $(C_5H_9CaO_2)_2 + H_2O$, bildet glänzende Blätter, verliert sein Krystallwasser bei 100° und ist mehr in der Wärme als in der Kälte löslich.

Capronsäure siedet zwischen 202 und 204° , wird bei -7° fest und besitzt die Dichte 0.933 bei 23° ; ihr Methyläther siedet 151 bis 152° , und seine Dichte ist $= 0.889$ bei 19° . Der Aethyläther siedet bei 167 bis 168° ; Dichte $= 0.878$ bei 19° .

Oenanthylsäure siedet zwischen 221 und 223° , wird bei 13 bis 14° starr und bildet glänzende Blätter oder Tafeln mit Fettgeruch; Dichte 0.924 bei 21° . Der Methyläther siedet bei 172.5 bis 173.5° ; Dichte 0.889 bei 18° . Der Aethyläther siedet bei 187 bis 188° ; Dichte 0.877 bei 17° . Wird die Säure mit Brom 24 Stunden lang auf 100° erhitzt, so erhält man die Monobromsäure; diese giebt mit alkoholischem Ammoniak die Amidooenanthylsäure, $C_7H_{13}(NH_2)O_2$, das höhere Homologen des Leucins.

Caprylsäure siedet bei 239 bis 241° , wird bei $+7^{\circ}$ fest und bildet weichere Krystalle als die vorige Säure; ihre Dichte ist gleich 0.923 bei 17° . Ihr Aethyläther siedet zwischen 192 und 194° , erstarrt bei -40° und zeigt die Dichte $= 0.887$ bei 18° . Der Aethyläther siedet bei 207° und erstarrt bei -47° ; Dichte $= 0.878$ bei 17° . Das Calciumsalz ist löslicher in der Kälte als in der Wärme, obgleich es sich selbst bei 100° nur in geringer Menge löst und beim langsamen Erkalten in sehr feinen Lamellen ausfällt. Mit Brom verbindet

sich die Säure zu $C_8H_{15}BrO_2$, und kann man aus diesem Bromprodukt mit Ammoniak das Amidderivat, $C_8H_{15}NH_2O_2$, welches in weissen Lamellen krystallisirt, und mit Säuren gut charakterisirte Salze bildet, erhalten.

Ueber die Dichte einiger organischen Substanzen mit hohen Siedepunkten von Hrn. Troost. Die bei der Bestimmung von Dampfdichten erhaltenen Zahlen können erst dann zur Bestimmung der Aequivalente dienen, wenn der untersuchte Dampf auch die Eigenschaften eines wirklichen Gases besitzt. Bei den über 200° siedenden organischen Substanzen lassen sich aber nicht zwei Dampfdichtebestimmungen bei sehr verschiedenen, weit über dem Siedepunkte gelegenen Temperaturen ausführen; daher wandte Hr. Troost bei diesen Versuchen verminderten und wechselnden Luftdruck an.

Phtalsäureanhydrid wurde unter einem Druck von 206 mm und 748 mm bei dem Siedepunkt des Quecksilbers vergast. Die berechnete Dichte entspricht 4 Vol. = 5.13; das Aequivalent = 4 Vol. Die Dichte des Resorcins wurde im Quecksilberdampf unter 240 mm und Atmosphärendruck bestimmt. Die berechnete Dichte ist für 4 Vol. = 3.81. Das Volumäquivalent = 4 Vol. Benzoësäureäthyläther wurde bei 261° unter gewöhnlichem Druck und bei 141 mm geprüft; die berechnete Dichte ist 5.2 für 4 Vol. Die Dichte der Amylbenzoësäure wurde unter einem Druck von 61.83 und 749.90 mm bei 280° genommen. Die berechnete Dichte für 4 Vol. ist = 6.65. Das Aequivalent in Volumen = 4 Vol.

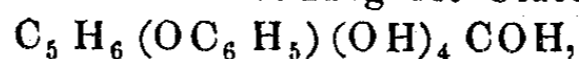
Ueber die Dichte des Chlors bei hoher Temperatur von Hrn. A. Lieben. Die HH. Victor und Carl Meyer kommen in ihrer epochemachenden Arbeit (diese Berichte XII, 1426) zu dem sehr wichtigen Resultat, dass bei 1240 bis 1567° die Dichte des Chlors nicht mehr = 2.45 ist, sondern dass sie von 600° an geringer wird und bis auf 1.63 fällt. Das Molekulargewicht ist nicht mehr 74, sondern 47.3, und da diese Zahl kein Multiplum des gewöhnlich angenommenen Atomgewichts des Chlors 35.5 ist, nehmen die Verfasser an, dass das Chlor kein Element sei, dass es vielleicht Sauerstoff enthält, oder dass, wenn es ein einfacher Körper ist, sein Atom 35.5 aus kleineren Atomen zusammengesetzt ist: $Cl = \frac{1}{2}Cl = 11.83$.

Hr. Lieben macht nun darauf aufmerksam, dass, wenn die Versuche der HH. Meyer keine Fehlerquellen, wie Angreifbarkeit der Wandungen der Porzellangefässe oder des Platins durch Chlor enthalten, die erlangten Resultate doch mit dem gewöhnlich angenommenen Atom- und Molekulargewicht des Chlors in Uebereinstimmung gebracht werden können. Es genügt die Annahme, dass Chlor bei 700° einem anderen Ausdehnungsgesetz folgt als die übrigen Gase, dass nämlich sein Ausdehnungscoëfficient etwas grösser als der des Sauerstoffs, Stickstoffs, Schwefels oder Quecksilbers ist.

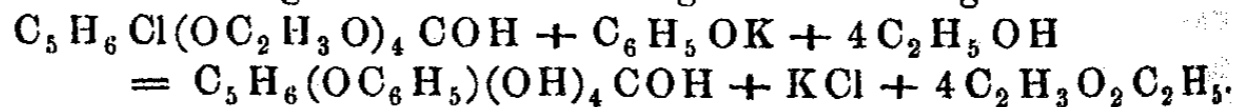
Die Gase folgen bei hoher Temperatur nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetz, und ihre Zusammendrückbarkeit ist sehr verschieden. Natterer konnte beispielsweise bei einem Druck von 2790 Atmosphären nicht mehr 2790, sondern nur 1008 Volume Wasserstoff in einem Raum, welcher unter Atmosphärendruck ein Volumen enthielt, comprimiren. Derselbe Raum enthielt unter einem Druck von 2790 Atmosphären nur 705 Volume Stickstoff anstatt 2790 Volume. Auch ist der Ausdehnungscoefficient der verschiedenen Gase bei 1200 bis 1600° bisher nicht genau ermittelt worden.

Man kann auch noch auf andere Weise die kleinere Dichte des Chlors erklären. Die Moleküle dieses Körpers (Cl_2) könnten nämlich bei sehr hoher Temperatur eine wirkliche Dissociation erleiden und sich in einzelne Atome spalten. Wäre diese Dissociation vollständig, so müsste auch die Dichte des Chlors nur die Hälfte = 1.23 betragen. Bei gewissen Temperaturen könnte nun diese Zersetzung unvollständig bleiben, so dass einzelne Moleküle sich in Atome spalteten und dass freie Atome sich wieder zu Molekülen (Cl_2) vereinigten. Ist dann nur die Hälfte der Moleküle in einzelne Atome aufgelöst, so wird die Dichte des Gases $\frac{2}{3}$ der nicht zersetzten Moleküle sein.

Ueber die Synthese des Phenolglucosids und des Orthoformylglucosids oder Helicins von Hrn. A. Michael. Hr. Michael hat Verbindungen dargestellt, welche identisch oder isomer mit den Glucosiden sind, und hat ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren, Kupfer- und Silbersalze geprüft. Er liess auf Acetochlorhydrose (von Hrn. Colley durch Behandeln von Glucose mit Acetylchlorid erhalten) Kaliumphenolat und salicylignsaures Kalium einwirken. Aequivalente Mengen von Acetochlorhydrose und Kaliumphenolat wurden in absolutem Alkohol gelöst, kalt gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Es bildet sich fast sofort ein Niederschlag von Kaliumchlorid, während die weingeistige Lösung nach dem Verdampfen eine ölige, nach kurzer Zeit erstarrende Substanz zurücklässt. Durch Krystallisation aus wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle wurden lange, concentrisch gruppirte Nadeln erhalten, welche bei 171 bis 172° schmelzen und sich in kaltem Wasser lösen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird daraus Phenol und Glucose in Freiheit gesetzt, welche Zersetzung gleichfalls eintritt, wenn die wässrige Lösung mit Emulsin auf 40° erhitzt oder nur mit Kalilauge gekocht wird. Die wässrige Lösung lenkt das polarisirte Licht nach rechts ab. Die Zusammensetzung des Glucosides ist



und seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf salicylignsaures Kalium

wurde Helicin auf dieselbe Weise erhalten. Die Zusammensetzung des Orthoformylphenylglucosids ist $C_5H_6(OC_6H_4COH)(OH)_4COH$. Es ist leicht löslich in warmem Wasser, viel weniger in kaltem, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 175 bis 176° und zersetzt sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Glucose und Salicylaldehyd. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, und nimmt diese Lösung mit Zink und einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht eine rothe Farbe an, die von der Bildung des Salicins herrührt. Acetochlorhydrose giebt mit der Natriumverbindung des Saligenins eine Substanz, welche mit dem Saliretin von Beilstein und Seelheim identisch zu sein scheint. Sie bildet eine weisse, amorphe, in Wasser lösliche Masse. Die vorliegende Arbeit soll auch noch auf andere Verbindungen ausgedehnt und besonders die Synthese einer Anzahl natürlich vorkommender Glucoside versucht werden.

Hr. Varenne hat die Verbindung von Chromsäure mit Kaliumfluorid untersucht. Lässt man Fluorwasserstoffsäure langsam in eine concentrirte, kochende Lösung von doppeltchromsaurem Kalium fließen, so dass die Säure im Ueberschuss ist, so scheiden sich nach dem Eindampfen der braunen Lösung bis zum Verschwinden der Fluorwasserstoffdämpfe beim Erkalten schöne, rothgefärbte Krystalle ab. Diese werden durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt, verwittern leicht, greifen das Glas an und besitzen die Zusammensetzung $KFl, 2CrO_3$. Durch Schwefelsäure wird Fluorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, und mit Alkalien verwandelt sich das rothe Salz in Kaliumfluorid und das entsprechende Chromsäuresalz.

Ueber die Bildung von krystallisirten Metalloxyden mit Hilfe von Kaliumcyanid von Hrn. Varenne. Wird ein Zinnoxidulsalz mit Kaliumcyanid behandelt, so fällt Zinnoxidul nieder; kocht man aber noch einige Zeit, so verwandelt sich der Niederschlag in Krystalle von Oxyd, welche sich in Alkalien auflösen. Das Zinnoxid wird gewaschen, mit Wasser ausgekocht und bildet ein schwarzviolettes, krystallinisches Pulver, welches Hände und Papier wie Plombagin schwärzt und sich in Säuren löst.

Ueber die Identität von Diisoprenhydrat und Kautchin mit Terpin von Hrn. Bouchardat. Der Verfasser hat schon früher gezeigt, dass das durch trockene Destillation des Kautschuks erhaltene Kautchin, $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln mit trockener Salzsäure, besonders in Gegenwart von etwas Aether, sich in krystallisirtes, zweifach chlorwasserstoffsaures Salz verwandelt, dessen Eigenschaften mit denen des Zweifachchlorwasserstoffterpentinöls übereinstimmen. Ebenso sollte das Diisopren, das durch Erhitzen von Isopren erhalten wurde, mit Salzsäure dieselbe Verbindung geben. Schliesslich konnten die Kohlenwasserstoffe noch in ihre Hydrate umgewandelt werden, welche sich

leicht vergleichen liessen und mit denen des Terpentinöls übereinstimmend gefunden wurden.

Wird Kautchin mit einem Gemenge von 3 Theilen Alkohol von 80 pCt. und 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure gemischt, so sind nach einem Jahre noch keine Krystalle abgesetzt; mischt man aber die untere, alkoholische Schicht mit etwas Wasser und setzt sie der Luft aus, so entsteht eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Der Kohlenwasserstoff wurde in zweifach chlorwasserstoffsäures Salz verwandelt und dieses endlich mit alkoholischem Kali in Terpinol, $C_{20}H_{32}, H_2O$. Dieses Terpinol gab beim Behandeln mit Alkohol und Salpetersäure nach sechs Monaten das Terpin.

Das Zweifachchlorwasserstoff-Kautchin verflüssigt sich beim Mischen mit Alkohol und Salpetersäure und giebt nach sechs Monaten Krystalle des Hydrats, welches mit dem auf die vorher beschriebene Methode bereiteten identisch ist. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 117 bis 122°. Das Terpin des Terpentinöls schmilzt bei 117 bis 121° und verwandelt sich durch längeres Erwärmen in wasserfreies Terpin, welches schon bei 150 bis 160° in langen, prismatischen Nadeln sublimirt. Die Krystallform dieser Terpene ist dieselbe; sie leitet sich von einem orthorhombischen Prisma von 102° 4' ab.

Das Diisopren wurde auf dieselbe Weise durch Stehenlassen des Terpinols, welches selbst durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das zweifach chlorwasserstoffsäure Salz erhalten war, mit Alkohol und Salpetersäure in Hydrat verwandelt.

Comptes rendus No. 7.

(18. August 1879.)

Ueber die Absorption des Stickoxyds durch die Eisenoxydulsalze von Hrn. Gay. Nach Peligot soll das Stickoxyd mit den Eisenoxydulsalzen eine Verbindung von der Zusammensetzung $4FeSO_4 + NO_2$ eingehen; doch können diese Salze nach Versuchen des Hrn. Gay je nach der Temperatur und dem Luftdruck verschiedene Mengen von Stickoxyd aufnehmen, wobei sich dann folgende Verbindungen bilden:

$3FeSO_4 + NO_2$ bei gewöhnlichem Luftdruck und wenn die Temperatur 8° nicht übersteigt, $4FeSO_4 + NO_2$ bis 25°. Bei 25° verlieren aber die Lösungen von Stickoxyd, welche unter dieser Temperatur gesättigt wurden ihr Gas, und man erhält $5FeSO_4 + NO_2$. Diese Körper zersetzen sich sehr leicht; wird z. B. Wasserstoff durch deren Lösung geleitet, so bleibt nur das Eisenoxydulsalz unzersetzt.

Einwirkung von Zinkchlorid auf normalen Butylalkohol von HH. Le Bel und Greene. Der Isobutylalkohol giebt bei dieser Behandlung nach Hrn. Le Bel zuerst Isobutylene $(CH_3)_2C=CH_2$ und das Butylene des Erythrits oder das normale Dimethyläthylen

$\text{CH}_3\text{CH}::\text{CH}-\text{CH}_3$. Der normale Butylalkohol lieferte nur normales Dimethyläthylen.

Thermochemische Untersuchungen über das Nitroglycerin von Hrn. Boutmy. In der Pulverfabrik zu Vonges wird seit 1872 ein Verfahren zur Darstellung von Nitroglycerin angewendet, welches auf Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Sulfoglycerin beruht. Wird dies Verfahren mit dem gewöhnlich angewandten verglichen, so findet man:

Verfahren von Vonges.

100 Glycerin + 320 Schwefelsäure entwickeln . . .	14	Calorien.
280 Schwefelsäure + 280 Salpetersäure	5.4	-
Gemisch der beiden Sulfosäuren	11.4	-

Directes Verfahren.

100 Glycerin entwickeln	0	Calorien.
600 Schwefelsäure + 280 Salpetersäure	9	-
Gemisch der Salpeterschwefelsäure und 100 Glycerin .	21.9	-

Die Temperaturerhöhung, welche in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäss durch die Mischung der beiden Sulfosäuren stattfindet, beträgt:

$$\frac{11.4}{0.980 \times 0.53} = 21.9 \qquad \frac{21.9}{0.980 \times 0.53} = 41.1.$$

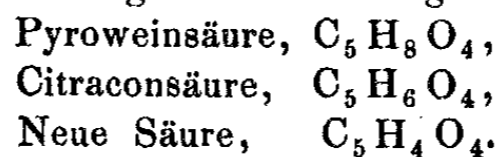
0.53 ist die specifische Wärme des Gemenges.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei der in Vonges üblichen Bereitungsweise die Temperaturerhöhung um 20° geringer als bei dem gewöhnlichen Verfahren ist.

Hr. Esbach kann die von Hrn. Méhu erhaltenen Resultate nicht bestätigen. Es ist wohl richtig, dass eine Lösung von Glucose und Harnstoff mehr Gas liefert als Harnstoff allein, aber diese grössere Ausbeute steht nicht im Verhältniss mit der Harnstoffmenge, sondern steigt mit der zugesetzten Glucose. Das unterbromigsäure Natrium wirkt nämlich auf Glucose unter Gasentwicklung ein, und ist es also nicht der Harnstoff, welcher die gefundene Menge Gas liefert, sondern der Zucker selbst. Auf diese Notiz hin entspinnt sich eine Discussion der beiden Autoren, in welcher jeder seine Behauptung aufrecht erhält, ohne weitere Versuchsergebnisse mitzutheilen.

Wird nach Hrn. Bourgoin Bromcitronsäure zur Hälfte mit Kali gesättigt um das saure bromcitronsäure Salz zu erhalten, so bilden sich beim langsamen Verdunsten Krystalle von Kaliumbromid. Trennt man die syrupdicke Flüssigkeit durch Aether ab, so hinterbleibt beim Verdunsten eine neue, unkrystallisirbare, sehr dickflüssige Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$. Sie unterscheidet

sich von der Citraconsäure durch einen Minusgehalt von 2H und steht mit ihren Homologen in folgender Beziehung:



Ueber die Oxysäuren des Schwefels von Hrn. Maumené. Die Einwirkung von Jod auf unterschwefligsauren Baryt, welche den HH. Fordos und Gélis die Tetrathionsäure lieferte, soll nach Hrn. Maumené noch sieben andere Säuren geben, je nachdem ein Ueberschuss von Jod oder von unterschwefligsaurem Salz angewandt wird. Zwei dieser Säuren sind dargestellt und näher untersucht worden: S_2O_3 und S_6O_8 . Die zweite bildet sich, wenn 3 Aeq. S_2O_3Ba und 2 Aeq. Jod gemischt werden. Nach 3 bis 4 Tagen entfärbt sich das Gemisch, und man bringt das erhaltene Produkt auf einen Trichter, wo dann die Jodbariumlösung abläuft und man mit Alkohol auswäscht. Das Bariumsalz wird beim Behandeln mit salpetersaurem Silber schwarz; das Natriumsalz ist sehr löslich und schießt in grossen Krystallen an.

Ueber die Zusammensetzung der Schiefer von Hr. Maumené. Nach den Analysen verschiedener Chemiker sind die Schiefer ein Eisen- und Thonerdesilicat mit etwas Magnesia aber ohne kohlen-sauren Kalk. Bei den Analysen von drei Sorten Schiefen fand Hr. Maumené

Schiefer von Angers	= 0.051	kohlensauren Kalk
Schiefer von de la Chambre, Savoyen	= 0.275	-
Schiefer von Lavagna, Italien	= 0.537	-

Diese Zusammensetzung erklärt die Veränderungen, welche etliche Schiefersorten durch die Einwirkung der Atmosphäre erleiden.

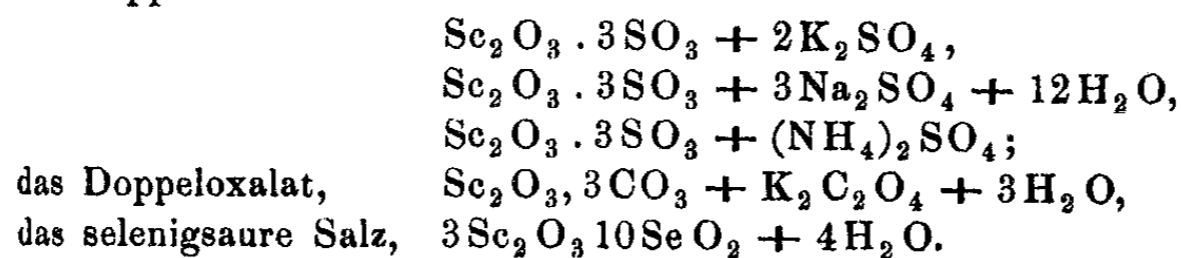
Ueber das Scandium von Hrn. Cleve. Hr. Nilson zeigte am 24. März dieses Jahres die Entdeckung eines neuen Elementes, des Scandiums, an, welches er aus dem Ytterbium ausgezogen hatte. Einige Wochen später wurde dasselbe Metall von Hrn. Cleve in dem Gadolinit und dem Yttriotitanit von Norwegen aufgefunden, doch findet es sich nur in geringen Mengen in den zwei letztgenannten Mineralien. Ersteres enthält nur 0.002 pCt. des Oxyds, das letztere 0.065 pCt. Das einzige Oxyd des Scandiums, das Scandin, hat die Formel Sc_2O_3 , welche durch die der Doppelsulfate von Scandium und Ammoniak, der Doppelsulfate von Scandium und Kalium, sowie des selenig-sauren Salzes bestätigt wird. Das Atomgewicht ist gleich 45, das Molekulargewicht des Oxyd's $Sc_2O_3 = 45.94$, welche Zahl sehr von der von Hrn. Nilson angegebenen (105.83) abweicht.

Das Scandin, Sc_2O_3 , bildet ein weisses, leichtes, der gebrannten Magnesia gleichendes Pulver, welches von den stärksten Säuren nur schwierig angegriffen wird, jedoch löslicher in diesen als die Thon-

erde ist. Die Schwefelsäure liefert eine voluminöse, weisse Masse das Sulfat. Die Dichte des Oxyds ist annähernd 3.8.

Das Oxydhydrat bildet einen weissen, voluminösen, dem Thonerdehydrat sehr ähnlichen Niederschlag, der, in einem Ueberschuss von Ammoniak und Kalilauge unlöslich, die Ammoniumsalze nicht zersetzt. Die Salze des Scandiums sind farblos; sie besitzen einen zusammenziehenden, herben Geschmack, welcher sehr von dem süsslichen der Yttriaerde verschieden ist. Das salzsaure Salz besitzt folgende Reactionen: Es giebt in der Gasflamme kein Spectrum; Kalilauge oder Ammoniak erzeugen einen voluminösen, im Ueberschuss der Reagentien unlöslichen Niederschlag; kohlen-saures Natrium bringt eine im Ueberschuss sich lösende Fällung hervor. Schwefelwasserstoff wirkt nicht ein; Schwefelammonium fällt das Hydrat; phosphorsaures Natrium bildet einen gelatinösen, Oxalsäure einen käsigen Niederschlag, welcher letzterer sich bald in mikroskopische Nadeln verwandelt. Obgleich das oxalsäure Scandium löslicher als die Oxalate der anderen Metalle ist, befindet es sich doch in den ersten Antheilen, wenn man ein Gemenge von Scandium- und Ytterbiumsalzen der fractionirten Fällung unterwirft.

Hr. Cleve beschreibt das salzsaure Salz, das Nitrat, die Sulfate, die Doppelsulfate:



Die Existenz des Scandiums wurde von Hrn. Mendelejeff vorausgesagt, und zwar nannte er es Ekabor und bezeichnete seine Stellung unter den anderen Metallen.

573. A. Kopp, aus Paris, den 10. November 1879.

Comptes rendus No. 8.

(25. August 1879.)

Ueber das Verdauungsferment der *Carica papaya* von den HH. Würtz und Bouchut. Der Saft, welcher durch Einschnitte in den Baum erhalten wird, ist neutral und milchig und konnte rein nicht ohne Zersetzung von Amerika nach Europa gesandt werden, wohl aber mit Glycerin oder Zucker vermischt und mit einigen Tropfen Pfeffermünzöl aromatisirt. Er bildet eine dickliche, milchige Flüssigkeit ohne Geruch, von der Fleisch, Fibrin, Eiweiss, Gluten erweicht und bei einer Temperatur von 40° gelöst werden. Milch wird zuerst

coagulirt, dann das Casein gelöst. Dieser Saft enthält wahrscheinlich dasselbe Ferment, welches aus den fleischfressenden Pflanzen, *Nepenthes*, *Drosera* u. s. w. von den HH. v. Gorup-Besanez und Will isolirt worden ist. Diese Art vegetabilischen Pepsins wurde abgeschieden und näher untersucht. Die abfiltrirte, galatinöse Flüssigkeit giebt beim Vermengen mit absolutem Alkohol einen weissen, amorphen, leicht in Wasser löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver mit einem Gehalt von 10.6 pCt. Stickstoff bildet. Aus seinen Lösungen wird der Körper durch Bleiacetat und Gerbsäure gefällt. 0.1 g in 50 ccm Wasser löst bei 40° 10 g Fibrin. Dasselbe Verhalten zeigt er in neutraler wie in alkalischer Lösung. Das Fibrin löst sich ohne vorher aufzuquellen.

Das markige Fruchtfleisch, welches beim Abfiltriren der Flüssigkeit zurückblieb, wurde mit destillirtem Wasser gewaschen und die Lösung bei 40° eingedampft. Mit Alkohol schlägt sich auch hier ein weisses Pulver nieder, welches dieselben Verdauungseigenschaften besitzt, wie das aus der Flüssigkeit dargestellte.

Die maximale Spannung des Alzarindampfes wurde von Hrn. Troost zu ungefähr 11 mm bei 261° und 20 mm bei 276° ermittelt. Nach einer Anzahl nicht gelungener Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte bei niederem Druck in einer Stickstoff- und Kohlensäureatmosphäre wurde endlich 16.62 für vier Volume erhalten.

Reinigung des Wasserstoffs von Hrn. Lionet. Nach der Vorschrift von Hrn. Ste. Claire-Deville wird häufig Wasserstoff durch Ueberleiten über Kupfer oder Platinschwamm, welche zur Rothglut erhitzt sind, gereinigt. Diese Reinigung lässt sich aber auch sehr gut in der Kälte ausführen. Silicium- und Phosphorwasserstoffe werden aber nicht durch metallisches Kupfer, wohl aber vom Kalk zurückgehalten.

Hr. Ibrahim Mustapha hat aus dem Samen des *Ammi Wisnaga* ein Glucosid ausgezogen, das er Kellin nennt. Die Samen wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol gemischt, zur Trockene eingedampft und mit Aether ausgezogen. Das Kellin bildet weisse, feine, seidenartige Krystalle, welche sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in warmem löslich sind. Es ist ein Brech- und narcotisches Mittel.

Comptes rendus No. 9.

(1. September 1879.)

Ueber zwei neue Metalle aus dem Erbin von Hrn. Clève. Hr. Marignac hat im Erbin, welches bisher als das Oxyd eines einzigen Metalles, des Erbiums, betrachtet wurde, das Oxyd eines neuen Elementes, des Ytterbiums, gefunden. Kurze Zeit darauf erhielt er

aus dem Erbin ein neues Oxyd, dessen Salze farblos wie die des Ytterbiums sind. Die Substanz, welche dem Erbinsalze ihre schöne, rothe Farbe verleiht und das Absorptionsspectrum verursacht, d. h. das wirkliche Erbin, ist noch unbekannt. Hr. Cleve suchte dieses gefärbte Oxyd rein darzustellen, aber obgleich er über eine grosse Menge fast vollständig ytterbinfreie Rohprodukte verfügen konnte, wollte es ihm doch nicht gelingen, ein rothes Oxyd von constantem Molekulargewicht darzustellen. Hr. Thalén hat die Absorptionsspectren verschiedener Fällungen untersucht und aus dieser Untersuchung geht hervor, dass das Spectrum des früheren Erbins aus drei verschiedenen Oxyden zusammengesetzt ist. Die Farbe der Lösungen dieser verschiedenen Niederschläge ist sehr verschieden. Die Fraction, welche auf Ytterbin behandelt worden war, ist roth mit violettem Stich gefärbt, während die die Ytterbin enthaltenden eine orangerothe Farbe besitzen. Das Radical des Oxyds, welches sich zwischen Ytterbin und Erbin stellt und welches durch ein Band 6840 in dem rothen Theil des Spectrums charakterisirt wird, soll nach Hrn. Cleve den Namen Thulium, hergeleitet von Thulé, dem ältesten Namen Scandinaviens, tragen. Sein Atomgewicht ist ungefähr 113. Das wirkliche Erbium besitzt die gemeinschaftlichen Bänder und sein Atomgewicht ist = 110—111; sein Oxyd ist hell rosenroth. Das dritte, durch y und z charakterisirte Metall soll ein geringeres Atomgewicht als 108 haben. Sein Oxyd scheint gelb zu sein und Hr. Cleve schlägt für dasselbe den Namen Holmium vor.

Ueber die Reactionen des Mannits bei Gegenwart von wolframsauren Salzen von Hrn. Klein. Das Auftreten eines Rotationsvermögens bei Gemengen von Borax und Mannit ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden. Hr. Klein untersuchte noch andere Salze, konnte aber nur für die Wolframate dieselben Eigenschaften entdecken.

Wolframsaures Natrium, WoO_4Na_2 , hat keine Wirkung, wird aber das parawolframsaure Natrium, $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$, mit Mannit gekocht, so zeigt dieser eine Ablenkung von 36' nach rechts. Die kalte Lösung war neutral und zeigte kein Rotationsvermögen, während die zum Kochen erhitzte dagegen sauer war. Lösungen von metawolframsauren Salzen sind vor oder nach dem Kochen mit Mannit inactiv.

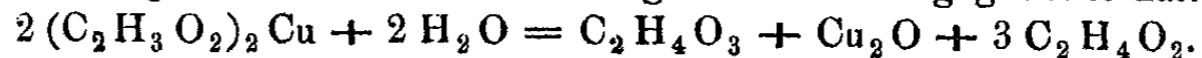
Comptes rendus No. 11.

(15. September 1879.)

Ueber das Spectrum der der Yttriagruppe angehörenden Erde von Soret. Dieser Chemiker macht einige Bemerkungen über die Arbeit des Hrn. Cleve und erinnert daran, dass er schon vor mehr als einem Jahre gezeigt hatte, dass die zwei Absorptions-

bänder des Metalls Holmium, von denen das eine im Roth $\lambda = 640$, das andere im Grün $\lambda = 536$ liegt, nicht dem Erbin, sondern jener neuen Erde angehören, deren muthmassliches Vorhandensein schon von den HH. Delafontaine und Marignac erkannt worden war und welche Hr. Soret als χ bezeichnet hatte. Inzwischen hat Hr. Delafontaine den Namen Philippine einer Substanz gegeben, welche identisch mit der Erde χ sein soll, doch giebt er keine charakteristische und ausführliche Beschreibung des Elementes. Ausser den vorhin angegebenen Bändern wurden von dem Verfasser noch drei andere Absorptionsstreifen beschrieben, von denen der eine weniger brechbar als A ist, der zweite die Linie des Erbiums $\lambda = 450$ im Indigo bedeckt, und der dritte schwächer ist und im Violett etwas weiter als h liegt. In dem Semarskit ist die Erde χ reichlicher als in dem Gadolinit enthalten.

Hr. Cazeneuve konnte mit Hülfe der oxydirenden Wirkung des Kupferoxyds die Essigsäure in Glycolsäure umwandeln. Werden 10 g essigsäures Kupferoxyd in Pulverform mit 25 g Wasser in einer Röhre auf 200° eine Stunde lang erhitzt, so scheidet sich im Rohr krystallisirtes Kupferoxydul, Cu_2O , ab, es entweicht beim Oeffnen etwas Kohlensäure und beim Eindampfen krystallisirt glycolsäures Kupfer, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Comptes rendus No. 13.

(29. September 1879.)

Hr. Béchamp zeigt, dass bei der Verwesung von thierischen Geweben sich Alkohol bildet, dessen Menge mit dem Grad der Verwesung zunimmt. Die Verwesung soll daher eine Art Gährung sein, welche mit der Buttersäuregährung grosse Analogie zeigt. Hr. Béchamp hatte schon Alkohol im Harn und in der Milch nachgewiesen, aber derselbe findet sich auch in den Geweben im natürlichen Zustande. So wurde er in dem Gehirn, in der Leber und in den Muskeln aufgefunden, und fragt sich der Verfasser, ob die Aenderungen, welche in unserem Organismus stattfinden, nicht der Wirkung des Microzymos zuzuschreiben seien. Diese Thatsachen haben auch einiges Interesse für die Toxicologie, da einige Chemiker, besonders Dragendorff, beim Auffinden von Alkohol in den Geweben, diesen Gehalt dem genossenen Alkohol zuschrieben.

Einwirkung der Nitrate auf Salpetersäuremonohydrat von Hrn. Ditte. Löst man 80 g Ammoniumnitrat in 12 g rauchender Salpetersäure, so erhält man unter Wärmeentwicklung eine Flüssigkeit, welche bis auf $+5^{\circ}$ abgekühlt werden kann, ohne dass die Masse fest wird. Die Krystalle schmelzen bei 18° ; oberhalb

dieser Temperaturgrenze sieht die Flüssigkeit der Salpetersäure sehr ähnlich, entwickelt aber keine Dämpfe an der Luft. Ihre Zusammensetzung ist NO_3NH_4 , $2\text{NO}_3\text{H}$. Diese Substanz löst bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Menge Ammoniumnitrat auf, und bildet bei Sättigung eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche nicht an der Luft raucht und die Zusammensetzung NO_3NH_4 , NO_3H besitzt, bei $+4^\circ$ erstarrt und in feinen Nadeln krystallisirt. Das neutrale, geschmolzene Ammoniumnitrat absorbirt in einer Atmosphäre von rauchender Salpetersäure die Dämpfe dieser Säure und bildet die oben genannten Verbindungen.

Sie haben grosse Aehnlichkeit mit den Körpern, welche Hr. Raoult (Comptes rendus 76, 1261) bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Ammoniak erhalten hatte ($\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{NO}_3\text{NH}_4, \text{NH}_3$).

Die Nitrate von Kalium, Thallium und Rubidium verhalten sich ähnlich wie die Ammoniumsalze.

Thermochemische Untersuchungen über Bernsteinsäure und ihre Derivate von Hrn. Chroustchoff. Die Lösungswärme einiger Salze dieser Säure bei Gegenwart von 400 Wasser gab:

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ bei 9° entwickelt	. . .	+ 8.4	Calorien,
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bei 10° entwickelt		— 11	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2$ bei 11°	-	+ 0.2	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei 10°	-	— 3.4	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{HK} + \text{H}_2\text{O}$ bei 8°	-	— 7.6	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{H}\text{NH}_4$ bei 11°	-	— 4.9	-

Die bei 110° getrocknete Bernsteinsäure erleidet bei ihrer Lösung in 500 cm Wasser bei 11° eine Wärmeabsorption von -6.4 Calorien. Die Neutralisationswärme durch Natron oder Kali ist gleich 26.4 . Hr. Thomsen giebt 24.8 Calorien an.

Bei Versuchen, welche die HH. Conty und de Lacerda über verschiedene Strychnosarten aus der Provinz Rio-Janeiro ausführten, konnten sie aus *Strychnos triplinerva* ein Extract sowohl aus Stengel wie Wurzel oder Rinde bereiten, welche alle Eigenschaften des Indischen Curare, das bekanntlich aus mehreren Pflanzen dargestellt wird, besitzt.

Comptes rendus No. 12.

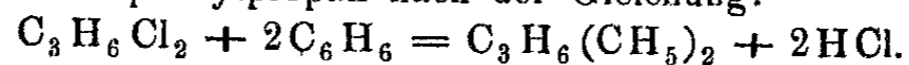
(6. October 1879.)

Ueber künstlichen Laurit und eisenhaltige Platinmineralien von HH. St. Claire Deville und Debray. Das gewöhnliche Platinmineral besteht hauptsächlich aus einer Legirung von Platin und einem kleinen Theil anderer seiner Gruppe angehörender Metalle, sowie von 10 bis 13 pCt. Eisen. Der platinhaltige Sand enthält das Iridiumosmium, während in letzter Zeit unter den Osmium-

mineralien das Schwefelmetall des Rutheniums aufgefunden und Laurit genannt wurde. Der Laurit wird künstlich beim Erhitzen eines Gemenges von Ruthenium und Schwefeleisen unter Boraxzusatz zur Rothglut erhalten. Der Schwefel verbindet sich mit dem Ruthenium und das gebildete Sulfid löst sich im Schwefeleisen und krystallisirt daraus beim Erkalten in Octaëdern wieder aus.

Wird der Laurit bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher der Tiegel anfängt weich zu werden, so zersetzt sich das Schwefelmetall und man erhält krystallisirtes, kubisches Ruthenium. Wird Platin mit 1 Th. Borax und 10 Th. Schwefeleisen erhitzt, so erhält man Schwefelplatin, welches graue Nadeln bildet, in Königswasser unlöslich ist und die Zusammensetzung PtS besitzt. Beim starken Erhitzen des obigen Gemenges bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche 20 pCt. Eisen enthält und nicht magnetisch ist.

Ueber die Synthese des Diphenylpropan und eine neue Bildungsweise des Dibenzyls von Hrn. Silva. Lässt man nach der Methode von Friedel und Crafts das gewöhnliche Propylenchlorür auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich Diphenylpropan nach der Gleichung:



Das erhaltene Produkt siedet zwischen 277 und 279°; seine Dichte ist bei 0° = 0.9956, bei 100° = 0.9205; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

In der Erwartung, Allylbenzol zu erhalten, liess Hr. Silva Chlorallyl auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, doch wurde statt Allylbenzol dasselbe Diphenylpropan erhalten.

Bei der Einwirkung von Chloraethylen auf Benzol unter denselben Bedingungen wurde Dibenzyl erhalten, welches bei 276 bis 277° siedete, bei 52.5° schmolz und im orthorhombischen System krystallisirte.

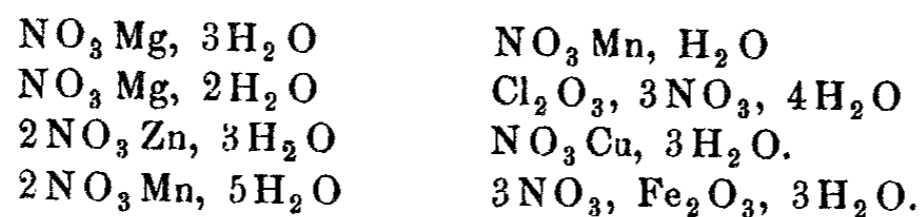
Ueber die Einwirkung von Cyanamid auf salzsaures Dimethylanilin von Hrn. Tatarinoff. Wird ein Gemenge von salzsaurem Dimethylanilin und Cyanamid in molekularen Verhältnissen und in alkoholischen Lösungen einige Stunden lang auf 105 bis 110° erhitzt, so bildet sich Dimethylguanidin.

Comptes rendus No. 15.

(13. October 1879.)

Hr. Ditte führt seine Arbeit über die Einwirkung der Nitate auf rauchende Salpetersäure weiter. Die salpetersauren Salze von Magnesium, Mangan, Zink, Aluminium, Eisen, Kupfer und Uran krystallisiren mit Krystallwasser, welches aber nicht vollständig durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, da bei einem gewissen Punkt die Salze mit dem Wasser auch gleichzeitig Salpetersäure ver-

lieren. Der Rückstand stellt ein neues Hydrat dar, das aber beim weiteren Erhitzen, unter Bildung eines salpetersauren Salzes zersetzt wird. Wird dieses nun mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, so verwandelt es sich in neutrales Nitrat. Krystallisirt wurden erhalten:



Andere Nitrate, und zwar die meisten, lösen sich in den Säuren nicht auf, so z. B. salpetersaures Bleioxyd.

Ueber Siliciumstickstoff von Hrn. Schützenberger. Die Zusammensetzung des von den HH. Ste. Claire Deville und Woehler zuerst dargestellten Siliciumstickstoffs ist nicht vollständig festgestellt, Siliciumstickstoff wird entweder direct durch Erhitzen von Silicium bei hoher Temperatur in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff oder durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Siliciumchlorid dargestellt. Das nach der ersten Methode bereitete Rohprodukt besteht aus unzersetztem Silicium, einer weissen, in der Kälte ohne Gasentwicklung in concentrirter Fluorwasserstoffsäure löslichen Substanz und endlich aus einer grünen, in Fluorwasserstoffsäure und in kaustischen Alkalien unlöslichen Masse. Der grüne Siliciumstickstoff enthält 66.6 bis 67.5 pCt. Silicium, welche Zahlen der Formel $x(\text{SiN})$ entsprechen. Wird er in einem Chlorstrom zur Rothglut erhitzt, so verliert er Silicium, in Form von Siliciumchlorür, und es hinterbleibt ein weisses Pulver.

Der weisse Siliciumstickstoff konnte nicht rein isolirt werden; er entspricht wahrscheinlich der Formel Si_3N_4 .

Nach der zweiten Darstellungsmethode wird ein weisses, sehr leichtes Pulver von der Zusammensetzung $\text{Si} = 46.6, \text{N} = 29.7, \text{Cl} = 24.3$ erhalten, welche Zusammensetzung der Formel $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{H}$ entsprechen würde. Wird dieser Körper sehr lange zur Rothglut im Ammoniakstrom erhitzt, so verliert er Chlor und es bildet sich ein weisses Pulver, welches durch kaltes Wasser nicht angegriffen wird, schwer löslich in kaustischen Alkalien ist, und bei der Analyse $\text{Si} = 56, \text{N} = 42.8$, der Formel $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ entsprechend, gab.

574. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Rob. Müller jun. und H. Böckel in Schönebeck. Verfahren zur Gewinnung von Jod nebst Apparat zur Gewinnung von Jod und Brom. (D. P. No. 7743, v. 12. Sept. 1878.) Die Erfinder entwickeln Jod (und Brom) nach einem Verfahren, welches im Princip mit dem Hrn. A. Frank patentirten übereinstimmt (s. D. P.

No. 2251; diese Berichte XI, 1946); es fließt die Lauge dem Chlorstrom entgegen. Der Apparat, den sie anwenden, ist ein mit Coks oder Steinen ausgesetzter Thurm. In dem unteren Theile desselben münden drei Röhren, von denen die eine zum Zuleiten von Chlor, die zweite zur Einführung von Dampf, die dritte zur Ableitung der ausgenutzten Flüssigkeit dient. In den oberen Theil des Thurmes mündet ein Rohr, welches die zu verarbeitende jod- oder bromhaltige Flüssigkeit den Vertheilungsvorrichtungen zuführt. In der Nähe befindet sich eine Oeffnung, durch welche Jod und Brom in die Condensationsapparate abziehen. Das Chlor gelangt von zwei abwechselnd arbeitenden Chlorentwickelungsgefäßen in den Thurm. Die unten sich ansammelnde jod- und bromfreie Flüssigkeit wird durch den einströmenden Dampf von jeder Spur Chlor befreit.

Rich. H. Yeomans in Middlewich dampft Salzlösungen ein, indem er Dampf von dem naheliegenden Kessel aus in ein in der Dampfpfanne liegendes Röhrensystem führt und das Condenswasser wieder in den Dampfkessel zurückleitet. (Ein Erfindungsgedanke ist in der dürftigen Patentbeschreibung nicht zu erkennen.) (Engl. P. No. 168, v. 17. Dec. 1878.)

Fred. Versmann und Jul. von Quaglio in London reinigen das Leuchtgas von Schwefelverbindungen, namentlich Schwefelkohlenstoff; indem sie dasselbe über Metalle oder Metalloxyde, die porösen Stoffe incorporirt sind, bei erhöhter Temperatur leiten. Diese darf nicht so hoch sein, dass die Leuchtkraft des Gases dadurch beeinträchtigt werden kann. Als passend wird 280° — 300° angegeben. Unter den vielen aufgeführten Contactstoffen ziehen die Erfinder Wolfram- und Titanerze in gepulvertem Zustand vor. (Engl. P. No. 5291, v. 27. Dec. 1878.)

Michael Neumann in Raab. Kunstwolle aus Abfällen von Flachs, Jute, Hanf aus Spinnereien oder von Lumpen aus diesen Stoffen. (Engl. P. No. 5178 v. 17. December 1878.) Die Stoffe werden zunächst mit Soda und Seife bei 100° behandelt (3 kg Soda und 1 kg Seife auf 600 l Wasser). Nach gehörigem Waschen kommen die Stoffe in ein lauwarmes Bad, welches Chlorcalcium und (oder?) Magnesiumsulfat gelöst enthält. Dazu wird noch Salzsäure gesetzt. Schliesslich werden dieselben kurze Zeit mit einer 0.5 procentigen Lösung von schwefliger Säure behandelt und ausgewaschen.

James Hickisson in London. Mittel um auf Leinen und andern Webstoffen, sowie auf Papier zu schreiben und zu drucken. (Engl. P. No. 5122 v. 13. December 1878.) Der Erfinder benutzt zu dem Zwecke Vanadinsalze und Oxydationsmittel, als welche Nickel- und Kupfersalze angegeben werden. Die Mischung wird entweder in flüssigem Zustande gebraucht oder es werden mit Hülfe von Leim, Dextrin, Wachs, Thon und Mangannitrat Stifte hergestellt, deren eines

Ende die Vanadinverbindung enthält, das andere das Oxydationsmittel. Die Ausführung geht so vor sich, dass ein Streifen Webstoff mit der Vanadinverbindung, ein anderer mit dem andern Metallsalz getränkt wird; der zu zeichnende Stoff wird dazwischen gelegt und mittelst eines Griffels oder Stempels bedruckt.

A. J. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris bringen auf Webstoffen einen Metallluster hervor, indem sie jene mit einer Metallsalzlösung (z. B. Bleiacetat) tränken und dieselben nicht vollkommen getrocknet in ein Gefäss bringen, auf dessen Boden ein durch Luft langsam zersetzbares Schwefelmetall sich befindet, damit der entstehende Schwefelwasserstoff auf das Metallsalz einwirke. (Engl. P. No. 5157 v. 16. December 1878.) (Das Färben durch Hervorrufung von Schwefelwasserstoffniederschlägen ist nichts Neues.)

James Law in Castleton bei Manchester. Beize für Türkischrothfärberei. (Engl. P. No. 3690, v. 18. September 1878.) Der Inhalt dieser Schrift ist eine schlechte Reproduction eines Theiles des Müller-Jacobs'schen Patents, D. P. No. 1488, v. 30. September 1877 (Anwendung von Ricinölschwefelsäure. D. Ber. XI, S. 1471.)

Alfred Em. Méry in Paris. Fabrikation von Pigmenten. (Engl. P. No. 3741, v. 21. September 1878.) Die Farben sollen mit einer Paste gemischt werden, welche besteht aus 24 Th. Leim (Hausenblase), 534 Glycerin, 208 Wasser, 208 Wachs, $12\frac{1}{2}$ Ammoniak, $12\frac{1}{2}$ Harz.

Thom. A. Dowling und John Hardman in Newyork. Conservirung von Holz. (Engl. P. No. 5211 v. 19. December 1878.) Das Holz wird in einem luftdichten, mit Dampfschlange versehenen Apparat erhitzt, während es zugleich unter starkem von einer Druckpumpe erzeugten Luftdruck steht. Dadurch werden alle Flüssigkeiten im Holz ausgetrieben und gelangen in einen Condensationsapparat. Das Holz erkaltet unter Fortdauer des Drucks und soll dann später infolge dessen keine Risse bekommen.

Walter Jeyes in Birmingham. Antiseptisches und conservirendes Mittel. (Engl. P. No. 5249, v. 23. December 1878.) Mischung von 100 Theilen schweren Steinkohlentheerölen, 89 Theilen Harz, 60 Theilen Aetznatronlösung von 30° B. und 20 Theilen Pflanzenöl. Um eine feste Masse zu erzielen, wird letzterer Zusatz durch Anthracen oder Naphtalin ersetzt. Die Masse soll auch mit Seife vermischt werden.

K. und Th. Moeller in Kupferhammer bei Brackwede. Verfahrungsweise zur Reinigung von Wasser, welches zur Speisung von Dampfkesseln u. s. w. dienen soll. (D. P. No. 7343, v. 4. Januar 1878.)

Die Erfinder verfahren je nach den im Wasser gelösten Substanzen nach folgenden Methoden:

1. Enthält das Speisewasser doppelkohlensauren Kalk und schwefelsauren Kalk, so wird es mit so viel Kalkmilch oder Kalkwasser versetzt, dass neutraler kohlensaurer Kalk ausfällt. Dadurch wird zugleich erreicht, dass der Gyps, welcher bei der Erwärmung ungereinigten Wassers schon durch den ausfallenden kohlensauren Kalk mitgerissen wird, so lange in Lösung bleibt, bis das Sättigungsvermögen der Gypslösung erreicht ist. Ehe man jedoch bis zu diesem Punkte kommt, welcher durch Versuche ermittelt wird, lässt man das Kesselwasser ab und pumpt gereinigtes ein. Die Ausscheidung des Gypses kann durch Chlornatriumzusatz verzögert werden. Die Zeit, die ein Kessel gebraucht, ehe er abgelassen wird, beträgt 2—3 Wochen.

2. Das Wasser enthält einfach oder doppelkohlensaure Magnesia. Die Magnesiumsalze werden durch Anwendung von Aetzkalk im Ueberschuss gefällt und letzterer durch Soda entfernt, wobei Aetznatron und kohlensaurer Kalk entsteht. Ersteres fällt zugleich die etwa noch gelöste Magnesia.

3. Das Wasser enthält kohlensaure Magnesia und doppelkohlensauren Kalk. Man verfährt nach 1.

4. Befinden sich in dem Wasser doppelkohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, oder letztere Salze allein, so wendet man 1. und 2. an.

5. Chlormagnesium. Bei Zusatz von Aetzkalk scheidet sich ein Theil der Magnesia, mit Kalk zu einem Doppelsalz verbunden, aus. Vollständig wird es jedoch durch einen Ueberschuss von Aetzkalk gefällt, welcher alsdann wieder durch Soda entfernt werden muss.

6. Das Wasser enthält schwefelsaure Magnesia. Diese wird durch Kalk im Ueberschuss fast vollständig gefällt, indem sich Magnesia und schwefelsaurer Kalk bildet; der Gyps und der Kalküberschuss werden durch Soda entfernt, wobei das entstehende Aetznatron das noch in Lösung gebliebene basische Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kalk in der Weise zersetzt, dass Magnesia ausfällt.

7. Schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium werden ebenfalls durch Aetzkalk im Ueberschuss gefällt und der letztere durch Soda zersetzt.

8. Auf analoge Weise wird Wasser gereinigt, welches schwefelsaure Magnesia und kohlensaure Magnesia, Chlormagnesium und kohlensaurer Kalk oder andere Combinationen dieser Salze enthält.

9. Das Wasser enthält Humussäure oder deren Kalk- und Magnesiumsalze. Derartige Wässer fressen bei 80—90° die eisernen Kessel stark an. Man vermeidet den Uebelstand dadurch, dass man sie in einem Röhrenvorwärmer mit Kupfer- oder Messingröhren bis auf 100° er-

hitzt und alsdann mit Natronhydrat oder Carbonat die humussauren Salze ausfällt. Man kann die Humussäure auch durch Einpressen von Luft vermittelt einer am Boden des Gefässes liegenden Brause oxydiren und den doppelkohlensauren Kalk dann durch Aetzkalk fällen.

J. C. Glaser in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Futtermischungen mit Lupinenkörnern, wobei diese entbittert und selbst im feuchten Zustande auf längere Zeit conservirt werden. (D. P. No. 6175, v. 10. November 1878.)

Man mischt die Lupinenkörner, welche, wenn sie schimmelig sind, erst durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gereinigt worden, solchen Gewächsen oder Fabricationsstoffen zu, die eingesäuert werden (Wurzelgewächsen, Rübenpresslingen, grünen Futterkräutern und Futtergräsern etc.) und stampft sie dann mit diesen in die Gruben ein. Man setzt so viel Lupinen zu, dass das Verhältniss der stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Körpern etwa gleich 1:5.5 ist (für den Scheffel Kartoffeln z. B. $2\frac{3}{4}$ Metzen blaue und $1\frac{1}{2}$ gelbe Lupinen); auch lässt man die Masse etwa um $\frac{1}{4}$ der Zeit länger säuern, als man dies mit ungemischtem Material thun würde.

Julius Wilhelm Klinghammer in Braunschweig. Thalpotasimeter. (D. P. No. 8101, v. 5. Februar 1879.)

Das Instrument dient zum Messen von Temperaturen und besteht aus einer an einem Ende geschlossenen Metallröhre, deren anderes Ende nach Art einer Welter'schen Sicherheitsröhre ∞ förmig gebogen und mit einem Federmanometer versehen ist. An der oberen Krümmung befindet sich eine verschliessbare Oeffnung, durch welche das gerade Rohr zu $\frac{2}{3}$ und der ∞ förmige Theil vollständig mit einer Flüssigkeit gefüllt werden kann. Diese Flüssigkeit muss so beschaffen sein, dass sie bei den Temperaturen, welche das Instrument messen soll, vollständig verdampft; man kann dann aus dem Druck des Dampfes, welcher mit der Temperatur in einem bestimmten Verhältniss wächst und der durch das Manometer angezeigt wird, die Temperatur berechnen. Der Erfinder verwendet für Temperaturen von -65 bis $+12.5^{\circ}$ C. flüssige Kohlensäure, von -10° bis $+100^{\circ}$ flüssiges Schwefligsäureanhydrid, von $+35$ bis 120° C. Aethyläther, von 100 bis 226° destillirtes Wasser, von 216 bis 360° schweres Petroleumöl (Tridekan $C_{13}H_{28}$), endlich für Temperaturen von 357 bis 760° Quecksilber. Die Dicke der Röhrenwand und die Eintheilung des Manometers richten sich nach der Flüssigkeit.

G. Kühnemann in Dresden. Neuerungen betreffend die Selbstregulirung der Einführung der Substanzen und Bearbeitung zäher Massen im Analysator-Apparat. (Zweites Zusatz-P. zu D. P. No. 764, (vgl. d. Berichte XI, S. 1469). D. P. No. 7849, v. 11. April 1879). Die Neuerungen beziehen sich auf die selbstthätige

Einführung der Stoffe in den Apparat aus einem Reservoir vermittelt einer eigenthümlich geformten Spiralwelle und bei zähen Massen noch durch Druck von comprimierten Gasen, ferner auf einen eigenthümlichen Verschluss mit zwei Schieberventilen am unteren Theile des Apparats, welche zulassen, dass der Deckel geöffnet werde, ohne dass die Masse, welche in dem Apparate unter dem Druck von comprimierter Kohlensäure oder Luft steht, ausfließen kann.

Nächste Sitzung: Montag, 15. December 1879 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 15. December 1879.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

John J. Thomsen, Harvard College, Cambridge U. S. A.
34 Weld Hall;

Ed. Keller, Zürich, Polytechnic.;

Dr. Carl Brunnemann, Assistent am chem. Universitäts-
Laboratorium in Greifswald;

Hermann Schmalzigaug, Mailand, Fabricca Lombarda
di Prodotti Chimici;

W. Harmsen, Rostock, Chem. Universit.-Laborat.;

Agostino Oglialoro, Professor der Chemie an der Univer-
sität Messina;

Dr. G. Carnelutti, Vice-Director am Istituto Chimico, Panis-
perna, Rom;

Dr. Paul Jeserich, Berlin, Klosterstr. 49;

James Eisenberg, Berlin, Dorotheenstr. 68;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die
Herren:

Wilhelm von Recklinghausen, Bonn, Meckenheimer-
strasse 33 (durch O. Wallach und H. Klinger);

Henrik Sundt, Berlin NW., Georgenstr. 34/36 (durch
Ferd. Tiemann und P. Koppe);

Dr. Eug. Borgmann, Wiesbaden (durch M. Fresenius
und H. Fresenius);

E. Schulze, Poppelsdorf b. Bonn, Clemens-August Str. 25
(durch A. Kekulé und O. Wallach);

Camille Aschman, Löwen [Belgien] (durch L. Henry und
G. Bruylants);

Heinr. Goldschmidt, Prag, Laborat. d. deutsch. techn.
Hochschule (durch W. Gintl und F. Tiemann);

- Henry Grimmer, Trecmaris Brewery, Burton on Trent
(durch V. Meyer und H. Fischli);
George Tate, Würzburg, Rothscheibengasse 1 (durch
F. Herrmann und L. Medicus);
Peter Pirath, Bonn, August Str. 6 (durch O. Wallach
und L. Claisen);
Dr. J. M. A. Kramps, Lehrer a. d. Militair-Akademie in
Breda (durch J. Scheffer und B. v. d. Meulen);
Dr. Bruno Terne, Philadelphia, 1628 South 5th Str. (durch
K. Stahl und E. Ihlée);
Dr. Franz Swaty, Görlitz, Schuchardt's Chem. Fabrik
(durch R. Biedermann und F. Tiemann);
Leopold Mayer, Wien VI, Bimgrubengasse 12 (durch
J. Oser und W. Kalmann);
L. Bordet, 121 Boulevard Hausmam, Paris (durch A. Hen-
ninger und F. Tiemann);
S. E. Simon, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule, Berlin
(durch C. Liebermann und O. Hörmann);
W. A. Ross, Lieutenant-Colonel late R. A. Acton House,
Acton, London (durch J. Landauer und H. Baeseke).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- Bischof, C. Bericht über die chemischen und mikroskopischen Untersuchungen
der Wässer der Tegeler See-Anlage und über die Versorgung Berlins mit Wasser
aus dem Terrain der Tegeler Wasserwerke. Berlin 1879.
Zulkowsky, Carl. Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins. [Fort-
setzung.] Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Griessmayer, Victor. Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genuss-
mittel vom chemischen Standpunkte in populärer Darstellung. Augsburg 1880.
(Von der Verlagsbuchhandlung.)
Mixer, W. G. On some compounds of aromatic amines with silver nitrate and
sulfate. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Hallock, E. J. Note on Para-Nitro and Para-Amidophenetol. Sep. Abdr.
(Vom Verf.)
Carl, Friedr. Sachregister zu den im Jahre 1878—1879 [1. August — 31. Juli]
veröffentlichten chemischen Arbeiten. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Donath, Ed. Die Prüfung der Schmiermaterialien. Wien. [1879.] (Vom Verf.)
von Fehling, A. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band III, Lfrg. 6. (Vom
Herausgeber.)
Proceedings of the Montreal Meeting, September 1879. Sep. Abdr.
Kimball, J. P. Relations of sulphur in coal and coke. Sep. Abdr.
Church, John A. Recent Improvements in concentration and amalgamation.
Sep. Abdr.
Birkinbine, John. Experiments with charcoal, coke and anthracite in the Pine
Grove Furnace. P. A. Sep. Abdr.
Holley, C. E. Washing phosphoric pig iron for the openhearth and puddling
processes at Krupp's works, Essen.
Kent, William. An autographic transmitting dynamometer. Sep. Abdr.
Howe, H. M. A direct process of copper smelting. Sep. Abdr.
Raymond, Rossister W. Note on zinc deposits of Southern Missouri. Sep. Abdr.
— The Hygiene of mines. Vom American Institute of Mining Engineers.

Stein, Siegfried. Die Frage der Entphosphorung des Roheisens bei dessen Darstellung im Hohofen. (Vom Verf.)
 Χριστομάννος, Αναστ. Κ. Χημική ἀνάλυσις τοῦ ὕδατος τῆς θέρσεως Μπέλεσι μέλλοντος νὰ διοχετευθῆ εἰς τὴν πόλιν Πόρου. Ἐν Ἀθήναις 1879.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

575. Aug. Kekulé und Hugo Schrötter: Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verfolg seiner schönen Untersuchungen über Bromirung durch mit Brom gesättigtes Aluminiumbromid hat Gustavson ¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Normalpropylbromid und Isopropylbromid, wenn sie bei Anwesenheit von Bromaluminium auf Benzol einwirken, dasselbe Propylbenzol erzeugen. Er hat also nachgewiesen, dass jedenfalls bei der einen oder bei der anderen Synthese eine Umlagerung stattfindet.

Der Gedanke lag nahe, dass das Aluminiumbromid, auch ohne Anwesenheit von Benzol, die Umwandlung der einen Modification des Propylbromids in die andere bewirken könne, und es musste, weil bei zahlreichen, ähnlichen Reactionen stets diejenigen Derivate die grössere Beständigkeit zeigen, welche das Haloid an einem mittelständigen Kohlenstoffatom enthalten, von vornherein wahrscheinlicher erscheinen, dass sich das Propylbromid in Isopropylbromid umwandeln werde, als umgekehrt. Eine derartige, an sich schon interessante Umwandlung würde um so wichtiger erscheinen, weil sie die viel discutirte Frage nach der Constitution des Cumols ihrer Lösung wesentlich näher brächte. Zur Ergänzung einiger Versuche, die dermalen im hiesigen Laboratorium über die Constitution einzelner Körper der Cumingruppe ausgeführt werden, haben wir es für geeignet gehalten, die erwähnte Frage auch von dieser Seite anzugreifen, und wir haben geglaubt, die oben ausgesprochene Vermuthung durch den Versuch prüfen zu können, ohne in das Arbeitsgebiet des Herrn Gustavson oder des Herrn Friedel einzugreifen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1251.

Normalpropylbromid, von Kahlbaum bezogen und durch Rectification gereinigt, Siedepunkt 71° , wurde mit krystallisiertem Aluminiumbromid, von welchem das überschüssige Brom abgedunstet worden war, einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt. Abgesehen von einer kleinen Menge hochsiedender Produkte, ging Alles zwischen 59° und 64° über und erwies sich nach der Reinigung als Isopropylbromid vom Siedepunkt $60-63^{\circ}$.

Danach ist es verständlich, dass Gustavson aus Propylbromid und aus Isopropylbromid dasselbe Cumol erhalten hat, und es ist wohl unzweifelhaft, dass das mittelst Bromaluminium dargestellte Cumol Isopropyl enthält.

Die Beobachtung Gustavson's¹⁾, dass bei Behandeln von Cymol mit Brom und Bromaluminium Isopropylbromid gebildet wird, findet jetzt ebenfalls ihre Erklärung. Das Cymol, in welchem offenbar Normalpropyl enthalten ist, spaltet zunächst Propylbromid ab, dieses geht aber direct, durch Vermittlung des Bromaluminiums in Isopropylbromid über.

Von dem Vorgang derartiger durch Aluminiumbromid veranlasster Umwandlungen kann man sich, in einer bis zu einem gewissen Grad befriedigenden Weise, schon durch die Annahme Rechenschaft geben, dass das Propylbromid durch Vermittlung des Aluminiumbromids zunächst Bromwasserstoff abspalte, und dass das gebildete Propylen direct Bromwasserstoff in umgekehrter Stellung wieder addire. Vielleicht spielt indess das Bromaluminium auch dadurch die Rolle eines Vermittlers, dass es selbst, wenn auch nur vorübergehend, mit doppelgebundenen Kohlenstoffatomen eine additionelle Verbindung eingeht. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche den Mechanismus dieser Reaction vielleicht aufklären werden und wir werden gleichzeitig prüfen, ob Aluminiumchlorid und Aluminiumjodid in derselben Weise wirken, und ob, wie dies wahrscheinlich erscheint, Isobutylbromid und Gährungsamylbromid in die Bromide des Trimethylcarbinols und des Methylisopropylcarbinols oder gar des Dimethyläthylcarbinols übergehen.

576. R. Anschütz: Ueber Fumar- und Maleinsäureäther II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit meinem ersten²⁾ Bericht (August 1878) über die Einwirkung von Jodäthyl auf maleinsaures und auf fumarsaures Silber habe ich eine Reihe mit diesem Gegenstand in Beziehung stehender Versuche angestellt, über deren wichtigste Resultate ich kurz referiren will.

¹⁾ Diese Berichte X. 1101.

²⁾ Diese Berichte XI, 1644.

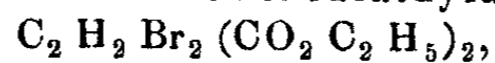
Darstellung reiner Maleinsäure. Reine Maleinsäure gewinnt man am besten aus reinem Maleinsäureanhydrid. Da nun die Maleinsäure mit Acetylchlorid in das Anhydrid¹⁾ übergeht, das durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt wird, so behandelt man sowohl die bei der Destillation der Aepfelsäure überdestillirte, rohe, trockene Maleinsäure, als die gebliebenen Retortenrückstände mit Acetylchlorid. Man erhält so aus 1000g Aepfelsäure 200g reines Maleinsäureanhydrid (56 pCt. der theoretischen Menge), das bei 53° schmilzt und bei 202° siedet (Thermometer ganz in Dampf). Aus Chloroform und aus Eisessig krystallisirt es in prismatischen, nadel-förmigen Krystallen und sublimirt leicht in langen Nadeln.

Trockne Salzsäure verwandelt folglich die Maleinsäure²⁾ bei der Temperatur des siedenden Acetylchlorides nicht in Fumarsäure, sondern bewirkt diese Umwandlung nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser.

Da nun Maleinsäureanhydrid ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so sind Versuche im Gang über die Einwirkung von Brom auf diesen Körper, über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Reactionsprodukt, über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Ammoniak auf das Anhydrid, sowie Parallelversuche mit Monobrommaleinsäureanhydrid, über die später berichtet werden wird.

Bevor die untersuchten Aether der Fumar- und Maleinsäure, der Bromfumar- und Brommaleinsäure beschrieben werden, sollen zuerst zwei Aether der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure Erwähnung finden. Sie entstehen sowohl bei der Behandlung von Bibrombernsteinsäure mit den betreffenden Alkoholen und Salzsäure, als durch Addition von Brom an die entsprechenden Fumarsäureäther.

Bibrombernsteinsäure diäthyläther,³⁾



schmilzt bei 58°. Aus Alkohol erhaltene, messbare Krystalle sind von Bodewig⁴⁾ untersucht worden:

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.55888 : 1 : 0.39498.$$

¹⁾ Citraconsäureanhydrid entsteht glatt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf trockne Citraconsäure. Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zwar bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf trockne Oxalsäure Bernsteinsäureanhydrid gebildet, aber beim Ersatz des Succinylchlorides durch Fumarylchlorid nur Fumarsäure erhalten wird. Mit dem Studium der Einwirkung von Fumarylchlorid auf oxalsaures und auf fumarsaures Silber bin ich noch beschäftigt in der Hoffnung, dass bei einer dieser Reactionen, die alle Fumarsäureanhydrid liefern sollten, statt dessen Maleinsäureanhydrid resultirt. A.

²⁾ Aus reinem Eisessig lässt sich die Maleinsäure unverändert unkry-stallisiren.

³⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 1, 358.

⁴⁾ Zeitschr. f. Kryst. 1879. 395.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Aether bei 130—170° unter Bromwasserstoffabspaltung. Die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt bei 254—255°, dem Siedepunkt des Monobrommaleinsäurediäthyläthers.

Bibrombernsteinsäuredimethyläther, $C_2H_2Br_2(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 61.5—62° und wird aus Alkohol in messbaren, gleichfalls von Bodewig untersuchten Krystallen erhalten.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.54107 : 1 : ?$$

$$\beta = 84^\circ 27'.$$

Das Studium der Zersetzungsprodukte, die die Aether bei der Destillation liefern, ist noch nicht beendet.

Die Fumarsäureäther sind sowohl durch Einwirkung von Salzsäure auf Fumarsäure und die betreffenden Alkohole, als durch Einwirkung von Alkyljodiden auf fumarsaures Silber dargestellt worden. Die Maleinsäureäther wurden ausschliesslich erhalten durch Einwirkung der Alkyljodide auf maleinsaures Silber unter sorgfältiger Beseitigung jeder Spur freien Jods, da durch Jod die Maleinsäureäther beim Erwärmen quantitativ und glatt in die entsprechenden Fumarsäureäther verwandelt werden. Hieraus erklärt es sich, dass ich früher bei Vernachlässigung der durch das eigenthümliche Verhalten der Maleinsäureäther gegen Jod geforderten Vorsichtsmassregeln aus fumarsaurem Silber und maleinsaurem Silber mit Jodäthyl nur Fumarsäurediäthyläther erhielt.

Fumarsäurediäthyläther, $C_2H_2(COO C_2H_5)_2$, siedet bei 218—218.5° (Thermometer ganz in Dampf) und besitzt bei 17.5° das specifische Gewicht 1.0522. Mit Brom geht er in den Bibrombernsteinsäurediäthyläther (Schmelzpunkt 58°) über.

Fumarsäuredimethyläther, $C_2H_2(COOCH_3)_2$, bildet weisse Krystalle, die bei 102° schmelzen und bei 192° (Thermometer ganz in Dampf) sieden. Er ist schwer in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, ihnen einen angenehmen Geruch ertheilend. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er leicht. In kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist der Dimethyläther nicht leicht löslich, wohl aber in den vier genannten warmen Lösungsmitteln, sowie in kaltem Chloroform. Brom führt ihn in den bei 61—62° schmelzenden Bibrombernsteinsäuredimethyläther über.

In den Fumarsäureäthern liegen also Fumarsäureverbindungen vor, die so leicht Brom addiren als irgend eine bis jetzt bekannte Maleinsäureverbindung.

Durch Verseifen mit Baryhydrat unter geeigneten Bedingungen liefern die beiden Fumarsäureäther das fumarsaure Barium, $C_2H_2(COO)_2Ba + 3aq$, welches aus Wasser in kleinen, durchsichtigen, weissen, prismatischen Krystallen erhalten wird, die im Exsicc-

tor und an der Luft verwittern, indem sie alles Krystallwasser verlieren. Kocht man die Krystalle mit Wasser, so gehen sie gleichfalls unter Verlust ihres Krystallwassers in das in Wasser so gut wie unlösliche, wasserfreie, fumarsaure Barium über, aus dem ich das wasserhaltige Salz direct nicht wieder darzustellen vermochte.

Maleïnsäurediäthyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, ist eine farb-

lose, bei 225° (Thermometer ganz in Dampf) siedende Flüssigkeit, deren Geruch dem Geruch des Fumasäurediäthyläthers ungemein ähnlich ist. Mit Brom geht dieser Aether, offenbar unter intermediärer Bildung des Fumasäurediäthyläthers, in den bei 58° schmelzenden Bibrombernsteinsäurediäthyläther über, während er beim Erhitzen mit Jod sich quantitativ und glatt in den Fumasäurediäthyläther umwandelt.

Maleïnsäuredimethyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{array}$, wird als farb-

lose Flüssigkeit erhalten, die vor der Destillation bei 14° das specifische Gewicht 1.1529 besitzt und bei 205° (Thermometer ganz in Dampf) siedet. Bromdämpfen ausgesetzt, geht der Maleïnsäuredimethyläther allmählig in den bei 102° schmelzenden Fumasäuredimethyläther über, aus dem bei energischerer Behandlung mit Brom der Bibrombernsteinsäuredimethyläther wird.

Erhitzt man den mit einigen Körnchen Jod versetzten Maleïnsäuredimethyläther am Rückflusskühler, so geht er ziemlich rasch völlig in den Fumasäuredimethyläther über, was sich durch das Sinken des im Dampf der Flüssigkeit befindlichen Thermometers bald documentirt. Ein Vergleich der Siedepunkte der Fumar- und Maleïnsäureäther zeigt, dass die Siedepunkte der Maleïnsäureäther höher liegen, als die der entsprechenden Fumasäureäther:

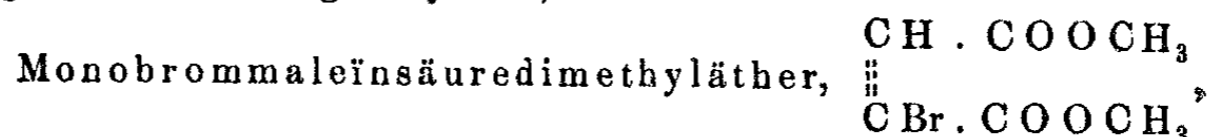
	d. Fumars.	d. Maleïns.	Differenz
Diäthyläther	Sdp. 218.5°	225°	6.5°
Dimethyläther	- 192°	205°	13°

Beim Verseifen mit Barythydrat liefern die beiden Maleïnsäureäther maleïnsaures Barium, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array} \text{Ba} + 1 \text{ aq.}$

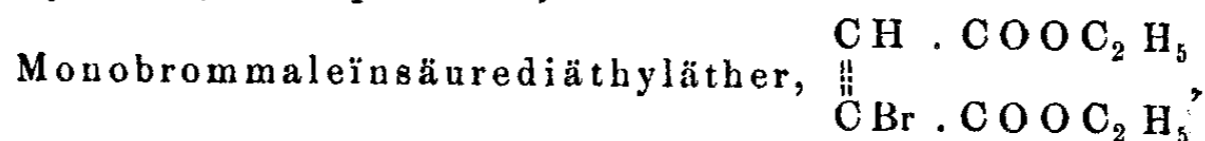
Ueber die in Gemeinschaft mit Hrn. Aschman bei der Untersuchung der Aether der Monobromfumar- und Monobrommaleïnsäure bis jetzt erhaltenen Resultate mag einstweilen Folgendes bemerkt werden:

Monobrommaleïnsaures Silber wird nach dem Ausfällen bald deutlich krystallisch, monobromfumarsaures Silber bleibt amorph. Beide Salze zeigen also ganz dasselbe Verhalten wie man es bei den Silbersalzen der Maleïn- und Fumarsäure selbst beobachtet. Durch Behandlung der Silbersalze der monobromten Säuren mit Jodalkylen wurden bis jetzt drei Aether erhalten.

Monobromfumarsäuredimethyläther, $C_2HBr(COOCH_3)_2$, bildet beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung gut ausgebildete, compacte, durchsichtige Krystalle, die bei 30° schmelzen.



eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 30—40 mm Druck bei $126-129^\circ$, bei gewöhnlichem Druck bei $237-238^\circ$ (Thermometer nicht ganz in Dampf) siedet. Mit Jod erwärmt, geht er in Monobromfumarsäuredimethyläther (Schmelzpunkt 30°) über.



eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 30—40 mm Druck bei 143° , bei gewöhnlichem Druck bei 256° (Thermometer nicht ganz in Dampf) siedet und bei 17.5° das specifische Gewicht 1.4095 besitzt.

Alle drei zuletzt beschriebenen Aether der gebromten Säuren greifen die Haut unter starker Blasenentwicklung empfindlich an.

Welche Rolle die Zeit bei im Vorstehenden nicht erwähnten, von mir beobachteten Umwandlungen der Maleïn- in entsprechende Fumarsäureäther spielt, ob höhere Temperatur für sich schon solche Umwandlungen herbeiführt, oder ob immer zufällige Verunreinigungen die Schuld tragen, werden hoffentlich fernere Studien lehren, von deren Resultat es abhängt, ob vergleichende Dampfdichtebestimmungen entsprechender Fumar- und Maleïnsäureäther Aussicht auf Erfolg bieten.

Alle Versuche, die in meinen beiden Mittheilungen „über Fumar- und Maleïnsäureäther“ theils angedeutet, theils als ausgeführt kurz beschrieben sind, werden selbstverständlich auf Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure ausgedehnt. Die richtige Ausarbeitung dieses Themas, die noch längere Zeit beansprucht, wünsche ich mir durch die angegebenen Notizen ausdrücklich zu sichern. Weitere Details und die zu allen hier beschriebenen Versuchen vorhandenen analytischen Beläge sollen möglichst bald an anderer Stelle publicirt werden.

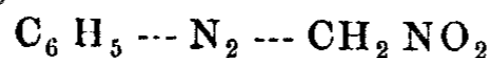
Zu den vorstehenden, lückenhaften Mittheilungen sehe ich mich genöthigt, durch eine im Heft 16 dieser Berichte enthaltenen Correspondenz aus St. Petersburg über Versuche von Hrn. Ossipoff „über Ester der Fumar- und Maleïnsäure“, deren Resultate theilweise

mit den von mir erhaltenen zusammenfallen¹⁾. Wenn es nun schon auffallend erscheinen muss, dass Hr. Ossipoff es für geeignet gehalten hat, über die Aetherbildung aus Fumar- und Maleinsäure jetzt Versuche zu publiciren, nachdem ich vor kaum mehr als Jahresfrist in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand mir die weitere Verfolgung desselben ausdrücklich vorbehielt, so wird man es geradezu nicht verständlich finden müssen, dass Hr. Ossipoff — wenn anders der verehrliche Correspondent aus St. Petersburg seine Aeusserungen richtig wieder giebt — durch meine damals ausgesprochenen „Absichten“ bewogen wird, sich jetzt das Studium der Fumar- und Maleinsäureäther zu reserviren.

Bonn, 15. November 1879.

577. C. Kappeler: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.
(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

V. Meyer und G. Ambühl haben vor einigen Jahren eine neue Klasse von Azoverbindungen entdeckt, welche darauf von verschiedenen Schülern des hiesigen Laboratoriums einer vielseitigen Untersuchung unterworfen wurden. Diese Verbindungen entstehen aus Azoderivaten des Benzols und nitrirten Fettkörpern. Als ihr einfachster Repräsentant möge die Verbindung



das Azonitromethanbenzol, hier angeführt sein.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich das Studium dieser Verbindungen neu aufgenommen; und zwar bestrebe ich mich, die noch unbekanntes Sulfoderivate dieser Reihe zu erhalten. Es geschah dies aus folgendem Grunde: die gemischten Azokörper, sämmtlich durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Farbstoffe, gaben merkwürdigerweise keine untersuchbaren Reduktionsprodukte, sondern lieferten bei Einwirkung von Reduktionsmitteln Lösungen, die verharzten, wenn man versuchte, aus ihnen feste Sub-

¹⁾ Was die von Hrn. Ossipoff mitgetheilten Details betrifft, so erklärt sich der Unterschied des Schmelzpunktes des Fumarsäuredimethyläthers und der fast genau ebenso grosse des Siedepunktes des Fumarsäuredimethyläthers von den von mir gegebenen Zahlen, offenbar durch einen Fehler des von Hrn. Ossipoff benutzten Thermometers, indem das von mir zu diesen Bestimmungen verwendete Instrument mit meinem Normalthermometer von Dr. Geissler nahezu übereinstimmt. Der von Hrn. Ossipoff als Maleinsäurediäthyläther bezeichnete, bei 208 — 212° unter Zersetzung siedende Körper, war offenbar eine unreine Substanz, denn abgesehen von ihrer Zersetzlichkeit liegt ihr Siedepunkt mit Berücksichtigung der constatirten Thermometerdifferenz um 20° zu niedrig. Der durch Addition von Brom an den Fumarsäuredimethyläther von Hrn. Ossipoff erhaltene, bei 62 — 64° schmelzende Körper ist Dibrombernsteinsäuredimethyläther. A.

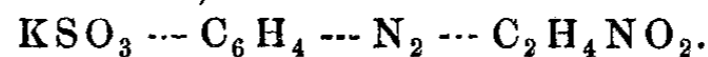
stanzen zu gewinnen. Mancherlei Gründe liessen nun hoffen, dass die Sulfosäuren dieser Körper eine grössere Stabilität besitzen und in der angedeuteten Richtung weniger Schwierigkeiten bieten würden. Dies hat die Untersuchung denn auch bestätigt.

Im folgenden beschreibe ich zunächst einige Sulfoderivate gemischter Azoverbindungen, um mich am Schlusse zu den Reduktionsprodukten derselben zu wenden.

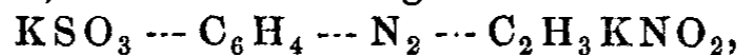
Diazobenzolsulfosäure und Nitroäthan.

Sulfanilsäure wurde in Wasser suspendirt, mittelst salpetriger Säure in ihr Diazoderivat übergeführt, und dann mit 1 Mol., in wässrigem Kali gelöstem Nitroäthan versetzt. Beim Vermischen färbt sich die Flüssigkeit sogleich intensiv orange und scheidet nach einiger Zeit eine Krystallisation goldgelber Blättchen ab, die abfiltrirt werden. Der im Filtrat noch gelöst gebliebene Rest des Farbstoffs — häufig der grössere Theil — wird durch Kochsalzzusatz fast vollständig ausgefällt. Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser völlig rein erhalten, und bildet prächtige, atlasglänzende, goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Oberhalb 200° wird der Körper zersetzt, auf dem Platinbleche erhitzt, bläht er sich ähnlich der Pharaoschlange auf. Er färbt Seide schön goldgelb und löst sich in Wasser schwierig mit gelber, in Alkalien sehr reichlich mit blutrother Farbe.

Die Analyse erwies den Körper als saures Kalisalz der Azobenzolnitroäthansulfosäure,



Die blutrothe, alkalische Lösung enthält offenbar das neutrale Salz



das aber nicht isolirt werden kann.

Auch die freie Säure habe ich nicht erhalten können, da das Kaliumsalz von kalten Säuren nicht angegriffen wird, durch heisses Wasser oder erwärmte Säuren aber unter Schmierbildung zerstört wird.

Die Analyse ergab:

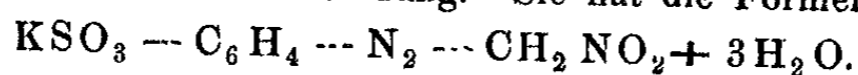
	Gefunden		Berechnet
K	13.08	12.97	13.16
S		11.01	10.78
C	32.70	32.68	32.32
H	3.34	3.33	2.69.

Diazobenzolsulfosäure und Nitromethan.

Nitromethan reagirt in der gleichen Art, wie sein Homologes, nur findet hier, wie bei allen Reactionen des Nitromethans, viel leichter Verharzung statt, so dass man vorsichtig und in kleinen Por-

tionen arbeiten muss. Zur Darstellung des azonitromethanbenzolsulfosauren Kaliums vermischt man zweckmässig äquivalente Mengen von Sulfanilsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium in kalter, wässriger Lösung; beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure fällt das saure Kalisalz als gelber Niederschlag aus. Ueberschüssige Säure ist zu vermeiden, da sie leicht Zersetzung unter Stickstoffentwicklung bewirkt. Die Ausbeute ist geringer als in der Aethanreihe.

Die Substanz bildet, aus warmem Wasser umkrystallisirt, orange-farbene Nadeln; sie färbt Seide schön orange-gelb, und verhält sich im Uebrigen wie die Aethanverbindung. Sie hat die Formel:

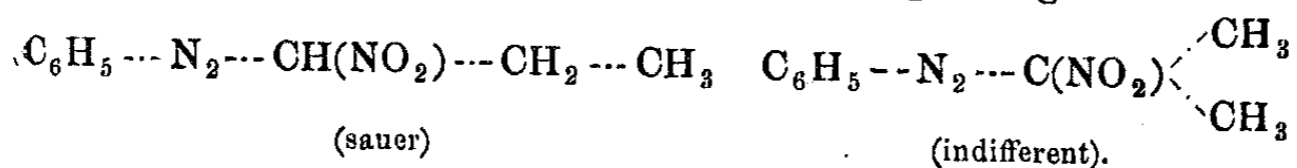


Das Krystallwasser ist ohne Zerstörung der Substanz selbst nicht auszutreiben. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
K	11.37	11.62	11.57
S	9.7		9.7.

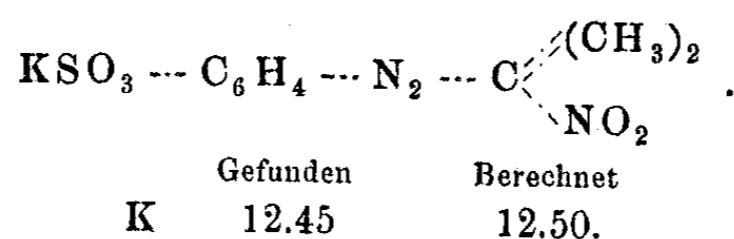
Isonitropropan und Diazobenzolsulfosäure.

Isonitropropan und Diazobenzol geben, wie V. Meyer und Ambühl s. Z. zeigten, einen Azokörper, welcher von den entsprechenden Derivaten der primären Nitrokörper durchaus verschieden ist; denn er ist in Alkalien unlöslich, während die Methan-, Aethan-, norm. Propanverbindungen u. s. w. kräftige Säuren sind. Dies ist bei der Verschiedenheit der Constitution sehr begreiflich, und wird durch die folgenden Formeln, in denen die primäre und secundäre Propanverbindung einander gegenübergestellt sind, völlig klar gemacht:



In ganz ähnlicher Weise unterscheidet sich die entsprechende Sulfosäure durch die Unfähigkeit, mehr als 1 Metallatom zu binden, von ihren primären Homologen.

Die Darstellung des azoisonitropropanbenzolsulfosauren Kaliums geschah in der, bei der Aethanverbindung beschriebenen Weise. Die Kaliumbestimmung der aus Wasser umkrystallisirten Substanz bestätigte die Formel



Die Substanz bildet sehr hellgelbe Blättchen, welche sich nicht wie die beschriebenen Homologen, in Kali mit rother Farbe lösen, sondern von Alkalien ganz unverändert gelassen werden. Interessant ist auch, dass der Körper absolut keine färbenden Eigenschaften besitzt. Die Fähigkeit zu färben ist hier offenbar, gerade wie die der Aufnahme eines zweiten Metallatoms, an die Anwesenheit eines mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms geknüpft.

Die Isobutanverbindung

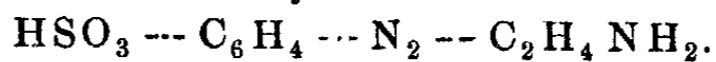
wurde in entsprechender Art aus Diazobenzolsulfosäure und primärem Isonitrobutan gebildet. Sie gleicht den übrigen primären Verbindungen, bildet orangegelbe Nadeln, löst sich in Wasser gelb, in Alkalien blutroth, und färbt Seide schön goldgelb. Das Kaliumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
K	11.32	11.37.

Reduction der Aethanverbindung mit Schwefelammonium.

Um das Verhalten der beschriebenen Azokörper gegen Reductionsmittel kennen zu lernen, wurde die Aethanverbindung zur Prüfung gewählt, da diese von allen am leichtesten zu erhalten ist.

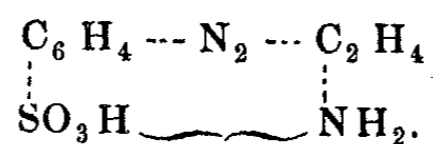
Uebergiesst man das azonitroäthanbenzolsulfosaure Kalium mit frisch bereitetem, (farblosen) wässrigen Schwefelammonium, so tritt zunächst Rothfärbung ein, die nach einiger Zeit in hellgelb übergeht. Dampft man auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich reichlich Schwefel ab. Die fast zur Trockniss gebrachte Masse wird nun mit siedendem Wasser ausgezogen und heiss filtrirt; das Filtrat scheidet beim Erkalten eine schöne Krystallisation silberglänzender Blättchen ab, die vollkommen weiss, sehr leicht, und in Wasser schwer löslich sind. Die Analyse stimmte für die Formel:



	Gefunden		Berechnet
C	41.40	41.68	41.92
H	5.19	5.14	4.80.

Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, dass die Substanz aschenfrei ist; die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff in derselben wurde qualitativ nachgewiesen. In erster Linie drängte sich hier die Frage auf, ob die Substanz nicht etwa eine Hydrazoverbindung sei, und 2 H mehr, als hier angenommen, enthalte. Indess hiergegen spricht der Umstand, dass die Verbindung, wie weiter unten besprochen, nicht beim Kochen mit Salzsäure allein, wohl aber mit Zinn und Salzsäure, und zwar ohne Spaltung, verändert wird.

Die neue Verbindung reagiert neutral, und ist keine eigentliche Säure, in so fern sie sich in Soda nicht löst, eben so wenig hat sie basische Eigenschaften. Dagegen wird sie von Natronlauge leicht gelöst. Diese Verhältnisse sprechen dafür, dass in dem Körper, ähnlich wie dies nach Erlenmeyer für das (gleichfalls indifferent) Taurin angenommen wird, die saure Sulfogruppe und die basische Amidogruppe in salzartige Bindung getreten sind, wie etwa das folgende Schema ausdrückt:



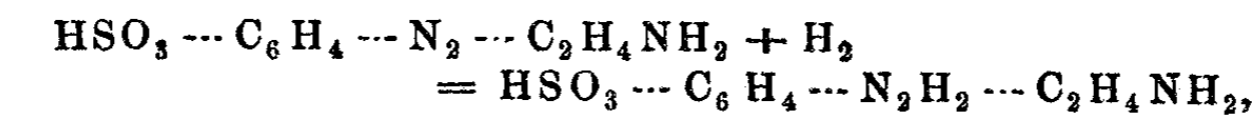
Auffallend kann es erscheinen, dass die Substanz, die, wie mir scheint, als ein Azokörper aufzufassen ist, vollkommen farblos ist; allein ihre Farbstoffnatur tritt beim Uebergiessen mit Kali- oder Natronlauge hervor, in welchen sie sich mit prachtvoller Fuchsinfarbe sogleich auflöst. — Zur Characterisirung der Substanz sei noch hinzugefügt, dass sie in hoher Temperatur ohne Schmelzung, unter starkem Aufblähen, verkohlt.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Reduktionsprodukt.

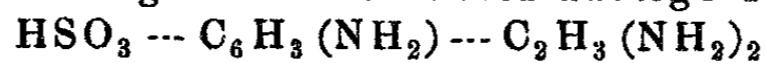
Kocht man die eben beschriebene Verbindung mit concentrirter Salzsäure, so löst sie sich, krystallisirt aber beim Erkalten völlig unverändert wieder aus. Fügt man indessen zu der kochenden salzsauren Lösung Zinn, so findet lebhaftere Einwirkung statt und beim Erkalten der vom Zinn heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt eine Substanz aus, deren Eigenschaften von denen der beschriebenen ganz verschieden sind. Während diese aus leichten, verstäubenden Blättchen besteht, bildet der neue Körper compacte, lebhaft perlmutterglänzende Krystalle, diese werden von der Zinn haltenden Mutterlauge durch Absaugen und schliesslich Pressen zwischen Filtrirpapier befreit. Diese Substanz hat saure Eigenschaften, sie löst sich in freien und kohlen-sauren Alkalien und zwar, im Gegensatz zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Substanz, zu farblosen Lösungen.

Eine Spaltung des Körpers zu Sulfanilsäure und Aethylamin liess sich nicht ausführen, da der Körper selbst bei stundenlangem Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure nicht weiter verändert wird. — All dies macht es wohl sehr wahrscheinlich, dass die neue Substanz das dem vorher beschriebenen Azokörper correspondirende Benzidin ist.

Die Azoverbindung würde, nach dieser Annahme, bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure in erster Linie in die Hydrazoverbindung übergehen, nach dem Schema:



welches sich dann sogleich in das benzidinartige Isomere



umlagert. — Der Schwefel- und Stickstoffgehalt der Substanz wurde qualitativ nachgewiesen. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen (welche von den, bei der Analyse der vorherbeschriebenen Substanz erhaltenen, nicht wesentlich abweichen):

	Gefunden	Berechnet	
		für die angenommene	für die 2 H ärmere Formel
C	41.6	41.6	41.9
H	5.2	5.6	4.8.

Wie man sieht, stimmt der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt für beide Formeln und liegt der gefundene Wasserstoffgehalt zwischen beiden genau in der Mitte. Trotz des Minus von 0.4 pCt. Wasserstoff scheinen mir die angeführten Gründe indessen stichhaltig genug, um die aufgestellte Formel der Substanz gegenüber der um 2 H ärmeren wahrscheinlich zu machen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

578. H. Gutknecht: Ueber Nitrosoäthylmethylketon.

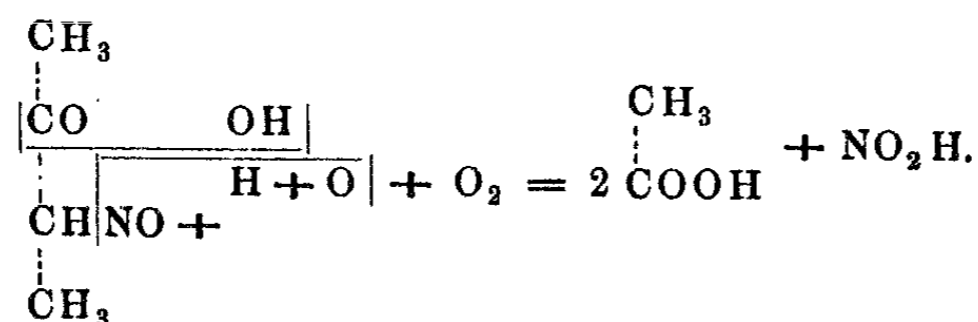
(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer u. Jul. Züblin gezeigt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und dessen Homologe Nitrosoverbindungen der Fettreihe gewonnen werden können.

Sie haben auf diese Weise folgende Körper dargestellt: Nitrosoacetessigester, Nitrosopropionsäure, Nitrosopropionsäure-äthylester; Nitrosoaceton, Nitrosomethylaceton und Nitrosoäthylaceton. Die nähere Untersuchung der gewonnenen Körper wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer gütigst übertragen, und ich begann dieselbe mit einem näheren Studium des Nitrosomethylacetons, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{CH}_3$, da dasselbe am leichtesten in grössern Mengen rein erhalten wird. Zunächst versuchte ich, ob vielleicht durch gelinde

Oxydation

desselben ein Nitroketon zu erhalten wäre; allein es zeigte sich, dass selbst die mildesten Oxydationsmittel das Keton schon in der Kälte vollständig spalten. In wässrigem Kali gelöst und mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz versetzt, wurde es schon in der Kälte glatt in Essigsäure und salpetrige Säure verwandelt, gemäss der Gleichung:



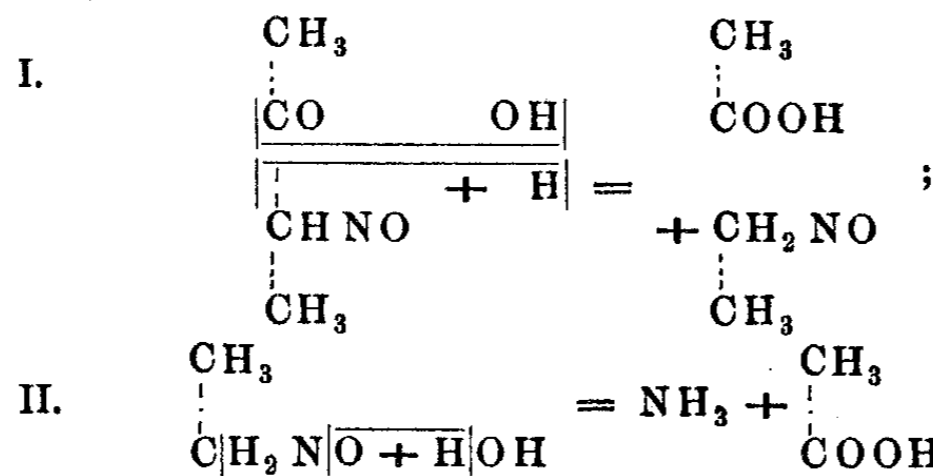
Ebensowenig war es möglich, mit Hilfe von übermangansaurem Kalium die Oxydation der Nitroso- zur Nitrogruppe zu bewirken.

Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur.

Wird das Keton mit verdünnter Salzsäure auf 140° C. erhitzt, so zerfällt es ohne Nebenprodukte in Essigsäure und Ammoniak, entsprechend dem Schema

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{NH}_3$.
Das Ammoniak wurde als Platinsalz (Pt gef. 44.0 statt 44.2), die Essigsäure als Silbersalz (Ag gef. 64.59 statt 64.67) analysirt.

Diese Spaltung zeigt eine gewisse Analogie mit derjenigen des Nitroäthans durch Wasser, wenn man annimmt, dass sich zuerst ein Mol. Essigsäure abspalte und das übrigbleibende hypothetische Nitrosoäthan sich mit Wasser in Ammoniak und Essigsäure spalte, gerade wie das um ein Atom Sauerstoff reichere Nitroäthan durch verdünnte Säuren in Hydroxylamin und Essigsäure gespalten wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Zersetzung in folgenden 2 Phasen:

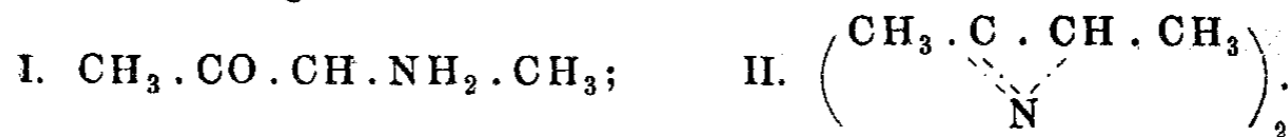


Einen Vertreter der Amidoketone in der Fettreihe, deren bis jetzt noch keine bekannt sind, schien die

Reduction

zu versprechen. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen und Fällen mit Soda, oder auch Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether gewinnt man eine feste Base, welche schon bei Zimmertemperatur in zolllangen Nadeln vom Aussehen des Phtalsäureanhydrids sublimirt, bei etwa 80° schmilzt und bei ca. 189° und unter Wasserabgabe destillirt. Sie lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und löst sich in Natronlauge zu einer Flüssig-

keit, aus der sie durch Kohlensäure wieder gefällt wird. Eine grosse Anzahl von Analysen und Dampfdichtebestimmungen gab keine befriedigenden Resultate, da die wasserhaltige Base sich mit der grössten Leichtigkeit in eine sauerstofffreie verwandelt. Die Resultate der Analysen und Dichtebestimmungen stimmen indessen am besten mit der Annahme, dass der sauerstoffhaltigen Base die Formel I, der durch Wasserverlust gebildeten das Schema II zukäme:



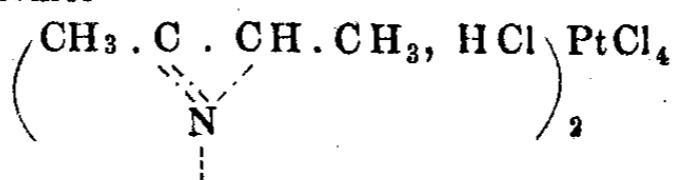
Konnte nun, wegen der äusserst leichten Veränderlichkeit, die freie Base, trotz ihrer eminenten Krystallisationstendenz bisher nicht analytisch rein erhalten werden, so gelang dies um so leichter mit dem Platindoppelsalz. Wird die mit Aether ausgeschüttelte Base in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt ein Salz in prachtvollen, goldfarbigen Nadeln, welches zwischen Filtrirpapier abgepresst wurde, und dessen Analyse auf die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3, \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ stimmt.

	Gefunden	Berechnet
C	15.85	15.43
H	3.96	3.86
N	4.34	4.50
Pt	31.50	31.67.

Wird dieses Salz erwärmt, oder besser 30—50 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, so verliert es seinen ganzen Wassergehalt, (einschliesslich des im Molekül der Base angenommenen Wassers) und es hinterbleibt ein Salz der sauerstofffreien Base.

	Gefunden nach		Berechnet
	30 Stunden	48 Stunden	
Wasserverlust	11.30	11.44	11.59.

Das hinterbleibende, zum goldgelben Pulver zerfallene Platinsalz hat nun die Formel



	Gefunden	Berechnet
C	17.42	17.45
H	2.88	2.90
Pt	35.60	35.80.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, auch die freien Basen, denen die analysirten Platinsalze entsprechen, in reinem Zustande zu gewinnen.
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

579. S. Tanatar: Ueber Bioxyfumarsäure.

(Eingegangen am 1. December; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

In der Hoffnung einiges Licht über die Art der Isomerie und die Constitution der Fumar- und Maleinsäure zu verbreiten, habe ich die Oxydation dieser Säuren unternommen. Bisher habe ich nur das Verhalten der Fumarsäure bei der Oxydation untersucht. Da im letzten Hefte des Journals der russischen chemischen Gesellschaft eine Notiz von Hrn. Osipoff erschien, aus der zu ersehen ist, dass derselbe auch die Oxydation dieser Säuren beabsichtigt, so theile ich hier die Resultate meiner Arbeit mit.

Als Oxydationsmittel habe ich übermangansaures Kali angewandt. Uebermangansaures Kali wirkt in der Kälte auf die freie Fumarsäure sowie auf fumarsaure Alkalien und giebt dieselben Oxydationsprodukte: Bioxyfumarsäure als Hauptprodukt und wechselnde, doch kleine Mengen Oxalsäure und Kohlensäure.

Die Oxydation der Fumarsäure habe ich auf folgende Weise geleitet. Ich nahm jedesmal 20 bis 30 g reine, aus Aepfelsäure dargestellte Fumarsäure und führte sie durch Zugiessen von Kalilauge in das Kalisalz über. Besser ist es, nur so viel Kalilauge zuzusetzen, dass sich saures fumarsaures Kali bildet oder sogar ein Theil der Fumarsäure nicht gelöst bleibt, da sonst die Lösung nach der Oxydation alkalisch reagirt und dabei die Ausbeute immer geringer ausfällt. Zu dieser nicht zu starken Lösung von fumarsaurem Kali giesst man allmählig und in kleinen Portionen eine in der Kälte gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali, wobei die Mischung sich nicht beträchtlich erwärmen soll. Am besten führt man diese Operation in einer flachen, abgekühlten Schale aus. Auf 1 Theil Fumarsäure wird auf diese Weise $2\frac{1}{2}$ Theile übermangansaures Kali angewandt. Nachdem alles übermangansaure Kali eingetragen ist, erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade und filtrirt von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyde ab. Wenn dabei das Filtrat sehr gefärbt ist, so enthält es Mangansalz (ein Zeichen, dass vorher nicht genug Kalilauge zur Neutralisation der Fumarsäure angewandt wurde), welches man durch Kalilauge oder übermangansaures Kali entfernen kann. Das Filtrat giebt sofort Niederschläge mit essigsaurem Blei, Calciumchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat und enthält die Kalisalze der Fumarsäure (öfter keine Fumarsäure mehr), Oxalsäure und Bioxyfumarsäure. Bei der Oxydation entweicht Kohlensäure. Um die Bioxyfumarsäure von beiden anderen zu trennen, ist es nöthig, alle diese Säuren durch Bleizuckerlösung in unlösliche Bleisalze überzuführen, zu filtriren und zu waschen, und aus den Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff die freie Säuren abzuscheiden.

Die Bioxyfumarsäure unterscheidet sich von den beiden anderen durch ihre relative Schwerlöslichkeit im Alkohol. Daher verdampft man auf dem Wasserbade die vom Bleisulfid abfiltrirte, klare Lösung der freien Säuren, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen, fällt die Bioxyfumarsäure aus der concentrirten Lösung durch Alkohol und lässt erkalten. Man erhält einen schneeweissen, krystallinischen Niederschlag, der fast reine Bioxyfumarsäure ist. In der alkoholischen Lösung bleibt noch viel Bioxyfumarsäure, die man durch Abdampfen zur Trockene, Waschen mit Aether (um die Fumarsäure zu entfernen) und dann durch Digestion mit Kupfer- oder Zinkoxyd in Form von löslichem Kupfer oder Zinksalz erhalten kann.

Die durch Alkohol gefällte Säure enthält gewöhnlich kleine Mengen Kali in Form von saurem bioxyfumarsauren Kali, aber keine Oxalsäure oder Fumarsäure mehr, weder in freiem Zustande noch in Form von Salzen. Da es schwer ist, den voluminösen Niederschlag der Bleisalze dieser Säuren gut auszuwaschen, so bleibt oft eine beträchtliche Menge Kali der Lösung der freien Säuren beigemischt. Dann scheidet sich beim Abdampfen saures bioxyfumarsaures Kali in Form von grossen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Es kommt oft vor, dass nach der Oxydation die Lösung keine Oxalsäure enthält (eine Probe mit essigsaurem Kupfer zeigt dies), dann ist es rathsamer, die Bioxyfumarsäure nicht durch Alkohol zu fällen, sondern zur Trockene abzdampfen und mit Aether zu waschen. Oft enthält das Oxydationsprodukt weder Oxalsäure noch Fumarsäure, so dass das gleich nach der Oxydation gefällte Calciumsalz reiner bioxyfumarsaurer Kalk ist, wie ich mich durch mehrere Analysen überzeugt habe. Aus diesem Kalisalz kann man durch Kochen mit kohlensaurem Kali bioxyfumarsaures Kali bekommen.

Um die reine Säure zu erhalten, muss man die Bioxyfumarsäure in das Silbersalz überführen und daraus die Säure durch Salzsäure abscheiden.

Die Bioxyfumarsäure stellt einen weissen, schönen, krystallinischen Körper dar, der im kalten Wasser ziemlich leicht löslich ist, jedoch weniger als Oxalsäure. Im heissen Wasser ist sie wenig mehr löslich. Aus der Lösung krystallisirt sie in Form von kleinen, harten Krystallen. Sie löst sich wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Beim Erwärmen bis 200° C. wird sie nicht verändert, bei höherer Temperatur bläht sie sich auf ohne zu schmelzen und zersetzt sich, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit überdestillirt und Kohle zurückbleibt.

Die Analyse dieser Säure gab folgende Resultate:

1) 0.242 g Substanz, bei 140° C. getrocknet und verbrannt gaben 0.2845 g CO₂ und 0.080 g H₂O, was 0.0775909 g C und 0.00888 g H entspricht.

2) 0.323 g Substanz gaben 0.3805 g CO_2 = 0.103777 g C und 0.101 g H_2O = 0.010101 g H.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
	I.	II.	
C	32.06 pCt.	32.12 pCt.	32.43 pCt.
H	3.25 -	3.12 -	2.70 -

Wenn man die nicht zu verdünnte Lösung der Säure vorsichtig mit Kalilauge neutralisirt, so bemerkt man die Bildung von schwerlöslichen, glänzenden Kryställchen, die dem sauren oxalsauren Kali sehr ähnlich sehen, aber noch schwerer löslich sind. Im kochenden Wasser lösen sich die Krystalle und scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Das neutrale Kalisalz der Bioxyfumarsäure ist leicht löslich und krystallisirt beim Abdampfen. Ich habe saures bioxyfumarsaures Kali auf diese Weise in grösserer Menge dargestellt, dass ich zur Lösung des neutralen Salzes die äquivalente Menge freier Bioxyfumarsäure in Lösung zusetzte und das abgeschiedene saure Salz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigte. Dieses Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0.37 g Substanz, im Platintiegel verbrannt und der Rückstand in K_2SO_4 verwandelt, gaben 0.1696 g K_2SO_4 = 0.075898 g K.

2) 0.51 g Salz hinterliessen 0.237 g K_2SO_4 = 0.10624 g K.

3) 0.2956 g Substanz, mit Bleichromat und Kaliumbichromat verbrannt, gaben 0.275 g CO_2 = 0.075 g C und 0.0511 g H_2O = 0.005677 g H.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
K	20.96 pCt.	20.51 pCt.	20.83 pCt.	—
C	25.80 -	—	—	25.37 pCt.
H	1.61 -	—	—	1.95 -

Essigsaurer Baryt wird durch eine nicht zu verdünnte Lösung von bioxyfumarsaurem Kali gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und erscheint beim Erkalten wieder; er ist in Essigsäure löslich.

Die Strontiansalze werden sogar von verdünnten Lösungen des neutralen bioxyfumarsauren Kalis gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und in Essigsäure schwerer löslich als bioxyfumarsauer Baryt.

Kalksalze, sogar Gypslösung, werden durch die freie Bioxyfumarsäure und ihre Salze getrübt oder gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und auch in starker Essigsäure schwer löslich. Dieses unlösliche Salz der Bioxyfumarsäure enthält, bei 100° C. getrocknet, noch 1 Molekül Wasser, das bei 160° C. fortgeht.

1) 0.306 g bei 100° C. getrocknetes Salz verloren beim Trocknen bei 160° C. 0.0305 g H_2O , was 9.07 pCt. H_2O entspricht, während

das mit 1 Molekül H_2O krystallisierende Kalksalz der Bioxyfumarsäure theoretisch 8.88 pCt. H_2O enthalten muss.

2) 0.209 g wasserfreien Kalksalzes, im Platintiegel in CaO verwandelt, hinterliessen (0.0625 g) $CaO = 0.0446428$ g Ca .

3) 0.41 g desselben Salzes hinterliessen 0.1225 g $CaO = 0.0875$ g Ca .

4) 0.4505 g desselben Kalksalzes gaben 0.425 g $CO_2 = 0.115909$ C und 0.073 g $H_2O = 0.008111$ g H.

	Berechnet für $C_4H_2CaO_6$		Gefunden	
		II.	III.	IV.
Ca	21.5 pCt.	21.35 pCt.	21.34 pCt.	—
C	25.8 -	—	—	25.72 pCt.
H	1.07 -	—	—	1.75 -

Die Lösungen der Magnesia-, Eisenoxydul-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Cadmium- und Kupfersalze werden durch die bioxyfumarsauren Alkalien weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt.

Das Blei- und Silbersalz der Bioxyfumarsäure sind unlöslich und scheinen amorph zu sein.

Das neutrale Bleisalz erhält man nur durch Fällen von Bleinitrat mit bioxyfumarsaurem Alkali; mit Bleizuckerlösung können nur basische Salze erhalten werden, wenn man auch Bleizuckerlösung mit freier Bioxyfumarsäure fällt.

Das wie oben angegeben bereitete, neutrale Bleisalz gab bei einer Metallbestimmung folgendes Resultat: 0.358 g Salz gaben 0.3075 g $PbSO_4 = 0.210074$ g Pb , was 58.68 pCt. Pb entspricht; berechnet 58.64 pCt. Pb .

Das Silbersalz ist ein weisser, scheinbar amorpher Niederschlag, der beträchtlich im Wasser löslich ist. Es schwärzt sich sehr wenig am Lichte und hält das Kochen im Wasser, sowie das Erwärmen in trockenem Zustande bis auf $120^{\circ}C$. unzersetzt aus. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dies Salz ohne zu verpuffen, wenigstens beim vorsichtigen Erhitzen nicht.

1) 0.132 g Silbersalz hinterliessen beim Zersetzen 0.079 g Ag .

2) 0.335 g desselben Salzes gaben 0.2657 g $AgCl = 0.199966$ g Ag .

3) 0.506 g desselben Salzes, mit CuO verbrannt, gaben 0.2412 g $CO_2 = 0.0657818$ g C und 0.04 g $H_2O = 0.00444$ g H.

	Berechnet für $C_4H_2Ag_2O_6$		Gefunden	
		I.	II.	III.
Ag	59.66 pCt.	59.84 pCt.	59.69 pCt.	—
C	13.25 -	—	—	13.00 pCt.
H	0.55 -	—	—	0.87 -

Die Quecksilberoxydul- und -oxydsalze der Bioxyfumarsäure sind in Wasser unlöslich.

Es wurde noch durch Sättigen der freien Säure mit Kupferoxyd ein lösliches, aus gesättigter, heisser Lösung beim Erkalten in Form

von hellblauen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz der Bioxyfumarsäure dargestellt, das sich als basisches Salz von der Formel $C_4H_2CuO_6 + 2CuO$ erwies.

Um die Frage zu entscheiden, ob diese Säure wirklich auf den Namen „Bioxyfumarsäure“ Anspruch machen kann, d. h. ob sie wirklich zwei Hydroxylgruppen enthält, versuchte ich den Aether dieser Säure und das diacetylrte Derivat dieses Aethers zu bekommen, was mir auch gelungen ist.

Man kann den Aethyläther dieser Säure nicht auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure in alkoholischer Lösung führt auch nicht zum Ziele; obgleich die Reaction stattfindet und der Aether sich bildet, ist es doch schwer denselben rein abzuscheiden, wegen seiner Löslichkeit in Wasser und Flüchtigkeit mit Alkoholdämpfen. Um diesen Aether zu erhalten, ist es am besten, auf bioxyfumarsaures Silber, das in alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt ist, etwas mehr als die berechnete Menge Jodäthyl einwirken zu lassen. Man erwärmt in zugeschmolzenen Röhren während einer Stunde bis auf $60-70^\circ C.$, lässt erkalten, filtrirt die ätherische Lösung des Bioxyfumarsäureäthers vom Silberjodid ab und destillirt im Wasserbade den Aether und den Ueberschuss des angewandten Jodäthyls ab. Es bleibt eine gelblich gefärbte, angenehm riechende, öartige Flüssigkeit zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Der Siedepunkt dieses Aethers liegt bei $280-290^\circ C.$ Beim Destilliren zersetzt sich dieser Aether theilweise und nimmt einen unangenehmen Geruch an.

Die Analyse des lange Zeit über Schwefelsäure im Vacuum gelassenen, aber nicht destillirten Aethers gab folgende Resultate:

1) 0.128 g Aether gaben 0.2198 g $CO_2 = 0.059945$ g C und 0.0751 g $H_2O = 0.00833$ g H.

2) 0.3515 g Substanz gaben 0.6025 g $CO_2 = 0.16431818$ g C und 0.1749 g $H_2O = 0.0154$ g H.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 47.05 pCt.	46.83 pCt.	46.74 pCt.
H 5.88 -	6.51 -	6.17 -

Dieser Aether wurde mit einem Ueberschuss von Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden stehen gelassen, die gebildete Salzsäure herausgelassen und dann die zugeschmolzene Röhre noch eine Stunde im Wasserbade bis auf $100^\circ C.$ erwärmt. Nachdem wurde die Röhre geöffnet, und der Ueberschuss des Chloracetyls abdestillirt. In der Röhre blieb ein dickes, dem gewonnenen Aether ähnliches Oel, das aber in Wasser unlöslich ist und nach Essigsäure riecht. Diese

Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser gewaschen und einige Tage über Schwefelsäure im Vacuo stehen gelassen.

Analysirt gab sie folgende Resultate:

0.3395 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.6145 g CO_2
 $= 0.1675909$ g C und 0.197 g $\text{H}_2\text{O} = 0.02188$ g H.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$		Gefunden
C	50.00 pCt.	49.43 pCt.
H	5.50 -	6.18 -

Dass diese Flüssigkeit Acetyl enthält, wurde durch einen quantitativen Versuch bestätigt.

1.032 g Substanz wurde durch Kalilauge zersetzt, dann Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und fast bis zur Trockene destillirt. Zu dem Rückstande im Destillirkolben wurde Wasser zugewaschen und wieder destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit reinem Silberoxyd digerirt, heiss filtrirt und soweit mit kochendem Wasser gewaschen, bis im Filtrate sich kein Silber mehr zeigte. Das Filtrat hinterliess beim Abdampfen 1.012 g essigsaures Silber. Dass es wirklich reines essigsaures Silber war, wurde durch eine Silberbestimmung bestätigt: 0.366 g Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0.2355 g Ag, was 64.34 pCt. Ag entspricht, während essigsaures Silber theoretisch 64.67 pCt. Ag enthalten soll.

1.032 g diacetylrter Aether der Bioxyfumarsäure sollten theoretisch 1.197 g essigsaures Silber geben, während 1.012 g gefunden wurden, was 84.33 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Odessa, Universitätslaboratorium, 12./24. November 1879.

580. E. Ador und A. A. Rilliet: Ueber einige Derivate der drei Toluylsäuren.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir mitgetheilt haben¹⁾, erhält man beim Erhitzen des Dixylylketons, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, bis zum Sieden während einiger Tage einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Um diese Elimination von Wasser zu studiren und uns Rechenschaft von dem Einfluss der relativen Stellung der Gruppen CH_3 und CO in dieser Reaction zu geben, haben wir die Phenylketone der drei Toluylsäuren dargestellt.

Die Toluylsäure 1.4 wurde durch Oxydation des Xylols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten, gereinigt schmolz sie bei 177—178°.

Behandelt man sie in der Kälte mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das Chlorid, welches bei 224—226° (Bar. 720 mm) destil-

¹⁾ Diese Berichte XI, 399.

lirt. Die Ausbeute ist quantitativ. Dieses Chlorid wurde mit reinem Benzol und Chloraluminium auf dem Wasserbade behandelt, wobei sich Ströme von Salzsäure entwickeln. Nachdem die Reaction vollendet ist, giesst man in Wasser, verdampft den Ueberschuss von Benzol, filtrirt, wäscht und behandelt mit reinem Alkali, um die Toluylsäure, die sich wieder zurückgebildet hat, aufzunehmen. Das so gereinigte Keton krystallisirt man nun aus Alkohol und erhält es in Form langer, harter Nadeln, die bei 50° schmelzen und bei $311-312^{\circ}$ (Bar. 720 mm) sieden. — Es ist dies dasselbe Keton, welches man bei der Behandlung des Toluols mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält, und führt natürlich diese letztere Methode rascher zum Ziele. Das auf diese Weise dargestellte Keton schmolz bei 51° und kochte etwas höher, nämlich bei $318-321^{\circ}$.

Beide ergaben beim Analysiren:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$
C	86.2	85.89	85.71
H	6.05	6.21	6.12.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat oder Natronkalk entsteht die bei $177-178^{\circ}$ schmelzende Toluylsäure.

Neben diesen krystallisirbaren Ketonen bildet sich indessen in der zweiten Reaction noch ein in Alkohol ziemlich lösliches Oel, welches, mit Natronkalk behandelt, bei der Oxydation des erhaltenen Produktes mit übermangansaurem Kalium Isophtalsäure liefert; es bildet sich also in der Reaction von Chlorbenzoyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid etwas 1.3 Tolyphenylketon. Bei der Einwirkung des Toluylsäurechlorids 1.4 auf Benzol erhält man eine kleine Menge Oel, das gegen 325° siedet und, in der Siedehitze mit Kalihydrat behandelt, Terephtalsäure giebt. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

$$S = 0.4374 \quad Ag = 0.2475 \quad \text{also } 56.56 \text{ pCt.}$$

$$\text{berechnet für } C_6H_4 \cdot (COOAg)_2 \quad Ag = 56.84. \quad - \quad .$$

Die Säure sublimirte über 300° ohne zu schmelzen und war unlöslich in siedendem Wasser.

Das 8 Tagen hindurch zum Sieden erhitzte 1.4 Keton verliert kein Wasser. Leitet man dasselbe über zum Rothglühen erhitzten Zinkstaub, so erhält man Benzyltoluol¹⁾.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor auf 200° erhält man einen bei $269-270^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoff (Bar. 731), der selbst beim Abkühlen bis auf -16° nicht erstarrt. Höher siedend als der Kohlenwasserstoff gehen noch bis 350° einige Tropfen einer Flüssigkeit über, die, bis auf -16° abgekühlt, nicht fest wird.

¹⁾ Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 66.

Die Toluylsäure 1.3 wurde mit vieler Sorgfalt dargestellt. Das Xylol des Handels wurde nach der Methode von Jacobsen mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Nach Elimination des Paraxylols, welches sich nicht löst, sättigt man mit Natron, concentrirt und nimmt die ersten Krystallisationen, welche die Sulfosäure des Orthoxylols enthalten, weg. Die folgenden Krystallisationen wurden zersetzt, theils in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure, theils durch Destilliren mit Schwefelsäure. Das erhaltene Xylol wurde fractionirt, und der zwischen $135-138^{\circ}$ siedende Theil 2 Tage lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht; das unverändert bleibende Xylol wurde hierauf in geschlossenen Röhren mit verdünnter Salpetersäure (nach Brückner) oxydirt, das Produkt mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Nitrokörper mit Wasserdämpfen destillirt. Die wiederholt mit Wasserdämpfen destillirte Säure schmolz unscharf zwischen 85 und 110° . Da es uns nicht gelang, sie durch fractionirtes Krystallisiren zu reinigen, so stellten wir den Aethyläther dar, welcher beim Fractioniren gab:

- 1) eine kleine Menge bei 224.5° siedender, beim Verseifen eine bei 85° schmelzende Säure ergebender Flüssigkeit,
- 2) als grösste Portion einen Körper, der bei $224.5-226.5^{\circ}$ (Bar. 710) siedete und beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkt 105° lieferte und endlich
- 3) einige höher siedende Tropfen, die eine Säure gaben, die bei 125° schmolz.

Der von $224.5-226.5^{\circ}$ siedende Aether wurde verseift, die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt, welches bei 218° kochte (Bar. 724 mm) und 40 g dieses Chlorids mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium behandelt. Nach vollendeter Reaction erhält man das Keton auf ähnliche Weise, wie es für das 1.4 Keton angegeben wurde. Beim Destilliren geht fast alles zwischen $305-311^{\circ}$ über; indessen war über 311° noch ein röthliches Oel, das Krystalle von Anthrachinon absetzte, die bei 273° schmolzen und in Alizarin übergeführt wurden, erhältlich. Das zwischen 305 und 311° siedende Keton wurde 8 Tage lang zum Kochen erhitzt. Es bildete sich nur sehr wenig Wasser und beim nochmaligem Destilliren ging über 311° ein wenig eines Oeles über, welches ebenfalls Krystalle von Anthrachinon absetzt. Der grösste Theil aber blieb unangegriffen.

Man erhält auch kein besseres Resultat, wenn man die Dämpfe des Ketons über zur Rothgluth erhitztes Zinkpulver oder über Bleioxyd leitet.

Das durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirtes Keton giebt einen bei $268-269.5^{\circ}$ (Bar. 725) siedenden Kohlenwasserstoff, der bei -10° nicht fest wird. Die letzten Tropfen, die über 270° übergehen, scheiden beim Erkalten einige Krystalle aus.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92.18	92.31
H	7.75	7.69

Die Orthotoluylsäure wurde nach der Methode von Weith¹⁾, ausgehend vom Orthotoluidin, welches wir der Güte der HH. Monnet & Cie., Anilinfarbenfabrikanten in La Plaine verdanken, erhalten. Die Ausbeute ist keine gute, allein die erhaltene Säure ist ganz rein und schmilzt bei 102°. Girard giebt den Schmelzpunkt seines Sulfocarbottoluidins zu 165° an; das unsere schmolz bei 156° und siedete bei 216—218. Das Nitril kocht, wie schon von Weith angegeben wurde, bei 203—204°.

Der Aethyläther, $C_6H_4CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, hat einen aromatischen Geruch und kocht bei 219.5° (Bar. 713); er wird nicht fest bei -10°. Wir hatten diesen Aether in der Hoffnung dargestellt, dass er vielleicht bedeutend höher oder tiefer siedeu würde und dass man durch Verwandlung in Aether die eine oder die andere der 3 Toluylsäuren, welche durch Oxydation des Xylols entstehen, abtrennen könnte.

Der Versuch hat indessen ein negatives Resultat gegeben; denn die Siedepunkte liegen zu nahe aneinander.

Das Chlorid der 1.2 Toluylsäure kocht bei 211° (Bar. 733 mm).

Das Phenylketon, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, siedet bei 306—307°. Er bildet eine Flüssigkeit, die bei -18° nicht fest wird, die aber bei jeder Destillation etwas Wasser abgiebt. Erhitzt man den Körper etwa 8 Tage zum Sieden, so erhält man Anthracen in grosser Menge und zwar ohne Spuren von Anthrachinon. Die zwischen 220—240° siedende Portion des Chlorürs giebt beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium dagegen neben wenig Keton Krystalle von Anthrachinon, obschon die Temperatur während der ganzen Reaction 100° nie überschritt.

Die Derivate der 3 Toluylsäuren haben zusammengefasst folgende Eigenschaften:

	1.2 Toluylsäure	Isotoluylsäure	Paratoluylsäure
Schmelzpunkt	102	105	177—178
Aethyläther kocht bei	219.5	224.5—226.5	228 (Wurtz)
Chlorid - -	211	218	224—226
Keton - -	306—307	305—311	311—312 (schm. b. 50°)
Kohlenwasserstoff			
$C_{14}H_{14}$ kocht bei	—	268—269.5	269—270.

Das 1.4 Keton verliert also beim Erhitzen für sich kein Wasser und giebt weder Anthracen noch Anthrachinon. Leitet man dasselbe über

¹⁾ Diese Berichte VI, 418.

Zinkstaub, so erhält man, wie Behr und van Dorp¹⁾ schon beobachtet haben, Benzyltoluol, $C_{14}H_{14}$. Beim Leiten über rothglühendes Bleioxyd erhält man kein Anthrachinon.

Das Keton 1.3 giebt beim Erhitzen für sich wenig Anthrachinon, aber kein Anthracen. Ebenso erhält man Spuren von Anthrachinon beim Leiten über Bleioxyd und zwar bilden sich keine Isomeren. Bei der Einwirkung von Zinkstaub haben wir kein Anthracen gefunden.

Das 1.2 Keton dagegen verliert sehr leicht Wasser, wenn man es für sich allein erhitzt, oder wenn man es über Zinkstaub leitet, und man erhält ausschliesslich und in grosser Menge Anthracen.

Das gleiche gilt für die Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$, welche durch Reduction der Ketone erhalten wurden. Das Benzyltoluol 1.4 hat beim Leiten über rothglühendes Bleioxyd ein Oel gegeben, das gegen 270° siedet und das einfach der ursprünglich angewandte Kohlenwasserstoff mit Spuren von Anthracen oder Anthrachinon ist. Das Benzyltoluol 1.3, in gleicher Weise behandelt, zersetzt sich theilweise, giebt aber weder Anthracen noch Anthrachinon.

Das 1.2 Benzyltoluol dagegen (von dem wir zu wenig besaßen, um einen Siedepunkt zu nehmen), giebt sehr leicht Anthracen, wenn man es über Bleioxyd leitet.

Diese Untersuchungen bestätigen, dass das Anthracen ein 1.2 Derivat ist und zeigen deutlich den Einfluss der Stellung 1.2, welche die intermolekulare Condensation erleichtert.

Dimethylphenylmethan.

Wir haben nach Graebe's Reaction ebenfalls Dimethylbenzophenon [Schmelzp. 92° , erhalten durch Einwirkung von Phosgen auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁾] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt. Der entsprechende Kohlenwasserstoff wurde schon von Weiler³⁾ erhalten, indessen haben wir einige physikalische Unterschiede beobachtet.

Nach Weiler siedet er bei 290° , wogegen der unsrige den Siedepunkt $285.5-286.5^{\circ}$ zeigte, und während es Weiler nicht gelungen ist, denselben fest zu erhalten, haben wir ihn nach mehrmaligem Destilliren in Form dünner, bis 2 cm langer Prismen erhalten, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bei $22-23^{\circ}$ schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	C_6H_4 — $\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO \end{array}$ — C_6H_4 — $\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array}$	verlangt
C	91.74	91.83	
H	8.22	8.17	

¹⁾ Diese Berichte VII, 16.

²⁾ Diese Berichte X, 2173.

³⁾ Diese Berichte VII, 1181.

Um unsern Kohlenwasserstoff vollständig mit demjenigen Weiler's zu identificiren, haben wir das bei 115° schmelzende Bibromderivat und das Binitroderivat, das bei 164° schmilzt, dargestellt. Beide stimmen sowohl in ihren Krystallformen wie in ihren Schmelzpunkten mit den Körpern Weiler's überein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. F. Meyer für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Genf, im November 1879.

581. C. Fahlberg und M. W. Iles: Erwiderung auf B. Delachanal's und A. Mermet's Prioritätsansprüche.

(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Reclamation à propos d'une nouvelle méthode de dosage du soufre de MM. C. Fahlberg et M. W. Iles“ ist vor einiger Zeit von Delachanal und Mermet¹⁾ ein Aufsatz erschienen, der zu einer Erklärung von unserer Seite Veranlassung giebt. Wir veröffentlichten seiner Zeit in diesen Berichten²⁾ eine Methode zur Bestimmung von Schwefel, und haben sie durch hinreichende Belege für zuverlässig und genau festgestellt. Dieselbe besteht, um noch kurz darauf zurückzukommen, darin, dass wir die zu analysirende, Schwefel enthaltende Substanz mit einer hinreichenden Menge von Kaliumhydroxyd in einem geräumigen Silbertiegel schmelzen, bis eine vollständige, vorläufige Oxydation zu schwefligsaurem Salz erfolgt, oder wenn sie eine organische Sulfosäure, bis diese vollständig vom Aetzkali zersetzt ist, darauf mit Bromwasser und hernach Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelsäure oxydiren, und letztere in der bekannten Weise mittelst Chlorbarium fällen und bestimmen.

Delachanal und Mermet behaupten jetzt, dass diese Methode nicht neu, sondern eine Wiederholung der ihrigen ist. Hr. H. Fresenius³⁾ hat bei der Besprechung unserer Methode eine Aehnlichkeit mit der von Eschka⁴⁾ beschriebenen gefunden, aber nicht angegeben, wie nach ihm Schwefel, ausser in Coaks und Mineralkohlen, auch in flüchtigen Schwefelverbindungen, organischen Sulfosäuren und Schwefelmetallen zu bestimmen ist. Methoden, die eine Aehnlichkeit haben, brauchen nicht a priori für dieselben gehalten zu werden — uns scheint die Aehnlichkeit gering zu sein!

Was wir als neu für unsere Methode beanspruchen, ist die vorhergehende Ueberführung aller Schwefelverbindungen ohne Ausnahme

¹⁾ Bulletin, soc. chim., Paris, XXXII, 50.

²⁾ Diese Berichte XI, 1187.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. XVII, 497.

⁴⁾ Anleit. quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, 85.

mittelst Kaliumhydroxyd in schwefligsaures Salz, und der getrennte Zusatz von Bromwasser und Salzsäure bei der Oxydation der in Lösung befindenden Schmelze.

Wir haben gefunden, dass ein Zusatz von Brom-Salzsäure zu der alkalischen Lösung nicht dieselbe Wirkung hat, wie Brom und Chlorwasserstoffsäure getrennt. Der Grund zu dem verschiedenen Verhalten von Brom-Salzsäure und Brom zu Kaliumhydroxyd darf einfach darin gesucht werden, dass Brom-Salzsäure mit Kaliumhydroxyd nur Chlorkalium und Brom giebt, während bei der Zersetzung von Bromkalium, bromsaurem Kalium und Spuren von unterbromigsaurem Kalium durch Salzsäure Brom und Sauerstoff zugleich an der Oxydation Theil nehmen. Auch kann es vorkommen, dass Brom-Salzsäure einen Theil schwefligsaures Salz zersetzt, wobei schweflige Säure unoxydirt entweichen würde. Wir ziehen es daher vor, die Reagentien getrennt zu der Lösung zu setzen, Bromkalium u. s. w. zu bilden, und erst darauf zur Zersetzung dieser Salze mit Salzsäure zu schreiten. Delachanal und Mermet ¹⁾ oxydiren mit unterbromigsaurem Kalium (l'hypobromite de potassium) (?), indem sie die Substanz mit einer Mischung von Brom in Kalilauge kochen. Da diese Herren auch Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuern anwenden, schliessen sie, dass unsere Methode eine Wiederholung der ihrigen ist.

Wie unberechtigt ein solcher Schluss ist, kann am besten der folgende Versuch zeigen.

0.75 g Toluolparasulfamid wurden genau nach Delachanal und Mermet's Vorschrift über eine halbe Stunde mit dem sogenannten unterbromigsauren Kalium (genau nach Vorschrift bereitet) gekocht und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz von Chlorbarium entstand ein kaum bemerkbarer Niederschlag, der nicht weiter gewogen zu werden brauchte, da er zur Gewichtsbestimmung nicht ausgereicht hätte. Ein anderer Versuch, bei dem die Lösung zwei Stunden gekocht wurde, gab mit wenig Unterschied ein gleiches Resultat.

Daraus geht hervor, dass Delachanal und Mermet jedenfalls die Hauptsache anzugeben vergessen haben, von der das Gelingen ihrer Methode abhängt; für uns aber dürfte das ein Beweis sein, dass die Herren in ihrer „Reclamation etc.“ von einem ähnlichen Irrthum ausgegangen sind, wie der war, als sie eine Mischung von Brom in Kalilauge für unterbromigsaures Kalium erklärten und darauf eine Methode gründeten.

Wenn wir das eben Gesagte aus Rücksicht auf die Herren Delachanal und Mermet nicht schon in unserer ersten Mittheilung erwähnt haben, so darf uns daraus wahrlich kein Vorwurf erwachsen.

Baltimore, Ver. St. N.-Amerika, den 18. Nov. 1879.

¹⁾ Annales de physique et de chimie XII, 88.

582. Fr. Kessel: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Prüfung von Schwefelwasserstoff auf Arsengehalt stiess ich auf eine interessante Erscheinung im Verhalten dieses Gases zu rother, rauchender Salpetersäure. Das Verhalten dürfte sich für Vorlesungszwecke eignen.

Bekanntlich sollen Schwefelwasserstoff und rauchende Salpetersäure unter Explosion auf einander einwirken. Indem ich unter den nachfolgenden Umständen operirte, blieb regelmässig jede Explosion aus; dagegen verbrannte der Schwefelwasserstoff mit Flamme in den Dämpfen der Säure. Die angewandte Säure hatte ein spec. Gew. von 1.53. Man verfährt folgendermaassen: In einen Halbliterkolben giebt man 60 — 80 ccm kalte, rauchende Salpetersäure (von 1.53) und leitet aus einem Entwicklungsapparat Schwefelwasserstoff, nachdem derselbe eine Waschflasche mit Wasser passirt hat, in schnellem Strom in die Säure. Die Säure erhitzt sich bald bedeutend und der Kolben füllt sich mit rothen, fast undurchsichtigen Dämpfen. Zieht man jetzt das Leitungsrohr aus der Flüssigkeit und nähert es langsam der Kolbenöffnung, so wird, an einer gewissen Stelle angekommen, das Schwefelwasserstoffgas sich entzünden und mit blauer, rothgelb gesäumter Flamme brennen. Hält man die Röhre in dieser Höhe und fährt mit raschem Einleiten des Gases fort, so erhält sich die Erscheinung eine geraume Zeit.

Sollte die Flamme zu früh erlöschen, so braucht man nur von Neuem etwas Säure zuzufügen, um dieselbe wieder hervorzurufen.

Der Kolbenhals erfüllt sich während des Brennens mit weissen Schwefelsäuredämpfen, während der Raum unterhalb der Flamme mit rothen Dämpfen gefüllt bleibt. Schwefel wird bei richtiger Leitung des Vorganges fast gar nicht abgeschieden.

Graudenz, d. 4. December 1879.

583. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber Dimethylnaphtylamin und Naphtochinon.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der methylirten, aromatischen Basen, von denen wir einen Theil in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlicht haben, stellten wir auch das von Landshoff ²⁾ entdeckte Dimethylnaphtylamin dar. Wir erhielten es als ein vollkommen farbloses Oel, von eigenthümlich aromatischem,

¹⁾ Diese Berichte XI, 2278.

²⁾ Ebendasselbst XI, 644.

dem Dimethylorthotoluidin ähnlichen Geruche, bei 265—266° constant siedend. Die von Landshoff beschriebenen Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Schwefelsäure gab unser anscheinend völlig reines Produkt nicht. — In der Hoffnung zu einem dem Methylviolett analogen Farbstoff zu gelangen, unterwarfen wir es unter ähnlichen Bedingungen der Oxydation, erhielten aber nur ein schwärzliches Harz von stechendem Geruche. Andere Oxydationsmittel, wie Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, ergaben kein besseres Resultat.

Aus dem Einwirkungsprodukt von Kaliumbichromat konnten wir eine kleine Menge eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers isoliren, der bei 123—124° schmolz und alle Eigenschaften und Reactionen des Naphtochinons besass. — Diese Beobachtung veranlasste uns die Darstellung des Naphtochinons durch directe Oxydation des Naphtylamins, nach Analogie der Nietzki'schen Chinonbereitung, zu versuchen.

1 Theil Naphtylamin wurde in 6 Theilen Schwefelsäure und 25 Theilen Wasser gelöst, und nach und nach 2½ Theile fein gepulvertes Kaliumbichromat unter Abkühlen eingetragen. Es bildet sich ein dicker, schwarzbrauner Niederschlag, der abfiltrirt, über Schwefelsäure getrocknet und nachher mit Aether extrahirt wurde. Die Mutterlauge wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein krystallinischer Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines, bei 125° schmelzendes Naphtochinon darstellte.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂	Gefunden
C	75.95	75.75
H	3.79	4.02.

Neben dem Naphtochinon bildet sich in wechselnder Menge Phtalsäure und ein brauner, in fast allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Die Phtalsäure befindet sich in dem in Aether unlöslichen Rückstand, wahrscheinlich in Verbindung mit Chromoxyd. Man erhält sie daraus durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung, Fällen mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether. Sie wurde durch den Schmelzpunkt 128—129° des Anhydrids und die Fluoresceïnreaction charakterisirt. Die Ausbeute an Naphtochinon war verschieden; bei einem Versuche mit 10 g erhielten wir 40 pCt., bei andern nur 15 bis 20 pCt. und entsprechend mehr Phtalsäure. Da es uns nicht auf Bereitung grösserer Quantitäten ankam, haben wir keine weiteren Versuche über die günstigste Darstellungsweise unternommen.

Aus Naphtionsäure (γ -Amidonaphtalinsulfosäure von Clève) haben wir unter ähnlichen Bedingungen auch eine kleine Menge Naphtochinon erhalten, was der Constitution α_1 — α_2 dieser Säure entspricht.

Das Naphtochinon giebt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure einen violetten, in Alkohol löslichen Farbstoff, mit Phenol und Resorcin Körper, deren alkalische Lösungen roth sind und fluoresciren. Technisch verwertbar scheinen uns diese Substanzen nicht zu sein, und verfolgen wir ihr Studium nicht weiter.

La Plaine bei Genf, November 1879.

584. Peter Griess: Amidosäuren mit Alkoholradikalen.

Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber dreifach methyilirte Amidosalicylsäure.

Ganz ebenso wie in dem Glycocol, der Amidobenzoësäure, Sulfamidsäure etc., können auch in der Amidosalicylsäure (aus der gewöhnlichen, bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure dargestellt) 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Methyl ersetzt werden. Von der so entstehenden Verbindung, welche man auch mit dem Namen Oxybenzbetaïn bezeichnen könnte, möchte ich in dem Nachstehenden eine kurze Beschreibung geben. Da die Darstellung derselben im Wesentlichen genau übereinstimmt mit derjenigen des eigentlichen Betaïns aus Jodmethyl und Glycocol ¹⁾ so erachte ich es nicht für nöthig, die dabei zu beobachtenden Einzelheiten hier genauer zu erwähnen.

Das Oxybenzbetaïn ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem es in zolllangen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_7H_4N(CH_3)_3O_3 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. Auch vom Alkohol wird es leicht aufgenommen, wogegen es in Aether ganz unlöslich ist. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen stark rothviolett gefärbt. Wie fast alle übrigen Betaïne ist es durch einen stark bitteren Geschmack ausgezeichnet und wie diese verbindet es sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden Salzen.

Jodwasserstoffsäures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$,
HJ + H₂O.

Es krystallisirt in kurzen, dicken Prismen oder mitunter auch in langen Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen, aber schon löslich in kaltem sind.

Salzsaures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$, HCl.

Spiessige, häufig warzenförmig gruppirte Blättchen. Gegen Wasser verhält es sich wie das vorige Salz.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1407.

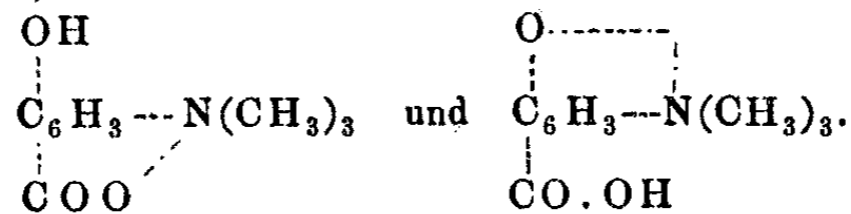
Platindoppelsalz, $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{O}_3, \text{HCl}]_2 + \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Es bildet kleine, gelbe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Perjodid und Perbromid des Benzbetaïns.

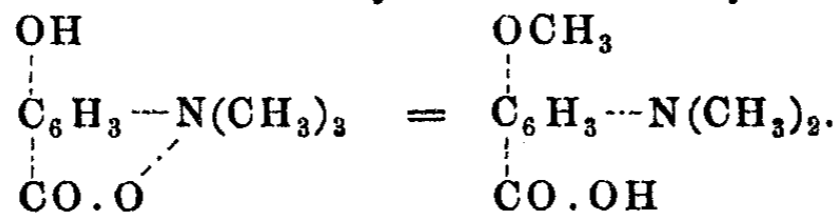
Diese Verbindungen entstehen, wenn verdünnte, wässrige Lösungen der Base mit einer Auflösung von bez. Jod in Jodwasserstoffsäure oder Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt werden. Die erste derselben bildet braunrothe, sehr kleine Nadelchen, während die zweite in solchen von hellgelber Farbe erhalten wird.

Was die Constitution des Oxybenzbetaïns anbelangt, so boten sich für dasselbe anfänglich zwei gleich wahrscheinliche, rationelle Formeln dar, nämlich:



Dass von diesen beiden Formeln jedoch die erstere ganz bestimmt den Vorzug verdient, ergibt sich nicht allein aus der vollkommen neutralen Reaction der Verbindung, sondern namentlich auch daraus, dass sie sich gegen Kalilauge und Barytwasser nicht, wie es die zweite Formel verlangt, wie eine Säure, sondern übereinstimmend mit der ersten, wie ein Phenol verhält. So wird sie z. B. von Barytwasser mit Leichtigkeit gelöst, behandelt man aber diese Lösung mit Kohlensäure, so wird der Baryt vollständig wieder ausgefällt.

Es sei noch mit einigen Worten das Verhalten des Oxybenzbetaïns in der Hitze erwähnt, welches ganz mit demjenigen des Benzbetaïns und Anisbetaïns in höherer Temperatur übereinstimmt¹⁾. Erhitzt man nämlich die krystallwasserfreie Verbindung zum Schmelzen, so verwandelt sie sich, in Folge einer molekularen Umlagerung, geradeauf in den mit ihr isomeren Methyläther der Dimethylamidosalicylsäure:



Der Dimethylamidosalicylsäuremethyläther erstarrt in der Kälte zu schwach gelblich gefärbten, rhombischen Prismen, die beim Kochen mit Salzsäure, unter Bildung von Methylalkohol, in Dimethylamidosalicylsäure übergeführt werden, welche letztere in kleinen, weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadelchen anschießt.

¹⁾ Diese Berichte VI, 587.

Als Anhang zu dieser Mittheilung führe ich noch an, dass mich die eigenthümliche Constitution des Oxybenzbetaïns veranlasst hat, auch die dreifach methylyrten Amidophenole darzustellen und zu untersuchen. Ueber diese in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerthen Basen behalte ich mir vor, demnächst Näheres zu berichten.

585. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureide.

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibrombarbitursäure wurde mit Wasser und Zink erwärmt; beim Stehen krystallisirte das Zinksalz der Monobrombarbitursäure (siehe Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 136). Die Analyse ergab auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	III	IV
				$\left(\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array} \text{CBr} \right)_2$ Zn + 6H ₂ O erfordert:
Kohlenstoff	16.7	—	—	16.4
Wasserstoff	2.7	—	—	2.7
Brom	—	27.1	—	27.3
Krystallwasser	15.2	—	—	15.3 (für 5 H ₂ O).

Etwas von diesem Zinksalz wurde mit Wasser in ein Fläschchen gethan, allmählig unter Schütteln Salzsäure hinzugefügt, bis nahezu Alles gelöst war, und nach dem Filtriren dem Filtrat eine wässerige Lösung von Schwefelharnstoff im Ueberschuss zugesetzt. Es entstand ein Niederschlag, von dem sich nach schnellem Filtriren im Filtrat mehr bildete. Einige Darstellungen ergaben auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	III	IV
				$\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdots \text{NH} \cdots \text{CS} \cdots \text{NH}_2$ verlangt:
Kohlenstoff	29.3	29.5	—	29.7
Wasserstoff	3.3	3.3	—	3.0
Stickstoff	—	—	27.9	27.7.

Die Menge der Verbindung, mit der gearbeitet wurde, konnte schwerlich anders wie relativ gering sein. Um mit einer grösseren Quantität dieses Körpers arbeiten zu können, wurde versucht, Dialursäure mit Phosphorpentachlorid in Monochlorbarbitursäure zu verwandeln. Erhitzen von Dialursäure mit Phosphorpentachlorid führte zu keinem günstigen Resultat. Erhitzt man jedoch 6 g Dialursäure mit 30 ccm Phosphoroxychlorid und 12 g Phosphorpentachlorid anfangs während ungefähr vier Stunden auf 50—60° und dann allmählig steigend während ungefähr zwei Stunden bis 100°, und giesst man nach Filtration durch Asbest das Filtrat unter Abkühlung in Wasser

und erwärmt mit einer Lösung von Schwefelharnstoff im Wasserbade, so entsteht ein mit dem genannten übereinstimmender Körper. Die Verbindung wird rein erhalten, wenn man sie einige Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen lässt (I) oder wiederholt mit starker Salzsäure auskocht (II), und dann mit warmem Wasser auswäscht. Der anfangs augenscheinlich amorphe Körper wird dann seideglänzend und besteht aus sehr feinen Nadeln. Auf hundert Gewichtstheile wurde gefunden:

	I	II	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \dots \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \dots \text{CO} \diagup \end{array} \text{CH} \dots \text{NH} \dots \text{CS} \dots \text{NH}_2$ erfordert:
Kohlenstoff	30.1	—	29.7
Wasserstoff	3.3	—	3.0
Schwefel	—	15.9	15.8.

Die Verbindung, die also als Sulfouramidobarbitursäure betrachtet werden darf, ist in warmem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, woraus sie sich beim Erkalten wieder absetzt. Sie löst sich leicht in Schwefelsäure; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird sie scheinbar unverändert abgesetzt, in Wirklichkeit scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein.

Ein Gewichtstheil des Körpers wurde mit zwei Gewichtstheilen Schwefelsäure bis eben unter 160° so lange erhitzt, bis sich nur wenig Gas mehr entwickelte. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und ausgewaschen, das Zurückbleibende in Ammoniak gelöst und filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, filtrirt, ausgewaschen und getrocknet und mit verdünnter Natronlauge gekocht und filtrirt. Es setzten sich alsdann nach einiger Zeit seideglänzende, feine, sternförmig vereinigte Nadelchen ab. Nencki (diese Berichte IV, 724; V, 45) erhielt aus Alloxan, Schwefelharnstoff und einer alkoholischen Lösung von Schwefeldioxyd einen Körper, der nach ihm die Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ besitzt, und den er Sulfopseudoharnsäure genannt hat. Dieser verhält sich ähnlich gegen Schwefelsäure u. s. w., und ist wahrscheinlich Sulfouramidobarbitursäure, wie schon Grimaux vermuthete (Dict. Würtz, Bd. 3, S. 611).

Sulfouramidobarbitursäure giebt beim Erwärmen mit Mercuridoxyd und Wasser kein Schwefelquecksilber. Erhitzt man sie als solche oder in einem trocknen Luftstrom allmählich steigend bis ungefähr 250° , so wird Schwefelwasserstoff frei. Die zurückbleibende Masse wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und gab mit Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit einem Ueberschuss der Säure nicht krystallinisch wurde.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde von der gewöhnlichen Auffassungsweise der Structur dieser Körper ausgegangen. Nimmt man jedoch mit Liebermann und Lange (diese Berichte XII, 1522) an,

dass Schwefelharnstoff und Monochloressigsäure ein Additionsprodukt bilden von der Formel: $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, welches

durch Verlust von Salzsäure und Wasser in $\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{---} \text{S} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2 \text{---CO}$,

nämlich Schwefelhydantoin, übergeht, dann werden Schwefelharnstoff und Monochlorbarbitursäure anfangs geben müssen:

$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{S} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO}$, welcher Körper dann durch Ver-

lust von Salzsäure in $\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ || \\ \text{---} \text{S} \text{---} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO}$, die Sulfour-

amidobarbitursäure, überginge. Um dies näher zu prüfen, wurde Uramil mit einer Lösung von Schwefelharnstoff bei 100° erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die genannte Verbindung hierbei nicht entsteht.

Utrecht, den 17. November.

586. E. Schunck und H. Roemer: Ueber die Zersetzung des Pflanzenindicans bei Abschluss der Luft.

(Eingegangen am 10. December.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Indigblaus, sowie die Bildung desselben aus dem Pflanzen- oder Harnindicans sind Fragen, welche in letzter Zeit vielfach discutirt worden sind. Wir haben als Beitrag zur Aufklärung des letzteren Punktes, nämlich der Bildung des Blaus aus dem Pflanzenindicans einige Versuche angestellt, welche zeigen sollten, ob in dem Indicans wirklich Indigweiss enthalten sei, wie dies von vielen Seiten angenommen wird. Da nun das Indigweiss durch Oxydation äusserst leicht in Blau übergeht, so nahmen wir die Zersetzung des Indicans durch Salzsäure im luftleeren Raum über Quecksilber vor. In der ursprünglich klaren Lösung des Indicans bewirkt Salzsäure nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines braungelben Niederschlages, der sich nach Verlauf einiger Tage nicht mehr zu vermehren schien. Wir brachten alsdann etwas Chloroform in das Rohr, um etwa gebildetes Indigblau in Lösung zu bringen. Allein das Chloroform blieb farblos und damit war die Abwesenheit des Indig-

blau's bewiesen. Das Rohr wurde darauf entleert und die saure Lösung sammt Niederschlag mit überschüssigem Alkali versetzt. Ein Theil des Niederschlages ging in Lösung; der Rückstand, mit Chloroform geschüttelt, ertheilte demselben auch jetzt nicht die charakteristische, blaue Färbung. Ebenso konnte aus dem Filtrat nach Uebersättigen desselben mit Salzsäure kein Indigblau extrahirt werden, wohl aber wurde in ihm Glucose nachgewiesen.

Nach diesen Resultaten ist es wohl als erwiesen zu betrachten, dass das Pflanzenindican, durch Salzsäure bei Abschluss der Luft zersetzt, weder Indigblau noch Indigweiss liefert.

Die in Alkali löslichen, sowie auch die darin unlöslichen Produkte konnten weder durch Behandeln mit Eisenchlorid oder Chromsäure noch Schmelzen mit Alkali in Indigblau übergeführt werden. Auch waren sie bis jetzt nicht in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen. Wir müssen daher ihre nähere Beschreibung aufschieben, bis uns grössere Mengen von Indican zu Gebote stehen und wir die Versuche in weit grösserem Maassstabe ausführen können. Bemerket sei noch, dass wir daselbe Resultat erhielten sowohl wenn wir Indican aus *Indigofera tinctoria* als auch aus *Polygonum tinctorium* anwendeten.

Ganz anders verläuft der Versuch, wenn man zu dem über Quecksilber befindlichen Gemenge von Indican und Salzsäure Eisenchlorid hinzubringt. In diesem Falle bilden sich bald ansehnliche Mengen von Indigblau und geringere von einem in Alkohol mit Purpurfarbe löslichen Produkt, welches wir für Indirubin (Indigpurpurin) halten. Die Quantität der in Alkali löslichen Körper ist jetzt eine bedeutend kleinere, als die in dem ersten Versuch erhaltene.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass weder Indigblau noch Indigweiss gebildet wird, wenn man anstatt des Eisenchlorids Zink anwendet, die Zersetzung des Indicans also in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich geht.

Manchester, 3. December 1879.

587. E. Schunck und H. Roemer: Ueber die Zersetzung der Rubiansäure durch Salzsäure in Gegenwart von Quecksilber.

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die in vorhergehender Mittheilung niedergelegten Resultate haben wir ein anderes Glucosid, nämlich dasjenige des Alizarins, die Rubiansäure, derselben Behandlung wie das Indican unterworfen. Allein es zeigte sich bald, dass die Reaction hier in ganz anderer Weise verläuft; das Quecksilber tritt mit in dieselbe ein und

der Abschluss der Luft spielt keine wesentliche Rolle. Wir schüttelten daher eine Lösung der Rubiansäure in starker Salzsäure mit Quecksilber in einer Stöpselflasche tüchtig durch, nach wenigen Augenblicken ist die gelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergegangen, und es beginnt sich ein graugelber Niederschlag abzuscheiden. Nach einigen Tagen vermehrte sich derselbe nicht mehr; er wurde durch Decantiren vom überschüssigen Quecksilber getrennt und mit Wasser gewaschen. Aether nahm ihn fast vollständig auf und hinterliess nur ein graues Pulver, welches sich als Calomel erwies.

Die ätherische Lösung gab durch Verdunsten eine gelbe, glänzende Krystallmasse, welche keine Spur Alizarin enthielt, sondern sich in verdünntem Alkali mit gelber Farbe löste. Dieselbe geht jedoch an der Luft bald in eine purpurrothe über, und gleicht dann einer alkalischen Purpurinlösung, gleichzeitig beginnt sich ein hochrother Niederschlag auszuscheiden. Beim Erhitzen mit starkem Alkali geht dann die purpurrothe Farbe in eine violette über.

Wir hoffen in Kurzem diese beiden interessanten Körper näher beschreiben und über Versuche berichten zu können, die darauf abzielen, dieselben auf anderem Wege zu gewinnen.

Manchester, 3. December 1879.

588. Hermann W. Vogel: Spectroskopische Notizen.

(Eingegangen am 15. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

- 1) Die Wasserstoffflamme in der Spectralanalyse.
- 2) Ueber die Erkennung des Kobalts neben Eisen und Nickel.

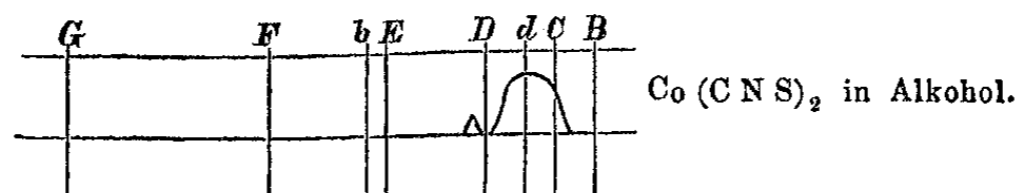
Ueber die Wasserstoffflamme. Verschiedene Chemiker, die auf dem Lande wohnen und kein Gas für Speisung einer Bunsenlampe zur Disposition haben, ersuchten mich in letzter Zeit um Angabe einer anderweitigen, zweckmässigen Wärmequelle zur Anstellung der bekannten Flammenspectraluntersuchungen auf Alkalien und alkalische Erden. Die Alkoholflamme ist zu dem Zweck nicht heiss genug, sie leuchtet auch ein wenig, so dass das sich entwickelnde continuirliche Spectrum stört. Die Gebläselampe, welche Hr. v. Lepel für solche Untersuchungen benutzt (s. d. Berichte XII, 263), dürfte Vielen, eben weil sie eines Gebläses bedarf, nicht bequem genug sein. Demgegenüber empfehle ich hiermit allen, die keine Bunsenflamme haben, die Flamme des brennenden Wasserstoffs. Ich habe dieselbe mit bestem Erfolg zur Erzeugung der bekannten Alkali- und Erdspectren benutzt.

Zur Herstellung der Wasserstoffflamme bediente ich mich des allbekanntesten, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glas-

apparats mit Hahn, der jetzt in Laboratorien zur continuirlichen Entwicklung von Wasserstoff und andere Gasen dient. Der fast unvermeidliche Arsengehalt des Zinks spielt für vorliegende Proben gar keine Rolle. Als Brenneröffnung empfiehlt sich eine in einen Retortenhalter geklemmte, senkrecht stehende Löthrohrspitze ohne Platinhütchen. Glas als Brenneröffnung benutzt, ertheilt der Flamme eine schwache Natron- und Kalkfärbung, die für manche Fälle stört. Eine 3 cm hohe Flamme genügt. Das Einführen der Probe geschieht, wie üblich, mittelst Platindraht.

Die Wasserstoffflamme steht in Hitze der Bunsenflamme durchaus nicht nach, sie übertrifft sie aber noch in Bezug auf Farblosigkeit. Der Innenkegel der Bunsenflamme hat bekanntlich eine sehr prononcirt grünblaue Farbe und giebt ein ausgezeichnetes Spectrum, dessen Linien oft genug den Anfänger irritiren. Die Wasserstoffflamme giebt für sich allein gar keine Linien, sondern höchstens einen blassgrünen Schimmer. Nur in dem Fall, dass das Zink schwefelreich ist, kann der Innenkegel der Flamme sich blau färben und ein Schwefelspectrum liefern. Es ist aber in solchem Falle leicht, den Apparat so aufzustellen, dass der Innenkegel unterhalb des Gesichtsfeldes des Spaltrohrs bleibt.

Ueber die Erkennung des Kobalts neben Eisen und Nickel. Kobaltsalze liefern in alkoholischer Lösung mit Rhodankalium versetzt eine blaue Flüssigkeit mit ausgezeichnetem Absorptionsspectrum, das schon C. H. Wolff beschrieben und zur quantitativen Kobaltbestimmung empfohlen hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 38). Dasselbe ist so intensiv, dass es nach Wolff noch einen Gehalt von 0.0000258 g metallisches Kobalt per Cubikcentimeter erkennen lässt. Das Spectrum besteht aus einer kräftigen Bande, die von $B \frac{3}{4} C$ sich bis fast an D Fraunhofer erstreckt und zeigt in nicht zu verdünnten Lösungen noch einen zarten, schmälern Absorptionsstreif, nahe D im Grün, der mit der sich bei feuchtem Wetter zeigenden Luftlinie δ [Angström] zusammenfällt, (siehe die schematische Darstellung in nachstehender Figur).



Ein erhöhtes Interesse gewann diese Reaction, nachdem Zimmermann nachgewiesen hatte, dass sich Kobaltrhodanür und Nickelrhodanür leicht von Eisenrhodanid trennen lassen (siehe Liebig's Annalen, Bd. 199; diese Berichte XII, 2254). Letzteres wird durch Natriumcarbonat gefällt, die beiden ersteren nicht.

Auf beide Angaben fussend, fand ich folgenden Weg zur bequemen und sichern Erkennung von Kobalt neben Eisen und Nickel.

Die Lösung welche das Eisen als Oxyd enthalten muss, wird mit Ueberschuss von Rhodanammon, dann mit kohlen saurem Natron versetzt, so lange, bis die blutrothe Farbe der Rhodanidlösung, der rostgelben des Ferridhydrats Platz gemacht hat, nachher filtrirt und das Filtrat im Reagensrohr mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Amylalkohol und Aether geschüttelt. Diese Mischung nimmt das Kobaltrhodanür mit grosser Begierde aus der wässerigen Lösung auf und scheidet sich alsdann als blaue Flüssigkeit, auf der wässerigen Lösung schwimmend, ab. Die blaue Farbe verräth den Kobaltgehalt sofort. Ist Nickel gegenwärtig, so erscheint die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit mehr grün. Es offenbart sich aber die Gegenwart von Kobalt in diesem Falle sogleich durch den ausgezeichneten Absorptionsstreif zwischen *C* und *D*, namentlich bei Lampenlicht. Die Beobachtung stellt man am besten im Reagensrohr mit Hülfe meines Universalinstruments an (siehe diese Berichte X, 1428). Die Reaction lässt an Empfindlichkeit und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig. Selbst bei einer Mischung von 400 Theilen Eisenchlorid mit 1 Theil Kobaltchlorür zeigt sich das Kobaltchlorür nach dieser Methode noch mit der grössten Deutlichkeit, so dass die Empfindlichkeitsgrenze noch sicher jenseits dieses Verhältnisses liegt. Ebenso zeigt sich diese Kobaltreaction noch ganz deutlich in einem Gemenge von 1 Theil Kobaltchlorür und 200 Theilen Nickelchlorür, so dass sie meine früher angegebene Spectralreaction auf Kobalt entschieden übertrifft¹⁾ und so minimale Mengen desselben zu erkennen erlaubt, wie man früher vergeblich nachzuweisen suchte.

Ich bemerke noch, dass durch Aether allein das Kobaltrhodanür sich nur ungenügend aus der wässerigen Lösung extrahiren lässt, besser dagegen mit Amylalkohol, bei weitem am bestem wirkt aber die Mischung beider.

Säuert man das vom Ferridhydrat getrennte alkalische Filtrat an, so färbt es sich augenblicklich roth, weil noch eine kleine Menge Eisenrhodanid gegenwärtig ist, die sich in der alkalischen Lösung nicht verräth. Dieselbe geht beim Schütteln mit Aether und Amylalkohol ebenfalls in diesen über und trübt die Kobaltreaction. Man muss letztere daher mit der nicht angesäuerten Flüssigkeit vornehmen.

Die Lösung des Kobaltrhodanürs in reinem Aether zeigt genau dieselben Streifen wie die der Lösung desselben in Amylalkohol und genau an derselben Stelle. Die wässrige Lösung desselben Salzes

¹⁾ Siehe H. W. Vogel. Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Nördlingen 1878, p. 244.

zeigt dagegen die Streifen nicht, sondern nur eine breite Verdunkelung des Grün. Die Nickelrhodanürlösung giebt keine Streifen, sondern nur eine allmähig nach Gelb hin abnehmende Auslöschung des Roth und andererseits eine Auslöschung des Violett. Mit dem Spectrum des Kobalhydrats und des Kobaltchlorürs hat das des Rhodanürs wenig Aehnlichkeit, am ehesten erinnert es noch an das Spectrum der alkoholischen Kobaltchlorürlösung. Man kann annehmen, dass die beiden Absorptionsstreifen desselben I. und II. (siehe diese Berichte XI, 916) nach Grün hin verschoben sind, der zweite geschwächt und der dritte ganz verschwunden ist.

589. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxydation der Parasulfamintoluylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 15. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Parasulfamintoluylsäure (Sulfaminmetatoluylsäure) wurde von Remsen durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und Fällen durch Salzsäure ein saures Kaliumsalz erhalten, welches er für saures sulfaminisophtalsäures Kalium erklärte (diese Berichte XI, 464).

Das Salz entwickelte beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak (XI, 580). Es wurde selbst durch die stärksten Säuren nur mit Schwierigkeit zersetzt.

Auf einem Umwege wurde daraus die freie Sulfaminisophtalsäure dargestellt. (Schmelzpunkt $282-284^{\circ}$ uncorrig.)

Diese Angaben von Remsen habe ich durchaus bestätigen können (d. Ber. XI, 900). Den Schmelzpunkt der Säure, deren Reactionen ich näher angab, fand ich bei 284° (corrig. 289°).

Später glaubte Remsen, einen von ihm sowohl wie von mir angeblich begangenen Irrthum berichtigen zu müssen (d. Ber. XI, 1328). Das saure Kaliumsalz sollte nicht ein Salz der Sulfaminisophtalsäure, sondern der Sulfoisophtalsäure, sollte also nunmehr stickstofffrei sein.

Ich musste dann Remsen's ersten Befund gegen seinen zweiten vertheidigen (d. Ber. XI, 1532).

Dagegen hielt Remsen die Richtigkeit des letzteren aufrecht (d. Ber. XI, 2087). Das nochmals von ihm dargestellte Kaliumsalz stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen überein. Es gab aber mit Natrium geschmolzen nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction, und daraus schloss Remsen, dass es keinen Stickstoff enthalte. Dass es diesmal beim Schmelzen mit Alkalien kein Ammoniak entwickelte, wird nicht ausdrücklich gesagt.

Erst in einer späteren Publication Remsen's (d. Ber. XII, 1436) ist dann eingetroffen, was ich schon am Schluss einer früheren Mit-

theilung vorhersagte (d. Ber. XI, 1533). Remsen fand nun nämlich wieder, dass bei der Oxydation der Sulfamintoluylsäure durch Kaliumpermanganat stickstoffhaltiges sulfaminisophtalsaures Kalium entsteht — allerdings angeblich nur dann, wenn bei der Oxydation Kalilauge zugesetzt wird.

Unter dieser Voraussetzung befinden sich also soweit unsere Resultate nunmehr zum zweiten Male in völliger Uebereinstimmung.

Seine Mittheilung, welche diese Uebereinstimmung soweit wiederherstellt, leitet Remsen merkwürdigerweise ein mit der Vermuthung, dass nun mittlerweile ich meinerseits „die völlige Unrichtigkeit“ meiner früheren Angaben erkannt habe — was nicht der Fall ist.

Freilich hört jene Uebereinstimmung auf, wenn die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure erhaltene Lösung des sulfaminisophtalsauren Kaliums durch Säure gefällt wird.

Bei Vermeidung eines Ueberschusses von Säure erhält zwar auch Remsen wieder ein stickstoffhaltiges saures Kaliumsalz. Er betrachtet dieses aber nunmehr als das Kaliumsalz der (einbasischen) Anhydrosulfaminisophtalsäure. Die von Remsen angestellten Neutralisationsversuche (d. Ber. XII, 1437) zeigen, was nicht ausdrücklich hervorgehoben wird, dass nach seiner Ansicht das sauer reagirende Salz der Anhydrosäure durch Alkalizusatz in wirkliches sulfaminisophtalsaures Salz übergeführt, dass also auch letzteres Salz in der stets alkalischen ursprünglichen Flüssigkeit nach der Oxydation factisch vorhanden sein muss.

Wenn überschüssige Säure zur Fällung dieser Flüssigkeit benutzt wird, so scheidet sich nach Remsen nicht das saure Kaliumsalz aus, sondern freie Anhydrosulfaminisophtalsäure (Schmelzpunkt 283.5° uncorrig.)

Die wesentlichste Differenz unserer Resultate besteht darin, dass Remsen nach seinen neuesten Angaben (d. Ber. XII, 1436) aus der Sulfamintoluylsäure nur bei Zusatz von Kalilauge eine Lösung von sulfaminisophtalsaurem Kalium, ohne solchen Zusatz aber nur das stickstofffreie, sulfoisophtalsäure Kalium erhält.

Ich meinestheils bekomme nach wie vor das erstere Resultat — einerlei ob ich der während der Oxydation ohnehin alkalischen Flüssigkeit anfangs Kalilauge zusetze oder nicht.

Was nun die angebliche Sulfoisophtalsäure anlangt, so stützt Remsen seine Ansicht, dass sie stickstofffrei sei, auf die Wahrnehmung, dass die Säure nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction giebt. Diese Beobachtung ist ganz richtig, aber hier, wie bei allen schwefelhaltigen Substanzen, keineswegs beweisend für die Abwesenheit des Stickstoffs. Die Sulfaminisophtalsäure giebt in der That jene Reaction ebensowenig wie die meisten anderen schwefelhaltigen

Körper von anerkanntem Stickstoffgehalt, wie z. B. die Amide der Sulfonsäuren, wie Rhodankalium, Sulfoharnstoff, Taurin, Cystin u. s. w. Anstatt der Cyanverbindung des angewandten Alkalimetalls entsteht sein Rhodanid. Dieses wird zwar durch starkes Erhitzen mit dem überschüssigen Metall zum Theil weiter zersetzt, so dass die Lösung der Schmelze Sulfid enthält, aber Cyanid wird in dieser Lösung nicht gefunden. Der unzersetzt bleibende Antheil des Rhodanids entgeht bei der Prüfung mit Eisensalz und gewöhnlich sehr überschüssiger Salzsäure ebenfalls der Wahrnehmung.

Selbst Substanzen, welche nur einen im Verhältniss zum Stickstoff sehr zurücktretenden Schwefelgehalt besitzen, können ausschliesslich Rhodanid anstatt des Cyanids geben, weil sich meistens nur ein kleiner Theil des Stickstoffs überhaupt an der Bildung der Cyangruppe betheiligt.

Die Bildung des Rhodanids lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man die filtrirte Lösung der Schmelze mit Kohlensäure sättigt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht und die alkoholische Flüssigkeit oder die wässrige Lösung ihres Verdampfungsrückstandes mit Eisenchlorid versetzt.

In manchen Fällen liefern schwefelhaltige Stickstoffverbindungen, für sich erhitzt, eine noch so stickstoffreiche und schon so schwefelarme Kohle, dass durch Zusammenschmelzen der letzteren mit Kalium u. s. w. die Lassaigne'sche Reaction hinreichend deutlich erhalten wird. Das ist z. B. der Fall bei der Sulfaminisoptalsäure. Bei anderen Substanzen, wie z. B. bei dem Taurin, tritt auch mit der Kohle die Reaction nicht ein.

In der Literatur der analytischen Chemie scheint sich nirgends ein Hinweis auf diese beschränkte Anwendbarkeit der Lassaigne'schen Stickstoffprobe zu finden, wodurch diese Darlegung der eigentlich recht selbstverständlichen Thatsache sich rechtfertigen mag.

Zur Nachweisung des Stickstoffs in schwefelhaltigen Substanzen empfehle ich für alle Fälle, wo diese mit Natronkalk kein Ammoniak entwickeln, oder wo man sich mit dieser Reaction nicht begnügen will, die folgende einfache und sehr genaue Methode, welche sich auf die bekannte Thatsache gründet, dass Rhodankalium in der Glühhitze durch Eisen zersetzt wird.

Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem vier- bis fünffachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach dem Lassaigne'schen Verfahren mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltrirt, mit einigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisen-

pulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder Grünfärbung erkennen lassen.

Das Ausbleiben der Lassaigne'schen Reaction ist also nach dem Gesagten kein Beweis dafür, dass die von Remsen ohne Kaliumzusatz erhaltene Säure Sulfoisophtalsäure sei, vielmehr stimmt seine Säure in jenem Verhalten durchaus mit der Sulfaminisophtalsäure überein, welche mir dasselbe Verfahren liefert. Da die Uebereinstimmung auch sonst eine vollständige ist (d. Ber. XI, 580), so kann über die Natur der Remsen'schen vermeintlichen Sulfoptalsäure wohl kein Zweifel bestehen.

Was ferner das vermeintliche sulfoisophtal-saure Barium betrifft, so wird durch den entmuthigenden Wortlaut der Angaben von Remsen über die Darstellung dieses Salzes (d. Ber. XI, 2090) auch der früheren Analyse desselben (d. Ber. XI, 1329) die Beweiskraft vollends genommen, die man ihr etwa trotz der „nicht gut stimmenden“ Resultate hätte beimessen können.

Ich kann nur wieder hervorheben, dass die Ergebnisse meiner mit dem fraglichen sauren Kaliumsalz angestellten Neutralisationsversuche nach wie vor genau diejenigen sind, die sich bei dem sauren sulfaminisophtal-sauren Kali vorher sehen lassen.

Die entsprechende wirkliche Sulfoisophtalsäure ist bisher nicht bekannt.

Einer meiner Schüler beschäftigt sich mit ihrer Darstellung aus Isophtalsäure und Schwefelsäure. Sie wird vermuthlich in ihren Eigenschaften von Remsen's vermeintlicher Sulfosäure sehr auffallend verschieden sein.

Bezüglich des jetzt auch von Remsen — aber nur bei Zusatz von Kalilauge — erhaltenen, stickstoffhaltigen sulfaminisophtal-sauren Kaliums (d. Ber. XII, 1437) besteht die Differenz unserer Resultate nur darin, dass ich durch Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit das saure sulfaminisophtal-saure Kalium fällte, während nach Remsen's neuester Angabe erstlich nicht ein saures Kaliumsalz, sondern eine freie Säure ausgeschieden wird, und zweitens diese freie Säure nicht die Sulfaminsäure selber, sondern Anhydrosulfaminisophtalsäure sein soll.

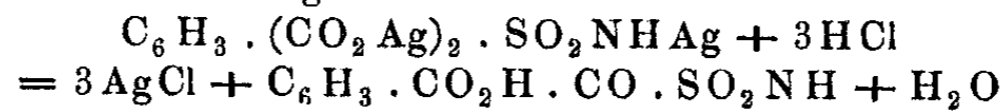
Die erste Differenz kann einfach auf die verschiedene Menge und Concentration der zur Fällung benutzten Salzsäure zurückzuführen sein. Auch Remsen erhielt ja, wie er wenige Zeilen weiter beschreibt, durch wenig Salzsäure hauptsächlich das saure Kaliumsalz. Um die Zersetzbarkeit dieses Salzes durch sehr überschüssige Salzsäure ausser Zweifel zu stellen, habe ich es mit der dreissigfachen Menge concentrirter Salzsäure angerieben und die Masse wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt, wodurch in der That eine fast völlige Trennung der freien Säure erreicht wurde.

Es bleibt also nur noch die Anhydrofrage zu erledigen.

Die Analysen meiner gut krystallisirten und bei 150° getrockneten Sulfaminisophtalsäure liessen durchaus keine Wasserabspaltung erkennen. Um aber auch dem keineswegs unmöglichen Einwand zu begegnen, dass die Anhydrosäure bei jener Temperatur ein Molekül Krystallwasser enthalte, habe ich jetzt für die Entscheidung der Frage noch den folgenden Weg eingeschlagen. Wenn die Lösung des neutralen sulfaminisophtalsauren Ammoniaks warm mit überschüssigem salpetersauren Silber versetzt wird, so entsteht ein krystallinischer, in der Hitze wenig, in der Kälte fast gar nicht löslicher Niederschlag, welcher der Formel $C_6H_3 \cdot (CO_2 Ag)_2 \cdot SO_2 NHAg$ entspricht, in welchem also auch ein Wasserstoffatom der Amidogruppe, ganz wie es bei den Sulfamiden selber stattfindet, durch Silber ersetzt worden ist.

6.8050 g dieser bei 130° getrockneten und fein geriebenen Silberverbindung wurden in einem Apparat, der ein häufiges Bewegen des Pulvers gestattete, auf 125° erhitzt und bei dieser Temperatur anfangs ein durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid sorgfältigst getrockneter Luftstrom, dann, nach Anfügung eines Chlorcalciumrohrs, ein ebenso getrockneter Strom von Salzsäuregas und endlich bis zur vollständigen Verdrängung des letzteren wieder trockene Luft hinübergeleitet. Aus der pulvrigen Masse wurde dann durch Aether reine Sulfaminisophtalsäure ausgezogen. Die Analyse des Rückstandes ergab, dass 6.1628 g der Silberverbindung zersetzt worden waren.

Nach der Gleichung:



sollten jene 6.1628 g der Silberverbindung, falls die Bildung der Anhydrosäure stattfände, 0.1960 g Wasser liefern.

Statt dessen wurde nur eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparats von 0.0106 g gefunden, eine Zunahme, die trotz der sorgfältigen Trocknung der Gase bei dem vielstündigen Durchleiten derselben wohl erklärlich ist.

Die Sulfaminisophtalsäure spaltet sich also selbst bei 125° nicht in Anhydrosäure und Wasser, und ich muss auch in diesem letzten Punkte die Richtigkeit von Remsen's ersten Angaben (d. Ber. XI, 464) allen seinen späteren Publicationen gegenüber aufrecht erhalten.

590. H. Köhler: Ueber äthylirte Mercuraminverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]
(Eingegangen am 15. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meiner letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand kann ich heute noch folgende Beobachtungen beifügen. Sie betreffen zunächst die Fällung des Quecksilberchlorids durch Aethylamin im Ueberschuss und dann die Wechselwirkung zwischen Aethylamin und Quecksilberchlorid, wenn sich beide in alkoholischer Lösung befinden.

E. Meyer²⁾ hat ein anderes Produkt bekommen, wenn er in überschüssige Aethylaminlösung Sublimatlösung tröpfelte. Der Niederschlag war in diesem Falle gelblich, wurde durch Hinzutröpfeln von mehr Quecksilberchlorid weiss, jedoch beim Umrühren wieder gelb, und liess sich leicht vollständig auswaschen. In diesem Niederschlag fand Meyer:

Hg	85.65 pCt.;	H	0.34 pCt.;
Cl	8.25 „	N	0.80 „
C	1.38 „	O	3.31 „

Aus diesen Zahlen lässt sich jedoch keine Formel mit einiger Sicherheit entwickeln.

Es ist mir nicht möglich gewesen, nach Meyer's Angaben verfahren, einen Niederschlag von gelblicher Farbe zu erhalten; wie oft ich auch den Versuch wiederholt oder die Bedingungen variirt habe, stets war der Niederschlag rein weiss, und selbst beim Sieden färbte er sich nicht merklich gelb. Dagegen kann ich bestätigen, dass er sich mit Wasser leicht vollkommen auswaschen lässt. Die Resultate meiner Analysen weichen indess beträchtlich ab von jenen, welche Meyer für sein Präparat erhalten hat. Nachdem der Niederschlag mit heissem Wasser so lange ausgewaschen war, dass das Waschwasser keine Reaction auf Chlor oder Quecksilber mehr zeigte, wurden die Bestimmungen nach denselben Methoden ausgeführt, welche bereits in meiner vorigen Mittheilung angegeben sind.

Stickstoffbestimmung: Substanz = 0.6404 g; Platin = 0.1613 g; oder Stickstoff = 0.0228 g = 3.56 pCt.

Elementaranalyse: Substanz = 0.7572 g; Wasser = 0.1061 g; Kohlensäure = 0.1818 g; Wasserstoff = 0.01178 g = 1.55 pCt. Kohlenstoff = 0.04957 g = 6.54 pCt.

Quecksilberbestimmung: Substanz = 0.4224 g; Schwefelquecksilber = 0.3712 g; oder Quecksilber = 0.3200 g = 75.75 pCt.

Chlorbestimmung: Substanz = 0.8132 g; Chlorsilber = 0.3038 g; oder Chlor = 0.0751 g = 9.23 pCt.

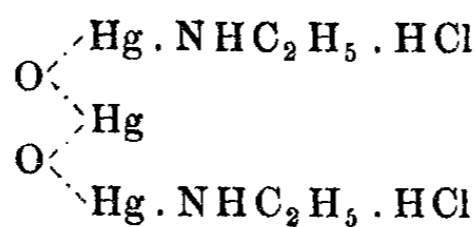
¹⁾ Diese Berichte XII, 2208.

²⁾ Sonnenschein, Journ. f. pr. Chemie 67, 147. In der letzten Mittheilung heisst es in diesem Literaturnachweis irrthümlich 117 statt 67.

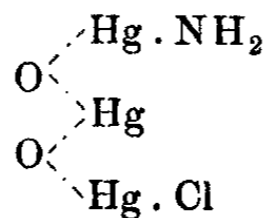
Diese Zahlen stimmen nur auf eine Verbindung von der Formel $2 \text{HgO} + \text{HgCl}_2 + 2 \text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, wie aus nachstehender Gegenüberstellung ersichtlich ist.

	Berechnet	Gefunden
Hg	75.66 pCt.	75.75 pCt.
Cl	8.96 "	9.23 "
C	6.05 "	6.54 "
H	1.76 "	1.55 "
N	3.53 "	3.56 "
O	4.04 "	
	100.00.	

Die Constitution der Verbindung entspricht wahrscheinlich dem Schema:

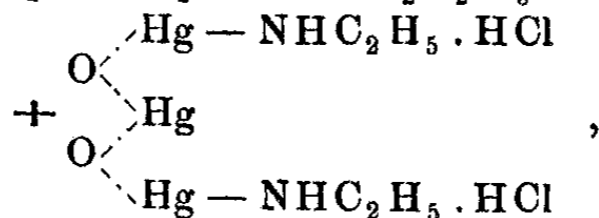
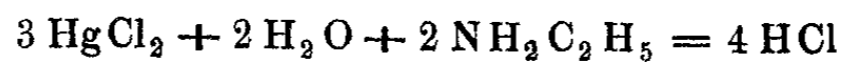


so dass sie als ein Derivat des Dioxytrimercuriammoniumchlorids von Schmieder¹⁾



aufgefasst werden kann.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmer, verdünnter Salzsäure, und entwickelt beim Erwärmen mit Kalilauge Aethylamin, indem sich braunes Quecksilberoxyd abscheidet. Die Bildung dieser Verbindung muss nach folgender Gleichung stattgefunden haben:



denn im Filtrat des Niederschlags konnte ich nur sehr wenig Quecksilber neben viel Aethylaminchlorhydrat nachweisen.

Am Schlusse meiner letzten Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass sich durch Wechselwirkung alkoholischer Lösungen von Sublimat und Aethylamin wahrscheinlich ein einheitlicheres Produkt, vielleicht reiner, äthylirter weisser Präcipitat werde erhalten

¹⁾ Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie, VI. Aufl. III, 838.

lassen. Diese Vermuthung hat sich theilweise bestätigt, wengleich sie auch einen anderen Körper, als den erwarteten, zu Tage förderte.

Versetzt man eine Lösung von Sublimat in gewöhnlichem Alkohol mit einer alkoholischen Aethylaminlösung, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich mit Alkohol leicht auswaschen lässt. Der Niederschlag ist bis auf einen kleinen Rückstand in warmer, verdünnter Salzsäure leicht löslich; die Untersuchung ergab, dass dieser Rückstand nur aus Calomel bestand, dessen Entstehung vielleicht in der Einwirkung von Alkohol auf Quecksilberchlorid zu suchen ist. Keinesfalls kann derselbe durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Verbindung entstanden sein, wie aus den Resultaten untenfolgender Analyse zu ersehen ist. Leider lässt sich diese Verunreinigung dem sonst ganz homogenen Produkt auf keine Weise entziehen, beträgt indessen stets nur einige Procente. Trägt man derselben aber bei der Analyse Rechnung, so erhält man folgende Zahlen, welche mit der Formel $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sehr befriedigend übereinstimmen.

Quecksilberbestimmung: 0.2157 g Substanz; Quecksilbersulfid 0.1568 g; oder Quecksilber = 0.1352 g = 63.65 pCt.

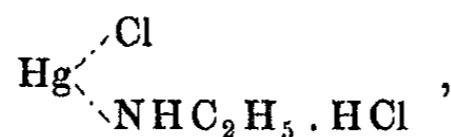
Elementaranalyse: Substanz = 0.2048 g; Kohlensäure 0.0545 g; Wasser 0.0445 g; Kohlenstoff = 0.0148 g = 7.32 pCt.; Wasserstoff = 0.0049 g = 2.39 pCt.

Stickstoffbestimmung: Substanz = 0.2385 g; Platin = 0.0710 g; oder Stickstoff = 0.0101 g = 4.24 pCt.

Chlorbestimmung: Substanz = 0.2875 g; Chlorsilber = 0.2570 g; Chlor = 0.0635 g = 22.09 pCt.

Berechnet auf $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
Hg 63.27 pCt.	63.65 pCt.
C 7.59 "	7.32 "
H 2.22 "	2.39 "
N 4.45 "	4.24 "
Cl 22.47 "	22.09 "
100.00.	99.69.

Die Verbindung entspricht also in ihrer Zusammensetzung dem Quecksilberchloridammoniak, $\text{NH}_3 \cdot \text{HgCl}_2$, welches H. Rose¹⁾ durch Erhitzen von Quecksilberchlorid im Ammoniakstrom, und Mitscherlich²⁾ durch Destillation von Quecksilberoxyd mit Salmiak erhalten hat. Ihre Constitution ist wohl

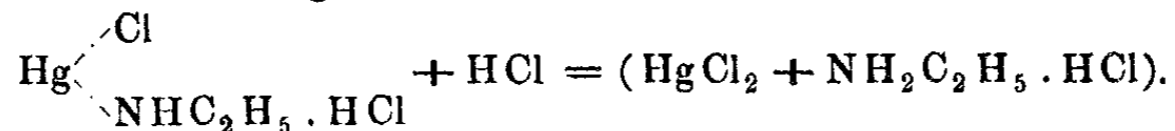


so dass man sie auch als salssauren, äthylirten weissen Präcipitat

¹⁾ Gmelin-Kraut, loc. cit. 840.

²⁾ ibid.

betrachten kann. Mit Kalilauge erwärmt, färbt sie sich gelb und entwickelt Aethylamin; in verdünnter Salzsäure ist sie, wie bereits erwähnt, schon beim schwachen Erwärmen äusserst leicht löslich, und diese Lösung liefert beim Eindampfen das gleiche Doppelsalz, welches ich beim Zersetzen des äthylirten weissen Präcipitats mit Wasser in Form von grossen breiten Krystallblättern, welche an der Luft zerfliessen, erhalten habe. Es besteht aus einem Mol. Sublimat und einem Mol. Aethylaminchlorhydrat. Die Bildung dieses Doppelsalzes folgt daher der Gleichung:



Delft, den 11. December 1879.

591. R. H. C. Nevile und A. Winther: Notiz über Orthotolylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff.

(Eingegangen am 13. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilungen von Lachmann (diese Berichte XII, S. 1349) und Cosack (diese Berichte XII, S. 1449) über Orthotolylurethan und Orthoditolylharnstoff geben uns Veranlassung zur Veröffentlichung einiger Resultate, die wir bei Versuchen mit diesen Körpern schon vor längerer Zeit erhielten. Die Untersuchung wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da die Vorversuche nicht den gewünschten Erfolg gaben. Wir führen unsere Ergebnisse hier an, da sie theilweise die jener Chemiker bestätigen, theils sie vervollständigen.

Orthotolylurethan, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wurde durch allmählichen Zusatz einer ätherischen Lösung von Orthotoluidin zu abgekühltem, in Aether gelöstem Chlorkohlensäureäther, Abfiltriren vom salzsauren Toluidin und Verdampfen als dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Tagen erstarrte. Es ist unlöslich in Wasser, aber äusserst leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol, aus welchen es in farblosen Tafeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei $45-46^\circ$. Beim Erhitzen für sich giebt es den charakteristischen Geruch der Isocyanate zu erkennen. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird Orthotolylisocyanat erhalten, das zur Reindarstellung nur noch einer eirmaligen Rectification bedarf. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, die bei $185-186^\circ$ siedet. Wie bei dem Phenyl- und Paratolylisocyanat bewirkt eine geringe Menge Triäthylphosphin auch beim Orthotolylisocyanat nach kurzer Zeit ein Starrwerden der gesammten Flüssigkeit, wohl unter Bildung von

Cyanurat; der feste Körper ist in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Wasserfreier Alkohol erzeugt rückwärts das Orthotolylurethan. Wasser zersetzt leicht das Isocyanat unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Diorthotolylharnstoff. Dieser krystallisiert in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in heissem Alkohol schwer, leichter in Nitrobenzol. Er schmilzt bei 243°. Dieselben Eigenschaften zeigte Diorthotolylharnstoff, der aus Harnstoff und Orthotoluidin durch mehrtägiges Erhitzen dargestellt war.

Wellington bei Grantham, December 1879.

592. M. Kutscheroff: Zur Frage über die Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Untersuchungen Tappeiner's¹⁾ soll bei der Oxydation der Cholsäure durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben verschiedenen anderen Produkten auch die Bildung der höheren Fettsäuren, wie der Stearin-, Laurin- und Myristinsäure stattfinden.

Die hinsichtlich der Erklärung der chemischen Constitution der Cholsäure, sowie der Widersprüche derselben mit den von P. Latschinoff bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Resultate liessen mir eine Wiederholung der von Hrn. Tappeiner angestellten Versuche nicht ohne Interesse erscheinen.

Die zu meinen Untersuchungen nöthige Cholsäure wandte ich einerseits in der durch Zersetzung des ebenfalls amorphen Barytsalzes gewonnenen, amorphen Form, andererseits in der Form eines ausgezeichnet krystallisirten Barytsalzes an. Da die genannten Salze durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt waren, so enthielt weder das eine noch das andere eine Beimengung von fetten Säuren.

Die Oxydationsmischung wurde stets nach folgendem Verhältniss zubereitet: auf 1 Th. Cholsäure kamen 4 Th. Kaliumbichromat, 6 Th. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser, ein Verhältniss, durch welches nach Hrn. Tappeiner eine regelmässige, aufeinanderfolgende Bildung der Oxydationsprodukte bedingt sein soll (Ann. Chem. Pharm. 194, 212).

Die von mir auf ein Mal zur Operation angewandte Menge von Cholsäure war nie grösser als 5 g und schwankte gewöhnlich zwischen 2 und 5 g, eine gewiss recht kleine Quantität, da aber nach den eigenen Worten Tappeiner's „aus einem Gramm solcher Säure erhielt ich durch Oxydation beispielsweise eine zur Anstellung einer Analyse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194; diese Berichte XII, 1627.

genügende Quantität des Gemenges hoher Fettsäuren¹⁾, die unter solchen Verhältnissen resultirenden Mengen von fetten Säuren so beträchtlich sein sollen, so konnte ich jedenfalls darnach erwarten, daraus soviel der höheren Fettsäuren zu erhalten, als nöthig war, um überhaupt die Bildung der letzteren bei der Reaction zu constatiren.

Zur Ausscheidung der nach der Oxydation gebildeten, festen, fetten Säuren diene in allen Versuchen folgendes Verfahren. Die durch Filtration von der Flüssigkeit getrennten, festen Produkte wurden mit 10procentiger Natronlauge gekocht, aus dem vom ausgeschiedenen Chromoxydhydrat erhaltenen Filtrat mit Salzsäure die Säuren niedergeschlagen und Letztere in möglichst wenig Ammoniak gelöst, der Ueberschuss desselben abgedunstet und die Lösung mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt. Aus dem filtrirten und mit Wasser ausgewaschenen Barytniederschlag wurde der cholsaure Baryt mit heissem, 65procentigen Alkohol extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die unlöslichen Säuren mit Aether ausgezogen. Endlich wurde der nach Verdunsten des Aetherauszuges bleibende Rückstand aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. Im Wesentlichen gleicht dieses Verfahren dem von Hrn. Tappeiner angewandten, mit dem Unterschiede nur, dass Hr. Tappeiner die aus den Natronsalzen ausgeschiedenen Säuren direct mit Barytwasser behandelt, während ich vorher die Auflösung in Ammoniak vorziehe, durch welche die Trennung an und für sich leichter und vollständiger vor sich geht, und ferner, dass ich den mit Barytwasser erhaltenen Niederschlag ausser mit Wasser noch mit Alkohol auswasche.

Vier Versuche wurden im Ganzen mit der amorphen Cholsäure angestellt.

Versuch 1. 2.5 g Substanz wurden mit der Oxydationsmischung kalt übergossen und damit 12 Stunden bei einer die gewöhnliche wenig übersteigenden Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schwamm die Cholsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer weichen Masse, deren Consistenz gegen Ende der angegebenen Zeit durch die während der Reaction aufsteigende Kohlensäure nach und nach lockerer wurde und endlich unter Erstarren eine grüne Farbe annahm. Nach Verlauf von 12 Stunden wurde die obere Schicht zerkleinert und die Mischung weitere 12 Stunden bei einer Temperatur von 60° sich selbst überlassen. Soviel man nach den äusseren Erscheinungen schliessen konnte, verlief der Oxydationsprocess während der 24 Stunden ganz regelmässig und ruhig, und erstarrte der unlösliche Theil der Mischung, wenn man zu erwärmen aufhörte, fast vollständig, während die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt war und ausserdem der Geruch nach Essigsäure unverkennbar hervortrat.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1627

Zu meinem Erstaunen erhielt ich aus dem Reactionsprodukt, nachdem ich es nach dem vorhin beschriebenen Verfahren behandelt hatte, auch keine Spur einer fetten Säure. Das zur ammoniakalischen Lösung zugesetzte Barytwasser gab anfangs gar keinen Niederschlag, nur nach längerer Zeit schied sich ein schmutzig flockiger Absatz in sehr geringer Menge aus, welcher, nach der Behandlung mit Alkohol und Zersetzen mit Salzsäure, nur Spuren einer amorphen, schwer schmelzbaren Säure hinterliess. Die Quantität derselben war so gering, dass nicht einmal eine Probe nach Pettenkofer's Reaction angestellt werden konnte. Cholsaurer Baryt konnte in der alkoholischen Lösung nicht nachgewiesen werden, statt dessen wurde aber ein Salz einer anderen, leicht schmelzbaren und oft auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder erstarrenden Säure gefunden, deren Identität oder Nichtidentität mit den fetten Säuren wegen Mangel an genügendem Material nicht festgestellt werden konnte¹⁾. Urtheilt man nach der ziemlich beträchtlichen Leichtlöslichkeit ihres Barytsalzes in Alkohol und dem schwierigen Erstarren, sowie der flockigen, thonerdähnlichen Form, in welcher diese Säure sich aus der heissen, verdünnten, alkoholischen Lösung beim Erkalten ausscheidet, so konnte es keine fette Säure sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper sowie der schwer schmelzbare derselbe, welchen auch Tappeiner (Ann. Chem. Pharm. 194, 229) erwähnt.

Dies ist das Resultat des ersten Oxydationsversuches der Cholsäure, der, wie mir scheint, nach all den von Hrn. Tappeiner angegebenen Vorsichtsmaasregeln zur Bildung fetter Säuren und unter ähnlichen Umständen angestellt ist.

Nicht besser waren die Resultate, welche ich im zweiten Versuche mit 5 g Cholsäure unter genauer Beobachtung derselben Verhältnisse erhielt. An unlöslichen Barytsalzen wurden, wenngleich etwas mehr, so doch nur Spuren gewonnen; zudem war der grösste Theil derselben in Alkohol löslich und im Rückstande blieb nur eine amorphe, schwierig schmelzbare Säure. Die alkoholische Lösung enthielt das Barytsalz einer niedrig schmelzenden Säure. Jedoch gelang es mir auch dieses Mal nicht, die Natur beider Körper zu erkennen; ich vermochte nur die gleich leichte Löslichkeit beider Säuren in Alkohol und Aether zu constatiren; Wasser gegenüber verhalten sie sich verschiedenartig, insofern die niedrig schmelzende Säure ganz unlöslich, die höher schmelzende dagegen etwas löslich darin ist.

Ich habe ferner die Bedingungen zur Operation in zweifacher Weise abgeändert: 1) indem ich die Stärke der Oxydation minderte und 2) indem ich diese zu erhöhen suchte.

¹⁾ Die Barytsalze der fetten Säuren sind in heissem Alkohol etwas löslich, scheiden sich dagegen fast vollständig beim Erkalten der Lösung aus.

Versuch 3. Angewandt an Cholsäure 2.3 g. Die Mischung wurde bei wenig erhöhter Zimmertemperatur 26 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrte der unlösliche Theil der Schicht noch nicht völlig und die Lösung nahm keine grüne Farbe. Fette Säuren fanden sich nicht vor.

Versuch 4. Angewandt 4 g Cholsäure. Die Mischung wurde 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; die unlösliche Schicht auf derselben erstarrte vollkommen, und hatte die Flüssigkeit eine tief grüne Färbung angenommen. Fette Säuren konnten wiederum nicht gefunden werden.

Demnach war die Nachweisung fetter Säuren in keinem einzigen der vier unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche möglich gewesen; statt ihrer fanden sich stets noch unbekannte, theils bei niedriger, theils bei höherer Temperatur schmelzende Körper, deren nähere Untersuchung wegen Mangel an Material unmöglich war. In welcher geringen Menge diese sich bilden, beweist der Umstand, dass sämmtliche aus den 4 Versuchen erhaltenen Portionen kaum 0.1 g betragen, was weniger als 0.8 pCt. von der ganzen zu allen Versuchen verwandten Cholsäure beträgt, offenbar viel weniger, als nach den von Hrn. Tappeiner gegebenen Daten zu erwarten war.

Wenn endlich auch wirklich ein Theil jener kleinen Menge auf Rechnung von fetten Säuren geschrieben werden könnte, so wäre selbst dieser Umstand kein hinlänglicher Beweis zur Erklärung einer Bildung derselben aus Cholsäure, viel eher aber ein Kriterium der Reinheit des Materials; übrigens diene mein zu obigen Versuchen angewandtes Material zu ganz anderen Zwecken und wurde auf die absolute Abwesenheit fetter Säuren darin keine besondere Aufmerksamkeit gerichtet.

Folgender specieller Versuch sollte lehren, wie weit die oxydirende Chrommischung bei anhaltender Erwärmung auf die fetten Säuren einwirkt, falls diese sich bei der Oxydation von Cholsäure bildeten.

Versuch 5. Hierzu diene ein bei der Oxydation von unreiner Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenes Gemisch fetter Säuren, das mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 59° zeigte und vorher analysirt worden war. Davon wurden 0.9252 g während 60 Stunden auf dem Wasserbade mit doppelt soviel der Chrommischung behandelt als zur Oxydation einer gleichen Menge von Cholsäure nöthig war.

Nach den äusseren Erscheinungen allein konnte man urtheilen, dass während dieser Zeit das Gemenge fetter Säuren fast intact blieb. Und in der That gelang es nach dem Versuche 0.8652 g desselben mit einem Schmelzp. von 56° zurückzugewinnen; demnach waren nur etwa 6.5 pCt. der ursprünglichen Quantität oxydirt worden.

Der grösseren Vollständigkeit wegen, sowie namentlich behufs Untersuchung der Frage, in wie weit etwa die Beständigkeit der fetten Säuren unter dem Einfluss der im Oxydationsprocess befindlichen Chlorsäure beeinträchtigt wird, zum Theil aber auch zum Zweck der Controle für die ersten 4 Beobachtungen, unternahm ich noch weitere 2 Versuche, beide mit einem Gemenge von Chlorsäure mit fetten Säuren; von Letzteren wurde absichtlich soviel, als zu einer Analyse nothwendig ist, angewandt, mithin nicht weniger als auch Tappeiner selbst in seinen Versuchen aus 1 g Chlorsäure erhalten hatte.

Versuch 6. Angewandte Chlorsäure 2 g, Fettsäuren — 0.1764 g. Sowohl die Bedingungen, unter welchen gearbeitet wurde, als auch die Art der Ausscheidung der fetten Säuren, blieben dieselben wie in 1 und 2. Zurückerhalten wurden 0,1612 g fette Säuren (Schmelzp. 57°), wonach also circa 8.6 pCt. der ursprünglichen Menge verschwunden war, eine der im vorletzten Versuche sehr nahe kommende Zahl.

Versuch 7. Chlorsäure 4 g, Fettsäuren 0.1837 g. Sonst genau nach 4. Gefunden an Fettsäuren 0.1670 (Schmelzp. 57°), demnach 9.1 pCt. und wiederum ziemlich nahe den Resultaten aus 5 und 6.

Somit war die Frage des Einflusses des Oxydationsprocesses der Chlorsäure auf die Oxydirbarkeit der fetten Säuren in negativer Weise entschieden. Die beiden letzten Versuche bewiesen mir ausserdem noch endgiltig, das falls sich in den letzten 4 Versuchen auch wirklich Fettsäuren gebildet haben sollten, es doch nur Spuren sein konnten, dagegen aber einigermaßen beträchtlichere Mengen davon sich unmöglich meiner Beobachtung hätten entziehen können. In der That waren die zur Chlorsäure zugemengten, geringen Quantitäten fetter Säuren ganz genügend, um die Art und Weise des Processes der Ausscheidung vollkommen verschieden von derjenigen in den Versuchen 1—4 erscheinen zu lassen; so z. B. erstarrten im ersteren Falle die vom Chromoxyd abfiltrirten Lösungen von fetten und anderen unlöslichen Säuren in Natron, noch bevor dieselben die gewöhnliche Zimmertemperatur annahmen, zu einer ganz festen Gallerte; im anderen Falle aber konnten die unter ganz denselben Verhältnissen erhaltenen Filtrate gar nicht zum Erstarren gebracht werden, mit Ausnahme desjenigen vom Versuch 2, welches erst nach verhältnissmässig bedeutender Abkühlung unter die gewöhnliche Temperatur die Consistenz einer dünnen Melasse annahm. Auch die durch Barytwasser in den ammoniakalischen Lösungen der Säuren hervorgebrachten Niederschläge zeigten ein sehr verschiedenes Verhalten; im ersten Falle setzten sie sich gut und dicht ab, waren von ziemlich weisser Farbe und namentlich sehr copiös. Im anderen Falle dagegen bildeten sie sehr unbedeutende Mengen einer schmutzig flockigen, sich schwer zusammenballenden Ausscheidung.

Am entscheidensten war der 8. Versuch mit dem krystallisirten Barytsalz der Cholsäure. 2.1g davon, entsprechend 1.7g freier Säure wurden, nach Vermischung mit Kaliumbichromat, mit der nöthigen Menge Schwefelsäure in der Kälte übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur erst 12 Stunden stehen gelassen, und darauf noch ebenso lange Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bemerkenswerth war, dass während der ganzen Dauer der Reaction der feste Theil der Mischung stets seinen feinvertheilten Zustand beibehielt, die Cholsäure also nicht, wie es in allen vorhergehenden Versuchen zu beobachten war, in Gestalt einer weichen Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Das feste, kaum grünlich gefärbte Reactionsprodukt wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit einer kochenden, 10 procentigen Lösung von Natronhydrat behandelt. Zu dem vom schwefelsauren Baryt und wenig Chromoxyd erhaltenen Filtrat wurde Salzsäure in geringem Ueberschusse gesetzt, wobei sich ein ganz weisser, ziemlich dichter Niederschlag von Säuren ausschied. Derselbe wurde von der Flüssigkeit durch Filtriren und Auswaschen getrennt und in möglichst wenig Ammoniak gelöst, was schnell und vollständig selbst ohne Zurücklassung irgend einer kleinen Trübung geschah. Eine solche stellte sich auch nicht beim Verdunsten des Ammoniaks ein. Die so erhaltene, mit Wasser verdünnte Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und zu dem einen ein Ueberschuss von Barytwasser, zum anderen essigsäures Barium gesetzt; weder in dem einen noch dem anderen Falle konnte ein Niederschlag erhalten werden — die Flüssigkeiten blieben beide vollständig durchsichtig und klar.

Ich habe demnach in keinem einzigen der über die Oxydation der amorphen oder krystallisirten Cholsäure angeführten Versuche fette Säuren erhalten können, ein Resultat, welches vollständig den Beobachtungen Tappeiner's widerspricht, dagegen aber ganz mit den von P. Latschinoff bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen übereinstimmt. Auf welche Weise dieser Widerspruch zu erklären ist, weiss ich nicht; jedenfalls war es unmöglich, dass sich meiner Beobachtung die Bildung fetter Säuren etwa durch irgend welche Zufälligkeit entziehen konnte; dies beweisen schon die in 6 und 7 erhaltenen Resultate; wollte man ihn aber durch den Umstand erklären, dass in meinen Untersuchungen die Zeit und die Erwärmung während des Oxydationsprocesses zu lange dauerten, so stehen damit wiederum nicht die Resultate von 6, 7 und ausserdem Versuch 5 in Einklang.

Die Bildung fetter Säuren bei der Oxydation der Cholsäure waren Hrn. Tappeiner nicht allein in chemischer, sondern auch in physiologischer Beziehung willkommen, insofern er auf Grund derselben eine Theorie für die Entstehung der Gallensäuren im Organismus

entwickelt. Die letztere scheint mir aber verfrüht, da sie sich nicht auf Thatsachen stützt. —

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der Untersuchung der löslichen Barytsalze der Säuren, welche in den von mir beschriebenen Versuchen der Oxydation von Cholsäure erhalten worden sind. Besonders interessant ist das Oxydationsprodukt aus der krystallinischen Cholsäure (Versuch 8); dasselbe enthält fast nur eine einzige, mit der Cholcamphersäure¹⁾ von Latschinoff wahrscheinlich identische Säure; wie diese ist sie ebenfalls unlöslich in Aether, krystallisirt aus 28—30procentigem Alkohol in flachen, kugelförmig vereinten Nadeln, und schmilzt selbst bei 280° nicht. Auch die Bariumsalze ähneln einander. Die Analyse ist noch nicht ausgeführt worden.

St. Petersburg, Forstwirtschaftl. Institut, im Nov. 1879.

593. Zd. H. Skraup: Ueber die dritte Pyridinmonocarbonsäure.
(Eingegangen am 19. December.)

In seiner Arbeit über das Picolin²⁾ hebt Hr. Weidel hervor, dass die Koerner'sche Formel des Pyridins an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, gelänge es, die nach jener drittmögliche Pyridincarbonsäure aufzufinden.

Dies ist mir schon vor einigen Monaten gelungen, wie in einer der königlichen Akademie der Wissenschaften in Wien am 17. Juli d. J. vorgelegten Abhandlung ausführlicher dargelegt ist, deren hauptsächlichste Resultate in folgendem kurz angeführt werden sollen, soweit sie nicht schon an diesem Orte veröffentlicht wurden.

Durch Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entsteht Cinchoninsäure, dann eine syrupöse Säure, beide in sehr erheblichen Quantitäten (Cinchoninsäure rund 50 pCt.) endlich Kohlensäure und etwas Ameisensäure.

Die Cinchoninsäure, deren Eigenschaften zum Theil anders gefunden wurden als H. Weidel³⁾ sie angiebt, liefert keine sauren Salze, zum wenigsten wollte es mir nicht gelingen solche zu erhalten. Mit den gerade zur Lösung nothwendigen Mengen von Mineralsäuren zusammengebracht, liefert sie salzartige Verbindungen der allgemeinen Formel $C_{10}H_7NO_2X$, worin X ein Molekül einer einbasischen Säure bedeutet. Mit weiterem Hinblicke auf die Thatsache, dass sie bei trockener Destillation mit Aetzkalk wie Königs⁴⁾ mittheilte, Chi-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1518.

²⁾ Diese Berichte XII, 2012.

³⁾ Wien. Akad. Ber. 2. Abth. 1874.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 97.

nolin liefert, erscheint die Verdoppelung ihrer einfachsten Formel unzulässig und ist ihre Natur evident die einer Chinolinmonocarbonsäure.

Durch Chromsäure wird sie sehr schwierig weiter oxydirt, weit leichter durch Kaliumpermanganat. Die hierbei entstehenden Produkte sind zum Theil anders als ich sie vor einiger Zeit beschrieb¹⁾.

Nachdem Weidel angab, dass seine Oxycinchomeronsäure auch durch Oxydation der Cinchomeronsäure erhalten werden könne, einer Säure, die ich schon vor längerer Zeit als Pyridindicarbonsäure ansprach, was sie nach den neuesten Untersuchungen von Weidel und v. Schmidt²⁾ thatsächlich auch ist, konnte erstere nicht gut anders als ein Oxyderivat der Dicarbonsäure aufgefasst werden, vielleicht $C_7H_5NO_5$, eine Formel mit der Weidel's, so wie auch meine Analysen sehr annähernd übereinstimmten, da nach Weidel beide Säuren ein und dasselbe stickstofffreie Pyroprodukt liefern.

Hiermit stand anscheinend im Einklange, dass bei energischerer Oxydation der Cinchoninsäure nur Oxycinchomeronsäure erhalten wurde, bei mässigerer neben letzterer noch eine zweite, in Wasser überaus schwerlösliche Säure, deren Eigenschaften denen der Cinchomeronsäure überaus ähnlich waren. Letztere hat sich nun bei der weiteren Untersuchung als ein durch Umkrystallisiren nicht trennbares, krystallwasserfreies Gemenge von Cinchoninsäure und Oxycinchomeronsäure erwiesen, welche Componenten durch die Kupfersalze leicht und vollständig getrennt werden können.

Es hat sich somit herausgestellt, dass ausser geringen Mengen Oxalsäure nur die Oxycinchomeronsäure gebildet wird. Letztere ist Pyridinricarbonsäure und vermag alle drei theoretisch möglichen Reihen von Salzen zu liefern, die fast sämmtlich krystallwasserhaltig sind. Sehr charakteristisch sind das secundäre Silbersalz, $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$, dann das secundäre und primäre Kupfersalz. Zweifelsohne ist sie identisch mit der gleichnamigen Säure von Hoogewerff und van Dorp³⁾, wenn auch die von letzteren Chemikern gelieferte Beschreibung mit meinen Erfahrungen nicht ganz übereinstimmt.

Das normale Kalksalz liefert bei der trockenen Destillation Pyridin, die Säure selbst, mit Phosphorpentachlorid behandelt, giebt ein unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Chlorid, das, mit kaltem Wasser zusammengebracht, die ursprüngliche Verbindung regenerirt.

Wird die Pyridinricarbonsäure vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so entweicht Kohlensäure neben wenig anderen Gasen und die Schmelze enthält ein Säuregemisch, aus dem durch wiederholtes Krystallisiren

¹⁾ Diese Berichte XII, 1107.

²⁾ Diese Berichte XII, 1146.

³⁾ Diese Berichte XII, 159.

aus Wasser eine in gut ausgebildeten, körnigen Krystallen anschliessende Säure isolirt werden konnte, die die Zusammensetzung einer Pyridinmonocarbonsäure hat, während die leichter löslichen Parthien Zahlen lieferten die auf ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure schliessen lassen.

Die Monocarbonsäure schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 305° , unter gewöhnlichem Drucke verflüchtigt sie sich vollständig ohne zuvor zu schmelzen und sublimirt in schönen, tafelförmigen Kryställchen. Sie liefert in wässriger Lösung, mit Kupferacetat versetzt, beim Erwärmen ein grün gefärbtes Kupfersalz. Zu einer ausführlichen Untersuchung reichte das Material nicht aus, der sehr bedeutende Unterschied zwischen dem Verflüssigungspunkt dieser Monocarbonsäure und jenem der Nicotinsäure ($228-229^{\circ}$), sowie der Picolinsäure von Weidel ($134.5-136^{\circ}$) macht es aber jetzt schon zweifellos, dass in jener die dritte nach den Koerner'schen Formeln mögliche Monocarbonsäure des Pyridins vorliegt, die γ -Säure heissen möge.

Nach neueren Versuchen geht die Pyridintricarbonsäure, bei 125° , etwa 2 Stunden getrocknet, fast quantitativ in eine Dicarbonsäure über, die bis auf ganz geringe Differenzen alle Eigenschaften der Cinchomeronsäure Weidel's zeigt.

Mit Hinblick auf das von Weidel kürzlich beschriebene, optisch active β -Picolin möchte ich darauf aufmerksam machen, dass für dieses nach der Koerner'schen Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht möglich, dessen Activität dann nach der van't Hoff'schen Hypothese also nicht erklärbar ist.

Mit Berücksichtigung des geringen Drehungsvermögens, das Weidel beobachtete, erscheint es aber wohl angezeigt, das Ergebniss einer weiteren Untersuchung abzuwarten, welche entscheidet, ob die beobachtete Activität nicht etwa einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben ist, oder ob wirklich eine Ausnahme von dem van't Hoff'schen Gesetze vorliegt, nach dem nur asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Substanzen optisch drehungsfähig sein können.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Correspondenz aus Petersburg, die Versuche der HH. Butlerow und Wischnegradsky über das Chinin ¹⁾ mittheilt. Anknüpfend hieran mache ich darauf aufmerksam, dass ich schon vor mehr als einem halben Jahre durch Oxydation des Chinins eine Säure $C_{11}H_9NO_3$, die Chininsäure, erhielt, und den Unterschied zwischen Cinchonin und Chinin betreffend in Kürze, doch in nicht misszuverstehender Weise dieselben Folgerungen zog, wie sie von den HH. Butlerow und Wischnegradsky ausgesprochen werden. Meine damals ausgesprochene Vermuthung, die Chininsäure dürfte unter Kohlensäure-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2093.

abspaltung einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxylepidins liefern, ist durch die bezeichnete Correspondenz als richtig dargelegt worden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sowie die durch Oxydation darstellbaren Säuren sich auch die durch Einwirkung von Aetzkali auf Chinin und Cinchonin erhaltenen Produkte dem von mir verfochtenen Zusammenhang zwischen Chinin und Cinchonin sehr gut anpassen, vorausgesetzt, dass man die Structur dieser Alkaloide anders auffasst, als sie Wischnegradsky für das Cinchonin vorschlug. Jedenfalls würde die Erkenntniss jener wesentlich gewinnen, gelänge es darzutun, dass die beim Schmelzen mit Aetzkali entstehenden Fettsäuren einem secundären Prozesse entstammen und ich bin in der That überzeugt, dass das feste Spaltungsprodukt, das weiter mit Aetzkali behandelt Aethylpyridin und Fettsäuren liefert, letztere in Folge tief greifender Zersetzung bildet.

Wien, December 1879. Laborat. d. Prof. Lieben.

594. D. Tommasi: Antwort an Herrn Schiff auf einige Bemerkungen zu meiner Abhandlung: „Untersuchungen über die Constitutionsformeln der Eisenoxydverbindungen“.

(Eingegangen am 13. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem von Hrn. Schiff für die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft verfassten Auszug meiner Abhandlung über die Eisenoxydhydrate, machte derselbe einige Bemerkungen, auf welche ich mich genöthigt sehe, zu antworten.

Herr Schiff sagt: „Die Verbindungen der Eisenoxydhydrate mit den Eisenoxydsalzen betrachtet Tommasi nur als Gemenge, auch selbst da, wo einfache Molekularverhältnisse der Componenten vorliegen. Er hält sich an die älteren, complicirteren Formeln derartiger Verbindungen, und auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln hinweisend, glaubt er damit auch die Existenz der Verbindungen selbst in Frage stellen zu dürfen.“

Herr Schiff irrt sich in diesem Punkt; denn nicht allein auf theoretische Speculationen, sondern auch auf allgemein bekannte und angenommene Thatsachen mich stützend, gelangte ich dazu, die Existenz der Oxychloride und der basischen Eisennitrate in Frage zu stellen.

Wenn Herr Schiff meine Abhandlung besser gelesen hätte, so hätte er auf Seite 6 Folgendes gefunden:

„Wir halten die Existenz der mit dem Namen der Oxychloride bezeichneten Verbindungen für nicht sehr wahrscheinlich, und zwar aus verschiedenen Gründen, unter denen sich die folgenden finden:

- 1) Es existirt kein Oxychlorid von bestimmter Zusammensetzung, denn Eisenperchlorid kann bis zu $23\text{Fe}_2\text{O}_3$ aq. auflösen;
- 2) man kann das Hydrat durch die Analyse trennen, was nicht stattfinden könnte, wenn es sich um eine wirkliche Verbindung handeln würde;
- 3) es wird beim Zusatz einer Säure oder eines Salzes gefällt.“

Auf Seite 8 hätte Herr Schiff folgende Worte finden können:

„Wir halten die basischen Nitrate für Gemische und nicht für Verbindungen, da sie auf Zusatz eines Salzes oder einer Säure ausfallen.“

Auf die übrigen Bemerkungen des Herrn Schiff will ich nicht eingehen, weil sie nicht auf Thatsachen beruhen. Nur wenn Herr Schiff eine regelrechte Kritik meiner Abhandlung geben wird, werde ich ihm antworten.

Florenz, 24. November.

595. Georg W. A. Kahlbaum: Zur Kenntniss einfach gechlorter Crotonsäuren.

(Eingegangen am 20. December.)

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchung¹⁾ über die durch Eintritt eines Chloratoms bedingten Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften fetter Säuren musste ich unter Anderem auch die einfach gechlorten Crotonsäuren in den Bereich meiner Betrachtungen ziehen.

Von der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ sind bislang drei isomere bekannt: die Crotonsäure, die Isocrotonsäure (Quartenylsäure) und die Methacrylsäure. Von jeder lassen sich natürlich verschiedene Monochlorsubstitutionsprodukte ableiten. Es sind bisher beschrieben worden:

1. Monochlortetracrylsäure²⁾, Schmelzpunkt 94° ; Siedepunkt 206 bis 211° .
2. Monochlorcrotonsäure³⁾, Schmelzpunkt 96° ; Siedepunkt 206° .
3. Monochlorquartenylsäure⁴⁾, (Monochlorisocrotonsäure) Schmelzpunkt 59° , 5; Siedepunkt 194° , 8.
4. Monochlormethacrylsäure⁵⁾, Schmelzpunkt 59° .

¹⁾ Diese Berichte XII, 343.

²⁾ Geuther, Jenaische Zeitschrift VI, S. 561.

³⁾ Sarnow, diese Berichte IV, 731 und Ann. Chem. Pharm. 164, 93.

⁴⁾ Frölich, Jenaische Zeitschrift V, S. 83.

⁵⁾ Swartz, Bulletin de l'Acad. royl. de Belgique, 2. ser. XXXIII, S. 38. Gottlieb, Journal f. prkt. Chem. (II.) VIII, 88 u. (II.) XII, 1. Morawsky, Wien. Akad. Ber. Bd. 74, Abth. II, S. 46.

Die Säuren 1 und 3 werden aus Acetessigester (Aethyldiacet- säure), die 2. aus Trichlorbuttersäure, die letzte aus Citraconsäure und Citrabichlorbrenzweinsäure dargestellt.

In Folgendem soll es sich nur um die drei ersterwähnten Säuren handeln.

Trotz der schon von Sarnow hervorgehobenen Verschiedenheit seiner Monochlorcrotonsäure von der Monochlortetracrylsäure Geuther's ist später von Fittig¹⁾ nach Versuchen von Alberti²⁾ die Identität beider Säuren ausgesprochen worden, und in fast alle Lehrbücher übergegangen (Fittig, Richter, Gorup-Besanez, Regnault-Strecker). Die Erklärung hierfür ist wohl in der geringen Differenz der Schmelzpunkte, Siedepunkte und der grossen Aehnlichkeit der übrigen Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze zu suchen. Der einzige wesentliche Unterschied zeigte sich den vorliegenden Angaben nach in dem Verhalten der Säure gegen Kalilauge. Während die Monochlortetracrylsäure nach Geuther durch Kalilauge in chlorfreie Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$, übergeführt werden soll, wollte es Sarnow ebensowenig gelingen, seine Monochlorcrotonsäure in Tetrolsäure überzuführen, wie es Geuther mit der Monochlorquartenylsäure von Frölich erreichen konnte.

Sollte die Identitätsfrage der beiden Säuren wirklich gelöst werden, so musste offenbar der Untersuchende sich zunächst beide Säuren zu verschaffen suchen, die angegebenen Schmelzpunkte controliren und vor Allem den Versuch mit Kalilauge bei beiden Säuren unter sonst gleichen Umständen wiederholen.

Herr Alberti, von welchem die Identitätserklärung herrührt, ging jedoch anders zu Werke. Er stellte sich nach den Angaben von Geuther Chlortetracrylsäure dar, fand den Schmelzpunkt bei 93° (Geuther fand 94° , Sarnow 96°) und aus dieser das Monochlorcrotonamid mit dem Schmelzpunkt 107.5° (Sarnow fand 107°) und schloss nach Ausführung einer Chlorbestimmung, die zur Lösung der Frage von keinem Belang ist, folgendermassen: „somit war denn der positive Beweis für die Identität der von Sarnow und von Geuther dargestellten Chlorcrotonsäuren geliefert.“ Die Angabe Sarnow's, dass er beim Behandeln seiner Säuren mit Kalilauge „selbst wenn die verschiedensten Bedingungen innegehalten wurden, niemals ein ähnliches Zersetzungsprodukt (wie die Tetrolsäure) erhalten habe“ scheint Herrn Alberti darin seinen Grund zu haben: „dass bei der Ausführung dieser Reaction nicht alle Momente richtig beobachtet waren“. Die Sarnow'sche Säure selbst hat Herr Alberti nicht in der Hand gehabt.

¹⁾ Fittig, diese Berichte IX, 1195.

²⁾ Alberti, Inanguraldissertation, Strassburg 1876.

Ich war daher genöthigt, dieser Frage näher zu treten, und möchte mir erlauben, die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate in Folgendem mitzuthemen.

Löst man das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester in Wasser, so erhält man eine Lösung zweier Säuren von der Formel $C_4H_5ClO_2$, nämlich der Monochlorquartenylsäure und der Monochlortetracrylsäure und ein gefärbtes, schweres Oel, welches sich als ein Gemisch der Aethylester dieser beiden Säuren ausweist. Schüttelt man die wässrige, von dem Oel getrennte Lösung mit Aether aus, so gewinnt man aus letzterem ein gut krystallisirtes, fast weisses Gemisch beider Säuren, welches nach einigen vergeblichen anderweitigen Versuchen in der von Geuther und Frölich angegebenen Weise mittelst Wasserdampf getrennt wurde.

Bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Trichlorbuttersäure¹⁾ entsteht die von Krämer und Pinner²⁾ entdeckte vielfach untersuchte Monochlorcrotonsäure, die auch von mir auf demselben Wege dargestellt wurde.

Monochlortetracrylsäure.

Die Monochlortetracrylsäure krystallisirt in blendend weissen, feinen, sehr spröden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 94.5° , Erstarrungspunkt ungefähr 92° ³⁾. Eine Löslichkeitsbestimmung, ergab 2.25 Th. Säure in 100 Th. wässriger Lösung bei 12.5° ; sie ist schon auf dem Wasserbade sublimirbar, mit Wasserdampf ist sie flüchtig, jedoch in sehr viel geringerem Masse als die Chlorisocrotonsäure.

Um die Tetrolsäure kennen zu lernen, zog ich es vor, sie erst aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester als Nebenprodukt entstehenden Estergemisch darzustellen. Da nach Geuther's Angabe nur der Monochlortetracrylsäureester hierbei angegriffen wird, wurden 100 g des Oels einer Lösung von 160 g Kaliumhydrat in 480 g Wasser zugefügt. Sofort trat der auch von Geuther beobachtete, lauchartige Geruch deutlich hervor, welcher einem chlorhaltigen, bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf übergehendem Oel anhaftet. Nachdem noch 150 g Alkohol hinzugefügt waren, wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 18 Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Monochlorquartenylsäure zeigte sich der Rückstand, welcher die aus

¹⁾ Hierbei möchte ich bemerken, dass ich den Schmelzpunkt der umkrystallisirten, reinen Trichlorbuttersäure entgegen früheren Angaben nicht bei 44° , sondern bei 60° gefunden habe.

²⁾ Diese Berichte III, 383. Ann. Chem. u. Pharm. 158, 37.

³⁾ Die Angabe von Geuther, dass sich die Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen unter Abgabe von Salzsäure zersetzt, kann ich nicht bestätigen, ein in der Richtung gemachter Versuch lieferte ein negatives Resultat.

der Monochlortetracrylsäure entstandene Tetrolsäure hätte enthalten müssen, völlig verharzt. Nach mehreren weiteren Versuchen wurden folgende Verhältnisse geeignet gefunden: 50 g der gemischten Ester, 80 g Kalihydrat, 480 g Wasser, 100 g Alkohol wurden 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und aufgearbeitet. Auch bei diesem Versuch konnte die Verharzung nicht völlig vermieden werden, jedoch ergab der Kolbenrückstand beim Ausschütteln mit Aether, Trocknen des Aethers mit geglühtem Kupfersulfat nach dem Verdunsten grosse, gut ausgebildete Krystalle, die sich durch Abwesenheit von Chlor und durch ihren Schmelzpunkt von 76° ¹⁾ als die gesuchte Tetrolsäure erwiesen. Nachdem so die günstigsten Bedingungen zur Ueberführung der Monochlortetracrylsäure in Tetrolsäure festgestellt waren, wurde der Versuch mit reiner, bei 94.5° schmelzender Säure wiederholt. Nach achtstündigem Kochen war die Reaction beendet, die wie oben ausgeschiedene Säure war chlorfrei und schmolz bei 76° .

Tetrolsäure ist eine in compacten, breiten Tafeln krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 76° . Sie ist leicht und vollkommen in Blättern sublimirbar, mit Wasserdampf nicht flüchtig und nur an besonders feuchter Luft ist sie zerfliesslich.

Monochlorcrotonsäure.

Die Monochlorcrotonsäure ist der Monochlortetracrylsäure äusserlich ziemlich ähnlich, doch unterscheidet sie sich von dieser dadurch, dass die weissen Nadeln oft sehr schmal, plattenförmig und sehr biegsam sind. Sie schmilzt bei 97.5° und erstarrt bei 97° ; sie ist in Wasser etwas schwerer löslich als die Monochlortetracrylsäure. 100 Th. Lösung enthielten bei 12.5° ; 1.97 Th. Säure. Sie ist leicht und vollkommen sublimirbar und mit Wasserdampf flüchtig, wenn auch schwieriger als die Monochlorisocrotonsäure.

100 g Monochlorcrotonsäure wurden 18 Stunden im Oelbade mit dem dreifachen der theoretischen Menge Kalihydrat (wässrige Lösung 1:3) unter Zusatz von 200 g Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. Der Rückstand zeigte nach dem Aufarbeiten völlig unveränderte Monochlorcrotonsäure vom Schmp. 97° . Verharzung hatte nicht stattgefunden. Ebensovienig trat der so charakteristische, lachartige Geruch auf. Einen gleich negativen Erfolg hatten zwei, unter sonst gleichen Umständen angestellte Versuche mit dem Aethylester dieser Säure, von denen bei dem einen 12 Stunden, bei dem andern 24 Stunden erhitzt wurde.

Zum Schluss wurden noch folgende drei Versuche nebeneinander in gleichen Apparaten angestellt. Zwei Kolben, jeder enthaltend 10g

¹⁾ Siehe auch Lagermark, diese Berichte XII, 854.

einer der beiden Säuren, und je 15 g Kalihydrat, 100 g Wasser und 25 g Alkohol, ein dritter mit einem Gemenge von 9 g Monochlorcrotonsäure und 1 g Monochlorisocrotonsäure, (um dem etwaigen Einwurf zu begegnen, dass eine Verunreinigung mit der Isosäure die Reaction einleite) der gleichen Menge Kalihydrat, Wasser und Alkohol. Nach achstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zeigte eine Probe, dass nur die Monochlortetraacrylsäure entchlort sei.

Die beiden andern Kolbeninhalte erwiesen sich völlig intact. Eine Chlorbestimmung, die mit der so behandelten Monochlorcrotonsäure, die, um rein, mit dem Schmp. 97.5°, erhalten zu werden, nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden brauchte, ergab als

	Gefunden	Berechnet
Cl	28.89 pCt.	29.46 pCt.

Durch diese Versuche ist, glaube ich, bewiesen, dass die Säuren isomer und nicht identisch sind.

Monochlorquartenylsäure oder Monochlorisocrotonsäure krystallisirt in feinen, bei 59.5° schmelzenden Nadeln, die mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig, in Wasser schwer löslich sind.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass bei der Zersetzung der gemischten Ester auch Monochlorquartenylsäure, wenn auch nur theilweise sich in Tetrolsäure umgesetzt haben sollte, wurde auch diese Säure der Einwirkung von Kalilauge unterworfen.

15 g reiner, bei 59° schmelzender Säure wurde in gleicher Weise, wie die Monochlortetraacrylsäure mit Kalilauge gekocht; nach dem Ansäuern und Einleiten von Wasserdampf war die Monochlorquartenylsäure unverändert mit dem Wasserdampf in das Destillat gegangen. Zum Ueberfluss wurde auch noch der Versuch gemacht, den Aethyl-ester in Tetrolsäure überzuführen. 15 g reiner Monochlorquartenylsäure wurden mit Alkohol und Salzsäuregas in 42 g rohen Esters verwandelt. Dieser wurde mit einer Lösung von 26 g Kalihydrat in 78 g Wasser und 50 g Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass es mir gelang, in dem Produkt Tetrolsäure nachzuweisen.

Es sind also zwischen den isomeren Säuren folgende Unterschiede ins Auge zu fassen:

Monochlorquartenylsäure, Schmp. 59.5°. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, bei 7° lösen 79 Gewichtstheile Wasser ein Gewth. Säure. Mit Kalilauge giebt sie keine Tetrolsäure.

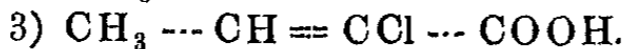
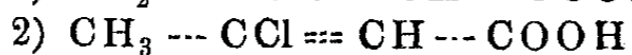
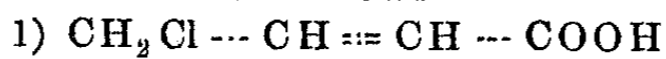
Monochlortetraacrylsäure, Schmp. 94.5°. Sie ist schwer flüchtig mit Wasserdampf, bei 12.5° lösen 44.4 Gewth. Wasser; bei 19° 35 Th. Wasser 1 Th. Säure. Sie krystallisirt in langen, spitzen, spröden Nadeln, und geht, mit Kalilauge behandelt, in Tetrolsäure über.

Monochlorcrotonsäure, Schmp. 97.5°. Bei 12.5° lösen 50.8 Th. Wasser, bei 19° 39 Th. Wasser, 1 Th. Säure. Sie krystallisiert in breiten, biegsamen Nadeln und geht, mit Kalilauge behandelt, nicht in Tetrolsäure über.

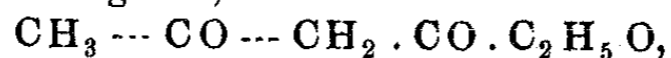
Das Ergebniss, dass die Monochlorcrotonsäure nicht in Tetrolsäure übergeführt werden kann, und somit von der Monochlortetracrylsäure verschieden ist, dürfte demnach einigen Aufschluss über die Formeln dieser Säuren geben.

Nach Geuther's vorzüglichen Angaben, die ich völlig und in jeder Hinsicht bestätigen kann,¹⁾ geben die beiden aus Acetessigester entstehenden Säuren verschiedene Crotonsäuren, nämlich die Chlortetracrylsäure liefert feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure, wogegen die Chlorquartenylsäure die isomere, flüssige Isocrotonsäure (Quartenylsäure) liefert. Die gleiche feste Crotonsäure erhält man andererseits aus der Monochlorcrotonsäure Sarnow's.

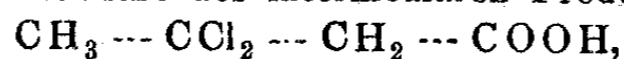
Es sind daher Monochlortetracrylsäure und Monochlorcrotonsäure aufzufassen als Derivate der festen Crotonsäure, von welcher 3 Monosubstitutionsderivate denkbar sind



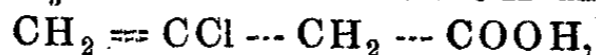
Aus dem Acetessigester,



lassen sich unter Annahme des intermediären Produktes,



zwei gechlorte Crotonsäuren erwarten, nämlich



von denen nur die erste der festen Crotonsäure zugehören kann und ich glaube daher, dass man die sub 2 verzeichnete Formel für die Chlortetracrylsäure festhalten muss, für die Sarnow'sche Säure bleiben also nur die Formeln 1 und 3. Während nun Wallach²⁾ der Formel 1 den Vorzug giebt, möchte ich mich für die dritte entscheiden, da diese der grossen Aehnlichkeit mit der Monochlortetracrylsäure am besten Ausdruck verleiht.

Basel, Bernoullianum, den 13. December 1879.

¹⁾ Vergl. auch: Hemilian, Ann. Chem. Pharm. 174, 329.

²⁾ Wallach und Böhringer, Ann. Chem. Pharm. 173, 301. Diese Berichte VI, 1539.

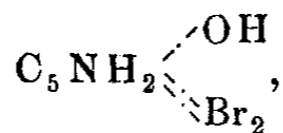
596. W. Koenigs: Ueberführung von Piperidin in Pyridin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. December.)

Man hat in den letzten Jahren aus den verschiedensten Alkaloïden Pyridinderivate erhalten und zwar bisher aus den Chinabasen, dem Nirotin und dem Berberin. Es ist mir nun gelungen, das Piperidin, $C_5H_{11}N$, die durch Spaltung des Piperins neben Piperinsäure entstehende Base, durch Oxydation in Pyridin, C_5H_5N , überzuführen und somit auch das Alkaloïd der Pfefferarten als Pyridinderivat zu charakterisiren.

A. W. Hofman hat vor Kurzem (diese Berichte XII, 984) durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine concentrirte Lösung von salzsaurem Piperidin bei $200-220^\circ$ einen Körper C_5H_3BrNO erhalten, welcher nach ihm die Constitution



d. h. vielleicht eines Dibromonypyridins besitzt, welchen er aber unter gleichen Bedingungen aus dem Pyridin nicht erhalten konnte. Schon vor Erscheinen der Hofmann'schen Publication war ich mit Versuchen beschäftigt, das Piperidin zu Pyridin zu oxydiren.

Das Piperidin ist in saurer Lösung ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel. Salpetersäure, sowie eine Lösung von Chromsäure und Schwefelsäure wirken erst bei sehr starker Concentration ein. Uebermangansaures Kali zerstört das Piperidin in wässriger Lösung ohne die Bildung von Pyridin zu veranlassen. Viel glatter verläuft die Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässrige Piperidinlösung beim Erwärmen.

Kraut (Ann. Chem. Pharm. 157, 66) hat beobachtet, dass eine Lösung von Silberoxyd in der wässrigen Essigpiperidinverbindung, welche er aus Monochloressigsäure und Piperidin und durch nachherige Behandlung mit Silberoxyd erhielt, beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel abscheidet. Erwärmt man Piperidin (1 Mol.) in wässriger Lösung mit Silberoxyd (aus 6 Mol. Silbernitrat) längere Zeit im Wasserbade am aufrechten Kühler, so erhält man einen Silberspiegel, und die Lösung enthält neben viel unverändertem Piperidin (nach 24stündigem Erhitzen) wenig Pyridin und ziemlich beträchtliche Mengen einer Säure, deren Untersuchung noch aussteht. Auch rothes Blutlaugensalz scheint in concentrirter Lösung ähnlich zu wirken wie Silberoxyd, nur noch langsamer als dieses. Bei längerem Kochen damit entwickelt sich Blausäure, eine Probe giebt auf Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure Berlinerblau, und nach Zerstörung des unangegriffenen Piperidins durch Kaliumpermanganat nimmt man deutlich den Geruch des Pyridins wahr.

Am leichtesten gelingt die Ueberführung in Pyridin durch Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure. Man erwärmt Piperidin mit überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit (etwa 7 Stunden bei 10 g Piperidin) auf ca. 300°, bis eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Probe nicht mehr den stark ammoniakalischen, an Pfeffer erinnernden Geruch des Piperidins, sondern den charakteristischen Geruch des Pyridins zeigt. Während des Processes findet eine ruhige, gleichmässige Entwicklung von schwefliger Säure statt, das Produkt bräunt sich, scheidet aber keine Kohle aus. Die Basen wurden aus der alkalisch gemachten Lösung des Reactionsproduktes mit Aether ausgeschüttelt und dann dem Aether durch verdünnte Salzsäure entzogen. Die mit Natronlauge versetzte Lösung wurde mit warmer Chamaeleonlösung behandelt, bis keine Reduction von Kaliumpermanganat mehr eintrat, das Filtrat vom Braunstein mit Aether ausgeschüttelt, die Base dem Aether wieder durch verdünnte Salzsäure entzogen und die eingeeengte Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach Abfiltriren von einer geringen Ausscheidung eines schwer löslichen, organischen Platinsalzes krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum ein goldgelbes Salz, welches mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet, bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd mit der Zusammensetzung des normalen Pyridinplatinsalzes, $2[C_5H_5N, HCl] \cdot PtCl_4$, übereinstimmen.

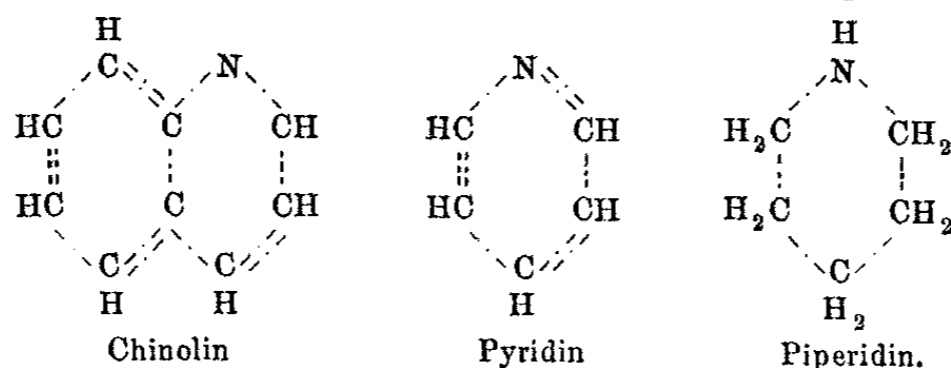
	Gefunden	Berechnet
C	21.7 pCt.	21.03 pCt.
H	2.6 -	2.10 -
N	—	4.92 -
Pt	34.8 -	34.62 -
Cl	—	37.33 -
		100.00 pCt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz erlitt durch einstündiges Erhitzen auf 100° keine Gewichtsabnahme, enthielt also kein Krystallwasser.

Die durch Ausschütteln mit Aether von den organischen Basen befreite alkalische Lösung enthält eine beträchtliche Menge einer noch nicht genauer untersuchten, organischen Säure (Sulfosäure des Piperidins oder Pyridins?).

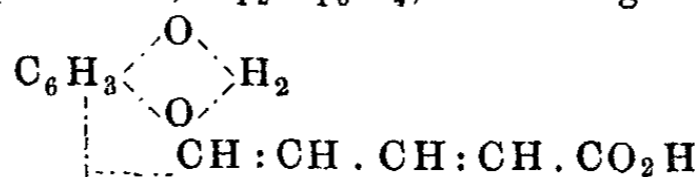
Die Oxydation des Piperidins zu Pyridin erinnert an das Verhalten der aromatischen Hydroderivate, in welchen doppelte Bindungen des Benzolringes durch Addition von Wasserstoffatomen in einfache verwandelt sind, und welche bei passender Oxydation unter Verlust dieser Wasserstoffatome die doppelten Bindungen wieder herstellen. Die umgekehrte Reaction, die Reduction des Pyridins zu Piperidin konnte ich wegen Mangels an Material noch nicht versuchen.

Das Pyridin unterscheidet sich vom Piperidin durch den Mindergehalt von 6 Wasserstoffatomen; ferner ist ersteres eine tertiäre, letzteres eine sekundäre Base. Für das Pyridin darf nun wohl durch die Baeyer'sche Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyryl und die Oxydation des Chinolins¹⁾ und der Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure) zu Pyridincarbonsäuren die Körner'sche Formel als bewiesen gelten. Denkt man sich nun die drei doppelten Bindungen des Pyridins durch Addition von 6 Wasserstoffatomen aufgehoben, so gelangt man vom tertiären Pyridin zum sekundären Piperidin.



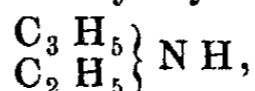
Diese ringförmige Structur des Piperidins erklärt auch bis zu einem gewissen Grade die Beobachtung A. W. Hofmann's (l. c.), dass selbst die stärkste Salzsäure auf Piperidin bei tagelangem Erhitzen auf ca. 300° durchaus nicht einwirkt.

Für die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, hat Fittig die Constitution



ermittelt. Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, welches eine sehr schwache Base ist und sich durch Kochen mit alkoholischem Kali glatt in Piperidin und Piperinsäure spalten lässt, darf man wohl als dem Benzoylpiperidin analog zusammengesetzt betrachten; also nach der Formel²⁾ $C_5H_{10}N.CO.C_{11}H_9NO_2$, und da die Structur der beiden Reste ($C_5H_{10}N$) und ($CO.C_{11}H_9NN_2$) aus Obigem erhellt, so wäre also das Piperin das erste Alkaloid, dessen Constitution man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kennt.

Versuche, das Pyridin synthetisch auf ähnliche Weise aus dem mit dem Piperidin isomeren Aethylallylamin,



(Rinne, Ann. Chem. Pharm. 168, 261) darzustellen, wie das Chinolin aus dem Allylanilin (Koenigs, diese Berichte XII, 453) sind noch

¹⁾ Steinkohlentheerchinolin, Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XII, 747; Cinchonin. Chinolin, Koenigs, diese Berichte XII, 938; Wischnegradsky, diese Berichte XII, 1481. — Cinchoninsäure Weidel.

²⁾ Ladenburg hat kürzlich (diese Berichte XII, 944) einen Versuch zur Synthese des Piperins aus Piperidin und Piperinsäure angekündigt.

nicht abgeschlossen. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt aber die Synthese keineswegs in ähnlich glatter Weise wie beim Chinolin. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Aethylallylamins (Fraction 81—88°) über Bleiglätte, welche auf 400—500° erhitzt ist, bildet sich unter starker Reduction des Bleioxyds viel kohlen-saures Ammoniak und ziemlich viel Pyrrol. Nach Abscheidung des letzteren durch Kochen mit Salzsäure und Zerstörung des unveränderten Aethylallylamins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Aether eine Base, welche nach Geruch und Beständigkeit gegen warme Chamaeleonlösung kaum etwas Anderes sein kann, als Pyridin. Jedoch reichte die Menge des daraus dargestellten krystallisirten Platindoppelsalzes noch nicht zu einer Analyse hin. Beim Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure verkohlt das Aethylallylamin schon gegen 200°, ohne eine Spur Pyridin zu geben.

München, 23. December 1879.

597. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]

(Eingegangen am 24. December.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir einen aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin entstehenden, grünen Farbstoff beschrieben, den wir als Paranitroderivat des Bittermandelöl- oder Malachitgrüns auffassten und dessen Verhalten gegen Reductionsmittel Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der grünen und der violetten Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben schien.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure liefert derselbe einen violetten Farbstoff, welcher mit den violetten Abkömmlingen des Rosanilins die grösste Aehnlichkeit zeigt und ebenso wie jene bei weiterer Reduction in eine Leukobase umgewandelt wird. Letztere hielten wir für ein methylyrtes Leukanilin. Diese Vermuthung hat sich bei weiterer Untersuchung der Verbindung bestätigt. Mit gelinde oxydirenden Agentien behandelt, geht dieselbe in einen violettrothen Farbstoff über, der in der Nüance zwischen dem Rosanilin und dem Methylviolett steht, und beim Erhitzen mit Jodmethyl liefert sie als Endprodukt eine Ammoniumbase, welche identisch ist mit der aus Paraleukanilin auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung.

Das Endprodukt der Methylyrirung von gewöhnlichem Leukanilin ist von A. W. Hofmann und Girard als octomethylyrtes Leuka-

¹⁾ Diese Berichte XII, 800.

nilin ¹⁾ mit der Formel, $C_{20}H_{16}(CH_3)_5 \cdot (CH_3J)_3$, für das Jodid beschrieben worden. Wir glauben, dass diese Verbindung nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse als ein neunfach methylieres Produkt zu betrachten ist, dass mithin dem entsprechenden Derivat des Paraleukanilins die Formel, $C_{19}H_{13}(CH_3)_6 \cdot (CH_3J)_3$, zukommt.

Letztere Verbindung haben wir durch Erhitzen von reinem Paraleukanilin mit Jodmethyl und Methylalkohol nach der Vorschrift von Hofmann und Girard dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen Nadeln und zeigt genau das Verhalten des Homologen. Die Analysen verschiedener Präparate haben allerdings keine scharfen Zahlen ergeben.

Der Jodgehalt schwankte zwischen 47.3 und 45.5 pCt. (Gefunden 47.3, 46.54, 46.5, 46.7, 45.5 pCt.) während die Rechnung für obige Formel 47.7 pCt. ergibt. Diese Differenzen rühren jedenfalls von der leichten Zersetzlichkeit der Substanz her, welche schon bei niedriger Temperatur eine kleine Menge Jod, wahrscheinlich als Jodmethyl, verliert. Immerhin aber sprechen die erhaltenen Zahlen mehr für die Formel mit 9 Methyl als für die Octomethylverbindung, welche 48.7 pCt. verlangt.

Dasselbe gilt von der Analyse des Platindoppelsalzes, welches durch Fällen des Chlorids mit Platinchlorid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten wird.

	Gefunden	Berechnet für
		$2C_{19}H_{13}[N(CH_3)_3Cl]_3 + 3PtCl_4$
Pt	28.25 pCt.	28.63 pCt.

Beim Erhitzen verliert das Jodid ebenso wie sein Homologon Jodmethyl und verwandelt sich bei Luftzutritt theilweise in Methylviolett.

Genau dieselben Eigenschaften zeigt nun auch das Produkt, welches aus der Leukobase des Paranitrobittermandelölgrüns durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100—110° erhalten wird. Die Analyse der Platinverbindung gab folgende Zahlen.

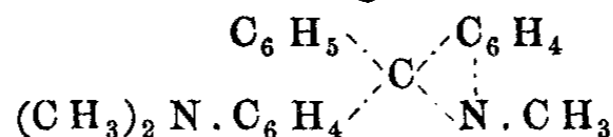
	Gefunden	Berechnet
Pt	28.32 pCt.	28.63 pCt.

Beide Ammoniumjodide färben sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schwach blau und schmelzen übereinstimmend bei ungefähr 185° unter starker Gasentwicklung zu einer dunkelblauvioletten Flüssigkeit.

Wir halten auf Grund dieser Versuche beide Ammoniumkörper für identisch und glauben dadurch den Beweis geliefert zu haben,

¹⁾ Diese Berichte II, 448. Wir setzen hierbei voraus, dass Hr. A. W. Hofmann bei seinen Untersuchungen stets das Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3 \cdot H_2O$ verwandt hat.

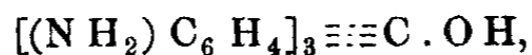
dass die relative Stellung der drei Stickstoffgruppen in dem grünen Nitrofarbstoff dieselbe ist, wie im Pararosanilin. Die Eigenschaften des Nitrofarbstoffs und die Analogie seiner Bildung machen es ferner im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die beiden Amidogruppen sich hier in derselben Stellung befinden, wie im Malachitgrün und dass überhaupt in der Constitution beider Farbstoffe kein principieller Unterschied besteht. Die directe Ueberführung desselben durch gemässigte Reduction in ein violett gefärbtes, methyliertes Rosanilin-derivat beweist dann ferner, dass die ganze Klasse der vom Bittermandelölgrün derivirenden Farbstoffe dem Rosanilin analog constituirt ist. Diese Schlussfolgerung bestätigt im Wesentlichen die von uns zuerst über die Natur des Bittermandelölgrüns geäusserte Ansicht, welcher wir später durch Aufstellung der Formel



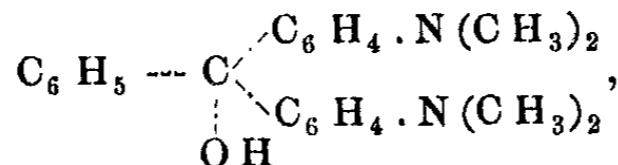
in bestimmter Weise Ausdruck gaben.

Durch die Untersuchungen von O. Doebner¹⁾, deren Resultate von uns²⁾ bestätigt wurden, ist jedoch seitdem der Nachweis geliefert worden, dass das identische Malachitgrün vier Methylgruppen enthält, wodurch eine Modification unserer Ansicht nöthig wird.

Die Formulirung der dem Malachitgrün entsprechenden freien, farblosen Base, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$, H_2O , bietet keine Schwierigkeiten. Bei Zugrundelegung unserer Formel für das freie Rosanilin



gelangt man für die Grünbase zu dem Schema



welches eine nothwendige Consequenz unserer Ansicht über die Constitution der freien Violettbasen³⁾ ist und welche bereits vor Kurzen von O. Doebner⁴⁾ und O. Fischer⁵⁾ aufgestellt und analytisch begründet wurde.

Weniger treffend ist bisher die zweite Frage, in welcher Weise aus einem derartig constituirten Carbinol die sauerstofffreien Salze des Farbstoffs durch Wasseraustritt entstehen, beantwortet worden.

Hr. Doebner hält an der Ansicht fest, dass die Anhydridbildung zwischen der Carbinol- und einer Methylgruppe erfolge.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2274.

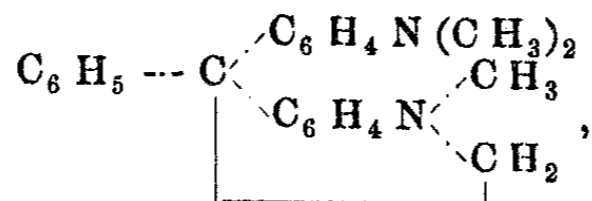
²⁾ Diese Berichte XII, 798.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 294.

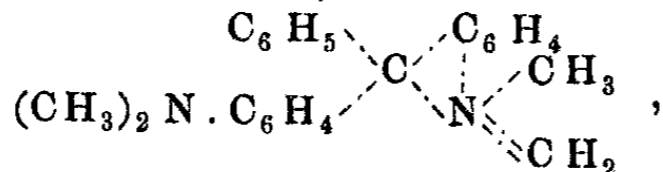
⁴⁾ Diese Berichte XII, 1468.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 1686.

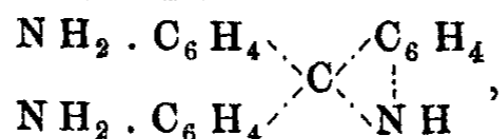
Wir haben die von ihm aufgestellte Formel ¹⁾



früher für sehr unwahrscheinlich erklärt, weil dieselbe der Analogie des Grüns mit dem Rosanilin keine Rücksicht trägt und wir können dieses Urtheil jetzt auf Grund aller thatsächlichen Beobachtungen nur in noch bestimmterer Weise wiederholen. Eine zweite, kürzlich von O. Fischer aufgestellte Formel ²⁾



bringt das Grün in nähere Beziehung zum Rosanilin, weil darin ebenfalls eine Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und dem Stickstoff einer Amidogruppe vorhanden ist. Dieselbe verliert indessen an Wahrscheinlichkeit durch die Annahme der an Stickstoff gebundenen Methylengruppe, für welche zur Zeit kein Analogiefall bekannt ist. Wir glauben diese Schwierigkeiten durch eine naheliegende, aber bisher nicht direct ausgesprochene Hypothese über die Salzbildung bei den Amidoderivaten des Triphenylcarbinols beseitigen zu können, welche im Wesentlichen nur eine Präcisirung unserer Rosanilinformel ist. Bei dem Rosanilin erfolgt unter dem Einfluss von Säuren eine Wasserabspaltung zwischen der Carbinol- und einer Amidogruppe, wie wir dies durch das Schema



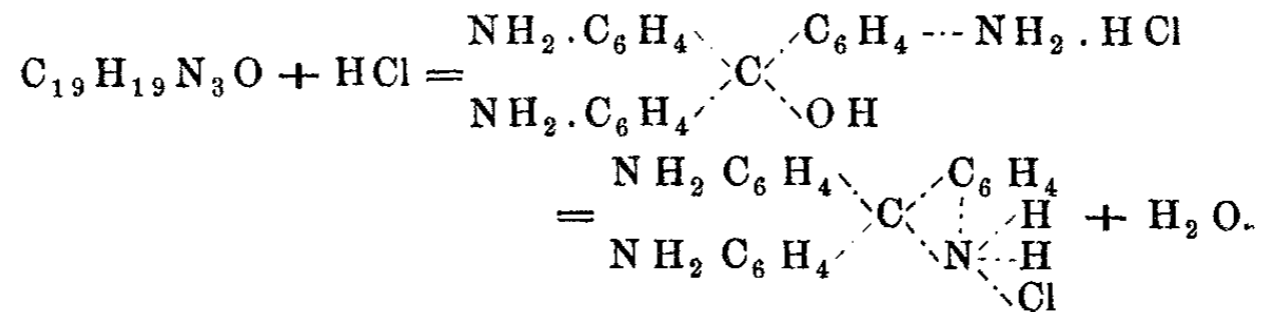
ausgedrückt haben.

Diese Formel gilt jedoch, wie schon früher hervorgehoben wurde, nur für die Salze des Rosanilins. Im freien Zustande ist jene Atomgruppe nicht beständig, sondern verwandelt sich durch Aufnahme von Wasser wieder in Triamidotriphenylcarbinol. Die Säure ist hiernach offenbar bei der Anhydridbildung direct theiligt; ihre Wirkung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass dieselbe sich an diejenige Amidogruppe anlagert, welche mit dem Methankohlenstoff in Bindung tritt. Die Bildung des Fuchsins aus der Rosanilinbase würde nach dieser Anschauung in zwei Phasen verlaufen. Durch Anlagerung von Salzsäure an eine Amidogruppe entsteht zunächst ein Salz des Triamidotriphenylcarbinols, welches

¹⁾ Diese Berichte XI, 1240 und XII, 1468.

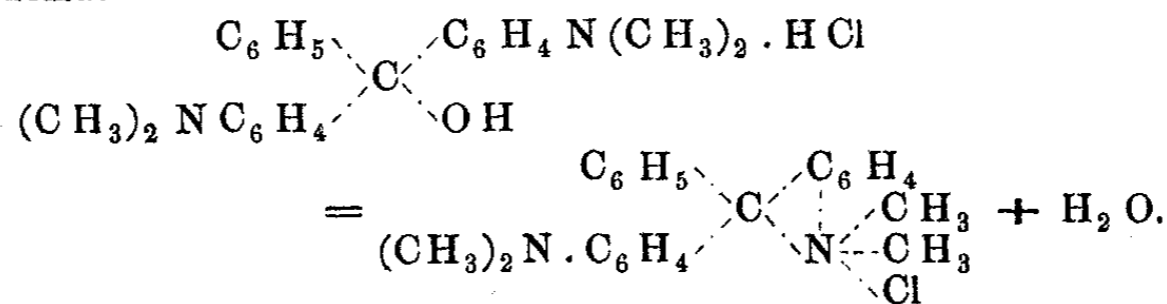
²⁾ Diese Berichte XII, 1688.

jedoch alsbald zerfällt, indem zwischen der Carbinol- und Ammoniumgruppe Anhydridbildung erfolgt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



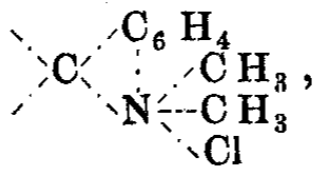
Bei der Zersetzung des Salzes durch Alkalien würde mit der Abspaltung der Salzsäure gleichzeitig die Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Wasseraufnahme und die Rückbildung des Triamidotriphenylcarbinols erfolgen.

Ueberträgt man diese Anschauung auf das Bittermandelölgrün, so erhält man für die Bildung des Chlorids aus der freien Base das Schema:



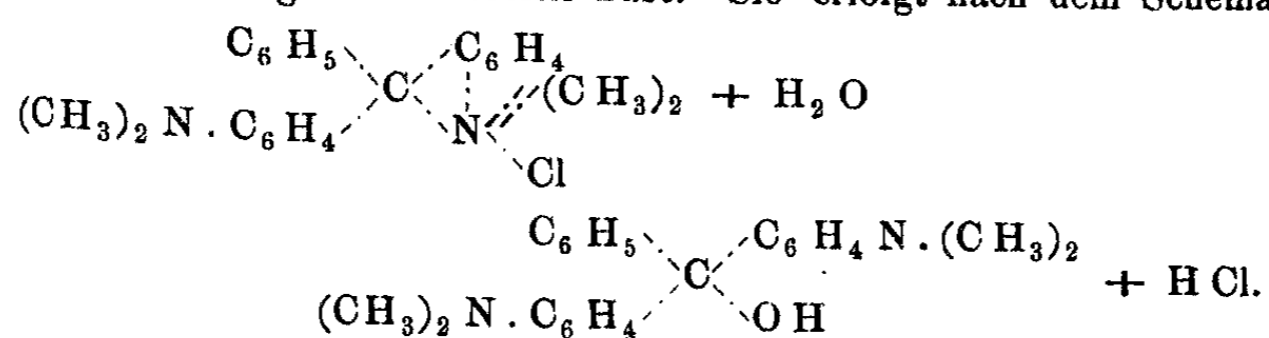
Dass bei der Farbstoffbildung aus den Amidoderivaten des Triphenylcarbinols in der That 2 Vorgänge nacheinander stattfinden, lässt sich hier experimentell direct beweisen. Die Base des Bittermandelölgrüns löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte fast farblos auf und erst beim Erwärmen oder längerem Aufbewahren dieser Lösungen erfolgt dann die Bildung der grünen Salze. In noch auffallender Weise beobachtet man dieselbe Erscheinung bei dem Paranitroderivat. Versetzt man die verdünnte, kalte, alkoholische Lösung desselben vorsichtig mit Salzsäure oder Essigsäure so bleibt dieselbe fast farblos und färbt die Faser nicht an. Beim Erwärmen tritt dagegen bald die intensive Farbe der grünen Salze auf und die Lösung besitzt jetzt stark färbende Eigenschaften.

Nur in einem Punkte scheint obige Formel dem thatsächlichen Verhalten der Grünbase nicht zu entsprechen. Nach der Formulierung der Atomgruppe



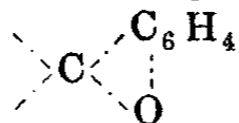
welche wir als die farbbildende betrachten, gehört das Chlorid in die Klasse der sogenannten quartären Ammoniumverbindungen, mit

welchen der Farbstoff in Wirklichkeit nicht die geringste Aehnlichkeit zeigt. Die quartären Ammoniumchloride unterscheiden sich bekanntlich von den Salzen des Ammoniaks und der Aminbasen trotz der heute angenommenen analogen Constitution durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien. Das Chlor wird erst durch Silberoxyd entfernt und es entstehen alsdann die bei den Aminbasen nicht beständigen Hydroxyde, welche durchgehends in Wasser leicht löslich sind. Alle diese Eigenschaften fehlen dem Bittermandelölgrün vollständig. Aus der Lösung des Chlorids wird die freie Base bereits durch Ammoniak in der Kälte gefällt, da dieselbe ebenso wie das Rosanilin in Wasser fast unlöslich ist. Dies abweichende Verhalten des Farbstoffs erklärt sich auch bei Annahme obiger Formel ungezwungen durch die eigenartige Natur des mit dem Stickstoff verbundenen Triphenylcarbinolrestes. Derselbe ist kein gewöhnliches Alkoholradikal, sondern zeigt vielmehr, wie schon verschiedentlich von uns betont wurde, den Charakter eines Säureradikals. Die Bindung mit dem Stickstoff wird mit der grössten Leichtigkeit durch Wasseraddition gesprengt, wie das Verhalten der Rosanilinsalze gegen Alkalien und namentlich gegen salpetrige Säure beweist. Die saure Natur des Carbinolrestes veranlasst nun auch in dem Chlorid der Grünbase die Unbeständigkeit der Ammoniumgruppe. Durch Alkalien wird das Chlor mit der grössten Leichtigkeit abgespalten, es entsteht jedoch nicht das entsprechende Hydroxyd, sondern es wird gleichzeitig durch Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung die Carbinolgruppe regenerirt und die Ammoniumgruppe in eine tertiäre Amingruppe zurückverwandelt. Die Spaltung des Chlorids durch Alkalien ist nur der umgekehrte Process der Salzbildung aus der freien Base. Sie erfolgt nach dem Schema:



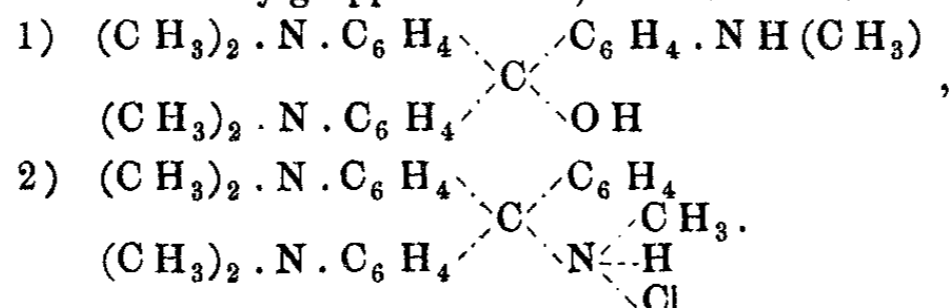
Diese Betrachtungsweise hat den Vortheil, dass sie die Analogie von Bittermandelölgrün und Rosanilin bezüglich der farbbildenden Gruppe, welche thatsächlich vorhanden ist, scharf hervortreten lässt. Als Kernpunkt derselben ist die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff und der Stickstoff-Kohlenstoffbindung in der chromogenen Atomgruppe hervorzuheben. Sobald diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind, verschwindet die Farbe. Alle bisher in reinem Zustande dargestellten Basen dieser Klasse, welche die regenerirte Carbinolgruppe enthalten, sind bekanntlich farblos. Dieselben unterscheiden sich da-

durch wesentlich von der sonst nahe verwandten, aber gefärbten Rosolsäure, in welcher die sauerstoffhaltige chromogene Gruppe



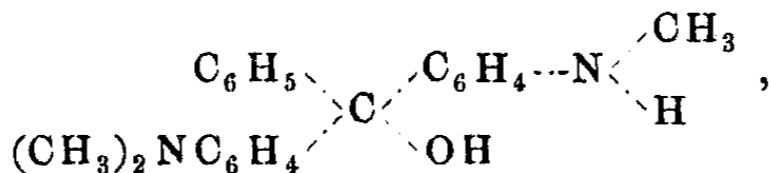
bei der Salzbildung nicht beteiligt ist und vielleicht in Folge dessen weder von Alkalien noch Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen verändert wird.

Wendet man diese Auffassung des Fuchsins auch auf die übrigen Derivate des Rosanilins an, so erhält man für das Methylviolett und sein Chlorid, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und nach unseren Versuchen ¹⁾ über seine Leukoverbindung wahrscheinlich fünf Methylgruppen enthält, die beiden Formeln



Demselben müsste in seinen Eigenschaften ein zweiter methylreicherer Farbstoff sehr nahe stehen, welcher dem Bittermandelölgrün entsprechen würde.

Diese Verbindung wird sich voraussichtlich gewinnen lassen durch gemässigte Oxydation des sog. Hexamethyleukanilins ²⁾, welches bei energischer Oxydation unter Abspaltung von einer Methylgruppe Methylviolett liefert. In ähnlicher Weise wird man vielleicht durch stärker wirkende Oxydationsmittel aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan eine Grünbase mit nur drei Methylgruppen von der Formel



welche wir früher irrtümlich dem Bittermandelölgrün zugeschrieben haben, erhalten können. Wir sind mit derartigen Versuchen bereits beschäftigt.

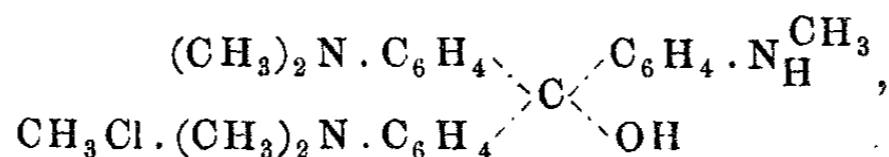
Etwas verschieden von den vorher besprochenen Farbstoffen ist das sogenannte Methylgrün. Das Chlorid desselben enthält nach den Analysen von A. W. Hofmann ³⁾ ein Chlormethyl mehr als das entsprechende Violettsalz. Dieses zweite Molekül Chlormethyl lagert

¹⁾ Diese Berichte XII, 800.

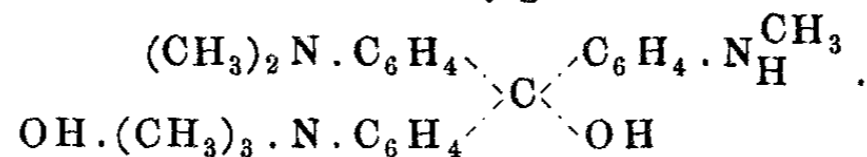
²⁾ Ebendasselbst XI, 2095.

³⁾ Ebendasselbst VI, 368.

bleibt. Es entsteht dadurch das nicht gefärbte Chlormethylat der freien Violettbase von der Formel:



welches durch conc. Alkali aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird. Durch Behandlung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird das letzte Chlor in der bekannten Weise durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht nun die freie Base des Methylgrüns,



Der letzte Vorgang findet nach den Beobachtungen von Hofmann und Girard auch bei andauernder Behandlung des Jodids mit starker Natronlauge statt. Die Eigenschaften dieser Körper sind leider nicht derart, dass man die theoretischen Schlussfolgerungen analytisch controliren könnte.

Nicht minder charakteristisch ist das Verhalten des Methylgrüns gegen reducirende Agentien. Die wässrige Lösung des Chlorids wird durch Zinkstaub und Essigsäure rasch entfärbt und scheidet dann auf Zusatz von conc. Alkali ein farbloses, harziges Produkt ab, welches sich in Wasser und verdünnten Säuren farblos löst und bei der Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wieder Methylgrün liefert. Die Wirkung des Reduktionsmittels beschränkt sich offenbar ebenso wie die der Alkalien auf die Veränderung der chromogenen Gruppe, während die quartäre Ammoniumgruppe intact bleibt.

Nach den vorliegenden Betrachtungen ist die farbbildende Gruppe in sämtlichen basischen Abkömmlingen des Triphenylcarbinols im Wesentlichen gleich constituirt. Auf den Mehr- oder Mindergehalt von Methyl ist dabei keine Rücksicht genommen.

Es liegt demgegenüber die Frage sehr nahe, durch welche Verschiedenheit der Constitution dann die auffallende Verschiedenheit der Farbe von Methylviolett und Methylgrün veranlasst wird.

Die Reduction des Paranitrobittermandelölgrüns scheint uns auch über diesen Punkt Aufschluss zu geben. Die Farbe des Nitrokörpers ist nicht wesentlich verschieden von der des Bittermandelölgrüns, sie ist nur etwas lebhafter und durch einen Stich ins Gelbe ausgezeichnet. Die Nitrogruppe hat mithin keinen besondern Einfluss auf die Nuance. Sobald dieselbe aber durch die Amidogruppe ersetzt wird, findet der Umschlag der Farbe von Grün in Rothviolett statt. Man kann hiernach nicht zweifelhaft darüber sein, dass die beiden methylylirten Amido-

gruppen des Bittermandelölgrüns die Träger der grünen Farbe sind, dass dieselben jedoch in Combination mit der dritten, in der Parastellung befindlichen Amidogruppe eine rothe Nuance erzeugen. Wird die letztere entfernt oder ihr Einfluss auf die Farbbildung aufgehoben, so muss das Grün der beiden andern Amidogruppen wieder zum Vorschein gelangen. Dies scheint uns nun beim Methylgrün durch die Umwandlung der dritten Amido- in eine quartäre Ammoniumgruppe bewirkt zu werden. Letztere würde ebenso wie die Nitrogruppe auf die Farbe ohne Einfluss sein und nur die grössere Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser veranlassen.

Grössere Schwierigkeiten bietet der theoretischen Behandlung das letzte violett gefärbte Methylderivat des Rosanilins, das von Hofmann und Girard¹⁾ zuerst beschriebene und von Hofmann²⁾ genauer untersuchte sogenannte Trijodmethylat des Trimethylrosanilins. Dasselbe enthält ein Jodmethyl mehr als das Jodid des Methylgrüns, und man könnte sich dasselbe einfach durch Anlagerung von ein Jodmethyl an die letzte tertiäre Amidogruppe des Grüns entstanden denken. Die Eigenschaften des Farbstoffs stehen jedoch mit dieser Annahme durchaus nicht im Einklang. Derselbe ist, ganz verschieden von dem Grün, in Wasser unlöslich; beim Erhitzen verliert derselbe Jodmethyl, liefert dabei aber kein Grün, sondern direkt Methylviolett. Noch leichter findet diese Umwandlung durch Einwirkung von Pikrinsäure auf das in Alkohol gelöste Salz statt, wobei nach Hofmann ausschliesslich das Pikrat des gewöhnlichen Methylvioletts entsteht. Dieselbe Abspaltung von zwei Methyl erfolgt endlich bei der Reduction des Farbstoffs sowohl durch Schwefelammonium (A. W. Hofmann), als auch nach unsern Versuchen durch Zinkstaub und Essigsäure.

Alle diese Eigenschaften unterscheiden den Farbstoff total von dem Methylgrün, zu welchem er in keiner näheren Beziehung steht. Derselbe scheint uns vielmehr ein eigenthümliches Additionsprodukt von Methylviolett und zwei Jodmethyl zu sein, in welchem vielleicht die chromogene Gruppe das Jodmethyl in ähnlicher Weise fixirt, wie die Jodide der gewöhnlichen quartären Ammoniumbasen³⁾ vier Atome Jod aufnehmen.

¹⁾ Diese Berichte II, 446.

²⁾ Ebendasselbst VII, 364.

³⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 91, 33.

598. F. Flawitzky: Ueber die Umwandlungen des linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentingöl mittelst der Hydratation und Dehydratation.

(Eingegangen am 26. December.)

Bei der Behandlung des französischen Terpentingöls mit 1 Th. 90procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) löst es sich, und es scheidet sich aus der Lösung, wie ich schon berichtet¹⁾, leicht eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus, welche sich mit der alkoholischen Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischt und $\alpha_D = -14^\circ$ hat. Mit denselben Eigenschaften, aber nur mit grösserer optischer Activität, erhält man eine Verbindung, wenn man eine schwächere alkoholische Schwefelsäure und ein rectificirtes linksdrehendes Terpen nimmt. Nach einem zwölfstägigen Zusammenstehen und öfterem Umschütteln einer Mischung von $1\frac{1}{2}$ Th. 90procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) mit 1 Th. linksdrehenden Terpens mit $\alpha_D = -33^\circ$, welches aus käuflichem, französischem Terpentingöl erhalten war, gingen beinahe $\frac{3}{4}$ Th. des angewandten Terpens in Lösung über. Nach der Entfernung der oberen, ungelösten Schicht zerlegte ich die farblose Lösung durch Wasser und erhielt nach Waschen und Trocknen ein Produkt von $\alpha_D = -40^\circ$. Doch war dasselbe nicht homogen, weil es sich nur zur Hälfte in alkoholischer Schwefelsäure (1 Th. 90procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, spec. Gew. 1.64) löste. Bei der Fractionirung mit Wasserdampf wurde zuletzt ein Produkt erhalten, welches sich mit alkoholischer Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischte und $\alpha_D = -50.5^\circ$ zeigte. Bei der Destillation fing dieses Produkt bei 210° an zu kochen und gab I bei $209.5^\circ - 211.5^\circ$ mit $\alpha_D = -49.7$ und II (grösste Menge) bei $211.5 - 214.5^\circ$ mit $\alpha_D = -51.7^\circ$.

I. 0.2452 g Substanz mit dem Siedepunkt $209.5^\circ - 211.5^\circ$ gaben 0.7010 Kohlensäure und 0.2670 Wasser.

II. 0.1928 g Substanz mit dem Siedepunkte $211.5^\circ - 214.5^\circ$ gaben 0.5505 Kohlensäure und 0.2127 Wasser.

	Theorie		I	II
C_{10}	120	77.92	77.97	77.88
H_{18}	18	11.69	12.10	12.26
O	16	10.39		
	154	100.00		

Die Substanz mit dem Siedepunkte $211.5^\circ - 214.5^\circ$ behielt sonach bei der neuen Destillation sowohl ihren Siedepunkt als ihre Drehung bei. Bei der Bestimmung des Siedepunkts tauchte die Scale des Thermometers bis -30° in den Dampf, während das benachbarte Thermometer 50° zeigte, die Correction also 6.2° betrug. Hiernach ist der

¹⁾ Diese Berichte XII, 1406.

verbesserte Siedepunkt des linksdrehenden Terpenhydrats
217.7°—220.7 beim Barometerstand 766,3 mm.

Bei der Bestimmung der Dichte fand ich:

2.8144 g Substanz bei 0° und

2.7727 g „ bei 18°

füllten 3.0134 ccm,

wobei die Dichtigkeit bei 0° — 0.9339

bei 18° — 0.9201.

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 18° — 0.00083

$$[\alpha]_D = \frac{-51.7}{0.9201} = -56.2^\circ.$$

Das linksdrehende Terpenhydrat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in alkoholischer Schwefelsäure mit schwachem, an tertiäre Alkohole erinnernden Geruch und stark brennendem Geschmack. Bei der Destillation zersetzt es sich ein wenig, scheidet Wasser aus und hinterlässt zuletzt einen fast ungefärbten Rückstand. Beim Stehen findet keine Oxydation oder Bräunung statt.

Die optische Activität des linksdrehenden Terpenhydrats, sinkt in der Lösung in alkoholischer Schwefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden.

Die Lösung des linksdrehenden Terpenhydrats in alkoholischer Schwefelsäure scheidet nach Zusetzung von Wasser nach einiger Zeit Krystalle aus.

Bei der Sättigung des linksdrehenden Terpenhydrats mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure tritt eine bedeutende Erwärmung ein, die Lösung nimmt eine violettrothe Farbe an und es krystallisirt das Dichlorhydrat mit dem Schmelzpunkte 49° aus. Die alkoholische Lösung desselben ist optisch inactiv. Bei der Bildung des Dichlorhydrats waren auch keine Spuren des festen Monochlorhydrats wahrnehmbar, so dass das linksdrehende Terpenhydrat nur eine optisch inactive, vierwerthige Verbindung darstellt.

Um die Frage zu beantworten, ob das linksdrehende Terpenhydrat Hydroxyl enthält, wurde es mit Essigsäureanhydrid, in welchem es sich löste, behandelt. Die Lösung wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 135°—150° 18 Stunden lang erwärmt. Nach solcher Erwärmung wurde die Lösung durch Wasser zerlegt, worauf sich ein leichtes und bewegliches, linksdrehendes Produkt mit einem starken, angenehm an Bergamotöl erinnernden Geruch ausschied.

Diese Substanz besass keinen brennenden Geschmack und löste sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure, was auf eine vollständige Umwandlung des linksdrehenden Terpenhydrats deutete. 0.3155 g der gewaschenen und getrockneten Substanz gaben 0.9285 g Kohlensäure und 0.3265 g Wasser, d. h. 80.26 pCt. Kohlenstoff und 11.5 pCt. Wasserstoff. Diese Zusammensetzung weist auf ein Gemisch gleicher

Theile des Terpens und Essigäthers hin. Und diese Substanz hatte wirklich keinen beständigen Siedepunkt. Bei der Destillation ging die erste Hälfte bis 190° , die andere bei einer höheren Temperatur über. Letztere gab bei der Fractionirung kein Produkt mit bestimmtem Siedepunkte.

I. 0.2220 g Substanz mit dem Siedepunkt 210° — 220° gaben 0.6228 Kohlensäure und 0.2290 Wasser.

II. 0.2149 g mit dem Siedepunkte 230° — 240° gaben 0.5955 Kohlensäure und 0.2160 Wasser.

	$C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$		I	II
C_{12}	144	73.47	76.51	75.95
H_{20}	20	10.20	11.45	11.17
O_2	32	16.23		
	196	100.00.		

Diese Resultate zeigen, dass beide Portionen eine Mischung von Essigäther mit Terpen waren. Eine weitere Reinigung dieser Substanzen konnte ich wegen Mangel an Material nicht unternehmen. Es ist nicht möglich, durch Fractionirung den Aether zu erhalten, weil die Portion 230 — 240° bei der Destillation sich unter Ausscheidung von Essigsäure zerlegte. Aber die erhaltenen Resultate weisen auf eine Bildung von Essigäther aus dem linksdrehenden Terpenhydrat und diese wieder auf den alkoholischen Charakter desselben hin. Der Essigäther des linksdrehenden Terpenhydrats muss eine optische Activität besitzen, weil die Portion mit dem Siedepunkte 210° — 220° $\alpha_D = -32^{\circ}$ hatte, eine Drehung, welche nicht von der Anwesenheit des Terpens allein abhängen konnte. Der Geruch des an Bergamotöl erinnernden Aethers überträgt seinen Geruch auf das Produkt der Reaction von Essigäther auf das linksdrehende Terpenhydrat.

Der flüchtigere Theil der Produkte, welchen man mit dem Essigäther erhielt, schied nach mehrmaliger Destillation über Natrium eine Verbindung von dem Siedepunkte 175° beim Barometerstand 762.6 mm aus, wobei die Scale des einen Thermometers in den Dampf bis -30° hineinragte, das benachbarte Thermometer 40° zeigte, die Correction also 4.3° betrug.

I. 0.2397 g Substanz gaben 0.7685 Kohlensäure und 0.2575 Wasser.

II. 0.2325 g Substanz gaben 0.7460 Kohlensäure und 0.2485 Wasser.

	Theorie		I	II
C_{10}	120	88.24	87.44	87.51
H_{16}	16	11.76	11.94	11.88
	136	100.00	99.38	99.39.

Das neue Terpen mit dem Siedepunkte 179.3° ist eine leicht oxydirbare Substanz, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie beim

Stehen nach etlichen Tagen bei einer neuen Destillation über Natrium immer wieder eine Substanz von brauner Farbe ausscheidet. Der geringe Verlust an Kohlenstoff, welcher bei den Analysen sich zeigte, rührt von der leichten Oxydirbarkeit her. Das neue Terpen besitzt einen schwachen Geruch, welcher sich von dem Geruche des Terpens aus Terpentinöl unterscheidet. Es löst sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure und besitzt eine starke Drehung: $\alpha_D = -51.8^\circ$.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit fand man:

0.8764 g Substanz bei 0° und

0.8608 g Substanz bei 20°

füllten 1.0144 ccm,

wobei die Dichtigkeit bei $0^\circ = 0.8639$

bei $20^\circ = 0.8486$.

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $20^\circ = 0.00091$

$$[\alpha]_D = \frac{-51.8^\circ}{0.8486} = -61.0^\circ.$$

Das neue Terpen, welches ich linksdrehendes Isoterpen zu nennen vorschlage, unterscheidet sich also von dem ersten linksdrehenden Terpen durch einen höheren Siedepunkt und ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal grösseres Drehvermögen. Der Unterschied liegt auch in anderen Eigenschaften, welche man auch aus anderen Vergleichen mit den Eigenschaften des von mir untersuchten linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentinöl ersieht:

Siedepunkt	155 $^\circ$	179.3 $^\circ$
$[\alpha]_D$	-43.4	-61.0 $^\circ$
die Dichtigkeit bei 0°	0.8749	0.8639
„ „ bei 20°	0.8587	0.8486
Ausdehnungscoefficient	0.00096	0.00091.

Der grösste Unterschied zwischen dem ersten und dem neuen Terpen äussert sich in ihrem Verhalten zur gasförmigen Salzsäure. Das erste Terpen giebt fast ausschliesslich nur festes Monochlorhydrat, während man bei der Sättigung des zweiten Dichlorhydrat erhält.

Bei der Sättigung mit trockenem Salzsäuregas bemerkt man eine Erwärmung des neuen Terpens, während das Produkt so lange flüssig bleibt wie sie sich nicht färbt. Nachdem die Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hat, beginnt sie zu krystallisiren. Meiner Meinung nach hängt die Bildung der rothen Farbe von der Feuchtigkeit ab, welche eine grosse Rolle bei der Bildung des Dichlorhydrats spielt. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht der Umstand, dass die Färbung eintrat, als das Rohr, in welchem die Sättigung vor sich ging, etliche Male vom Apparat abgenommen wurde, um das Gewicht zu bestimmen. Die ersten Krystalle bildeten sich am Kork, der einige Feuchtigkeit enthalten konnte. Das Verhalten der Terpene aus den Terpentinölen zur Salzsäure ist ein ganz anderes, eine Färbung ist nicht

bemerkbar, sogar bei der Sättigung mit feuchtem salzsauren Gas nicht, dagegen erhält man wie gewöhnlich eine farblose, krystallinische Masse des festen Monochlorhydrats.

Die Gewinnung des Dichlorhydrats aus dem linksdrehenden Isoterpen deutet die Fähigkeit desselben, Terpinhydrat zu geben, an, da nach meinen Versuchen das letztere sich leicht bei der Behandlung des Dichlorhydrats mit Wasser bildet. Das Dichlorhydrat wird zu dem Zwecke der innigeren Berührung mit Wasser wegen in Alkohol gelöst, die Lösung durch einen grösseren Ueberschuss von Wasser zerlegt, und die erhaltene Emulsion in einem offenen Gefässe stehen gelassen. Bei der Verdunstung der Flüssigkeit scheiden sich grosse Krystalle des Terpinhydrats aus. Nach den beschriebenen Eigenschaften hat das von mir erhaltene linksdrehende Isoterpen eine grosse Aehnlichkeit mit dem Terpen aus Elemi (essence d'élémi), welches nach der Beschreibung Deville's¹⁾ bei 174° siedet und $[\alpha]_D = -90.3^\circ$ besitzt, während ich für Isoterpen $[\alpha]_D = [\alpha]_D 1.2434 = -75.8^\circ$ fand²⁾.

Das Terpen aus Elemi gleicht seinen Eigenschaften nach dem Terpen aus Citronenöl. Beide zeichnen sich durch gleichen Siedepunkt und ein äusserst grosses Drehvermögen aus und bilden bei der Sättigung mit Salzsäuregas Dichlorhydrat, unterscheiden sich aber nur durch die entgegengesetzte Drehung, da das Terpen aus Citronenöl rechtsdrehend ist.

Auf Grundlage der Analogie der Eigenschaften der links- und rechtsdrehenden Terpene aus dem französischen und russischen Terpentinöl kann man erwarten, dass das rechtsdrehende Terpen bei den entsprechenden Umwandlungen rechtsdrehendes Isoterpen mit den Eigenschaften des Terpens aus Citronenöl geben wird.

Meiner Meinung nach ist es leicht möglich, dass die Terpene mit dem Siedepunkte circa 175°, welche bei der Sättigung mit Salzsäuregas Dichlorhydrat geben, wie die Terpene aus Elemi und Citronenöl und ihnen ähnliche, sich im genetischen Verhältniss mit den Terpenen aus Terpentinöl befinden und wahrscheinlich erstere aus den letzteren sich bilden können. Diese Ansicht findet eine Unterstützung darin, dass das Terpen aus Citronenöl die Fähigkeit besitzt, Dichlorhydrat, Terpinhydrat und Oxydationsprodukte mit gleichen Eigenschaften zu bilden, wie sie die Terpene aus den Terpentinölen aufweisen.

Wie oben erwähnt, ist nach meiner Ansicht bei der Umwandlung des linksdrehenden Isoterpens in Dichlorhydrat die Anwesenheit von Feuchtigkeit nothwendig; ebenso glaube ich berechtigt zu sein anzunehmen, dass die Verwandlung der Terpene des Elemis und Citronenöls

¹⁾ Ann. de ch. et de ph. 1849, 3. ser., t. 27, p. 88.

²⁾ Montgolfier, Bull. soc. chim. 1874, t. 22, p. 489.

auch mittelst der Hydratation vor sich geht, da Blanchet und Sell¹⁾ und auch Deville²⁾ von einer Entstehung von Krystallen des Dichlorhydrats nur nach dem Stehen an der Luft sprechen, wenn nach der Meinung Deville's der Ueberschuss der Salzsäure verdunstet ist, nach meiner Meinung aber, die Salzsäure Feuchtigkeit angezogen hat. Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Verwandlung der Terpene aus Elemi und Citronenöl in Dychlorhydrat nicht auf Vereinigung mit Salzsäure beruht, sondern durch Hydratation und Dehydratation entsteht, wobei auch die Aufhebung der optischen Activität stattfindet.

Jetzt beschäftige ich mich mit der Untersuchung des in alkoholischer Schwefelsäure ungelösten Theils und mit der Ausscheidung welche in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser entsteht.

Die Bildung der letzteren ist verständlich, wenn man zulässt, dass die Lösung, welche Terpenschwefelsäure enthält, bei der Zerlegung mit Wasser Terpen und Terpenhydrat giebt, gleich wie Amylenschwefelsäure Kohlenwasserstoff und Alkohol liefert.

Der Theil des ersten Terpens, welcher sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure gelöst hatte, muss auch ein Produkt der Umwandlung enthalten, da derselbe $\alpha_D = -37^\circ$ gab, während vor der Verarbeitung das Terpen $\alpha_D = -33^\circ$ zeigte. Eine solche Vergrößerung der Drehung weist auf die Möglichkeit der Hydratation und Dehydratation im Innern der Lösung hin.

Die weitere Untersuchung des rechtsdrehenden Terpens in dieser Richtung, wie ich sie bei dem linksdrehenden Terpen ausgeführt habe, sowie die weitere Erforschung der gegenseitigen Beziehungen der Terpene aus Terpentinölen zu den Terpenen aus Citronenöl und Elemi behalte ich vor.

Kasan, den 18. December 1879.

599. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid.

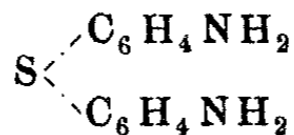
(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXIV; eingegangen am 31. Dec.)

Untersuchungen, über welche ich der Gesellschaft in der Kürze zu berichten hoffe, haben mich zu einigen Beobachtungen geführt, deren Ergebniss mir gestattet sei, noch am Schlusse des Jahres mitzutheilen.

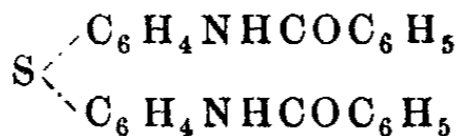
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 6, S. 282.

²⁾ l. c. S. 90.

Man weiss aus den schönen Arbeiten der HHrn. Merz und Weith¹⁾, dass sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thioanilin bildet, mit welchem, nach Untersuchungen von Hrn. Krafft²⁾, der durch Nitrierung und Amidirung des Phenylsulfids gebildete Körper identisch ist. Angesichts der Ueberführung des Anilins durch Schwefel in eine Verbindung



welche aus 2. Mol. Anilin entsteht, war die Umwandlung des Phenylbenzamins durch Schwefel in eine entsprechende benzoylirte Verbindung



in welcher zwei Phenylbenzaminsmolecole vereinigt sind, nicht unwahrscheinlich. Die Bildung einer solchen Verbindung würde von verhältnissmässig geringem Interesse gewesen sein, allein auf einem andern Gebiete gesammelte Erfahrungen deuteten die Möglichkeit an, dass sich die Reaction auch in einem Mol. Phenylbenzamin vollziehen könne. Der Versuch hat gezeigt, dass dem in der That so ist.

Erhält man ein Gemenge von Phenylbenzamin und Schwefel — z. B. 2 Th. des ersteren und 1 Th. des letzteren — einige Stunden lang im Sieden, so erstarrt die schwarz gewordene Masse zu einem Kuchen von schwach krystallinischem Gefüge. Wiederholtes Auskochen dieses Kuchens mit heisser Salzsäure liefert eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser zu einer weissen aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Ein kleiner Theil derselben Substanz bleibt in der verdünnten Salzsäure gelöst und kann daraus durch Sättigen der Flüssigkeit mit Natriumcarbonat gewonnen werden.

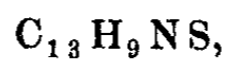
Die Krystalle sind eine nahezu reine Substanz; in der Regel zeigen sie jedoch noch einen Stich ins Gelbe. Man entfernt denselben leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Wendet man eine nicht ganz ausreichende Menge des Lösungsmittels an, so bleibt eine minimale Menge gelben Harzes zurück und die abgegossene Flüssigkeit liefert alsdann beim langsamen Erkalten schöne farblose Nadeln, welche constant den Schmelzpunkt 115° zeigen und bei einer dem Siedepunkte des Quecksilbers nahen Temperatur fast unverändert destilliren. Die Destillation bietet in der That eine sehr einfache Methode der Reinigung dar. Der neue Körper löst sich auch in Aether und Schwefelkohlenstoff. Wie bereits bemerkt, löst er sich in concentrirter Salzsäure. Diese Lösung liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein in langen haar-

¹⁾ Merz und Weith, diese Berichte III, 978.

²⁾ Krafft, diese Berichte VII, 384.

förmigen Krystallen anschliessendes Platinsalz; mit Goldchlorid entsteht ein in feinen Nadelchen krystallisirendes Goldsalz. Auch in anderen concentrirten Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, ist er löslich und zeigt mithin die Charaktere einer Base. Allein die basischen Eigenschaften sind schwach ausgesprochen; Wasser zerlegt die Salze, auch verlieren sie die Säure, wenn sie flüchtig, oft schon beim Abdampfen. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Körpers ist der angenehme Geruch nach Theerosen und Geranien, welcher namentlich bei gelindem Erwärmen deutlich wahrnehmbar wird. Es ist dies von einem Körper, welcher 15 pCt. Schwefel enthält, Alles was man verlangen kann.

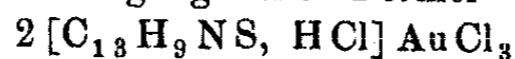
Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Krystalle führte zu der Formel



für die ich die berechneten und gefundenen Zahlen zusammenstelle:

	Theorie		Versuch				
C ₁₃	156	73.93	73.73	73.44	73.89	—	—
H ₉	9	4.27	4.18	4.38	4.48	—	—
N	14	6.64	—	—	—	—	—
S	32	15.16	—	—	—	15.23	15.31
	211	100.00					

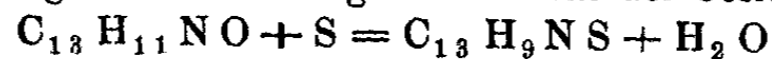
Diese Formel findet in der Analyse des oben erwähnten Goldsalzes willkommene Bestätigung. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

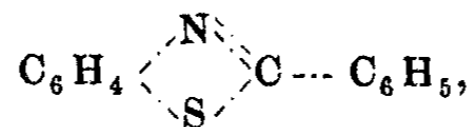
	Theorie	Versuch	
Gold	35.75	35.62	35.61

Die Bildung der Base erfolgt daher nach der Gleichung



In der That entwickeln sich bei der Reaction reichliche Mengen von Wasser. Allerdings tritt auch etwas Schwefelwasserstoff auf, allein er gehört einer untergeordneten Reaction an. Die Ausbeute an dem neuen Körper entspricht nicht ganz der gegebenen Gleichung. Immerhin werden von 100 Gewichtsth. Phenylbenzamid 50—60 Th. der neuen Substanz gewonnen; ausserdem bleibt aber stets eine grosse Menge Phenylbenzamid unverändert.

Fragt man nach der Constitution der neuen Verbindung, so haftet der Blick alsbald an der Formel

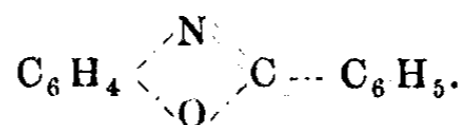


in der sich eine Gruppierung der Elemente spiegelt, wie sie in der letzten Zeit des Oefteren aufgetaucht ist.

Als Prototyp von Substanzen mit ähnlicher Bindung lässt sich das schon vor mehreren Jahren von Hrn. Fried. Hobrecker¹⁾ im hiesigen Laboratorium entdeckte Reductionsproduct der Acetverbindung des Nitrotoluidins, die von ihm mit dem Namen Aethenyltoluylendiamin bezeichnete Base



betrachten. Die Analogie fällt in die Augen; denn wenn man davon absieht, dass die Formel die Toluyl- und Methenylgruppe statt der Phenyl- und Benzenylgruppe enthält, so liegt der Unterschied wesentlich nur darin, dass in derselben die bivalente Imidgruppe statt des gleichwerthigen Schwefelatoms figurirt. Mehrere ähnliche Basen, verschiedenen Reihen angehörig, sind später von Hrn. Hübner²⁾ beschrieben worden, der für die so gebildeten Körper den sehr zweckmässigen Namen Anhydrobasen vorgeschlagen, auch zuerst darauf hingewiesen hat, dass sich nur diejenigen Nitramide in derartige Basen verwandeln lassen, bei denen sich Amid- und Nitrogruppe in der Orthostellung befinden. Auch Hr. Ladenburg³⁾ und später Hr. Wundt⁴⁾ haben ähnliche Basen dargestellt, indem sie statt von Nitramiden von Diaminen ausgingen, welche sie mit Säuren behandelten. Noch näher aber steht der oben beschriebene Schwefelkörper den Verbindungen, welche uns die schönen Untersuchungen von Hrn. Ladenburg⁵⁾ über die Condensation des Orthoamidophenols und ähnlicher Körper unter dem Einflusse von Säuren oder Säurechloriden kennen gelehrt haben. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthoamidophenol entsteht in der That eine dem neuen Schwefelkörper analoge Sauerstoffverbindung



Allerdings war ich einen Augenblick zweifelhaft, ob hier wirklich zwei Körper von analoger Constitution vorliegen. Die in Frage stehenden sauerstoffhaltigen Substanzen werden durch Säuren mit Leichtigkeit wieder in ihre Generatoren gespalten, während die beschriebene Schwefelverbindung von Säuren kaum angegriffen wird. Man kann sie Tage lang in geschlossener Röhre mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzen, ohne dass sie die geringste Veränderung erleidet. Indessen darf man nicht vergessen, dass die Schwefelverbindungen im All-

¹⁾ Hobrecker, diese Berichte V, 920.

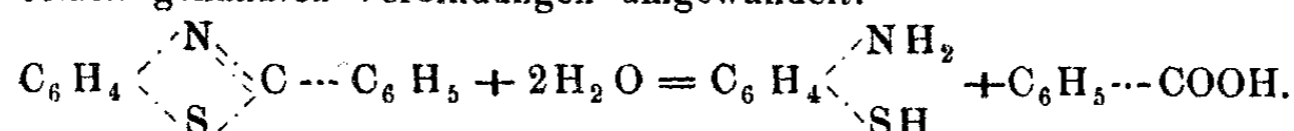
²⁾ Hübner und Mitarbeiter, diese Berichte VI, 795, 1128; VII, 463, 1314; VIII, 471; IX, 774; X, 1711.

³⁾ Ladenburg, diese Berichte VIII, 677.

⁴⁾ Wundt, diese Berichte XI, 826.

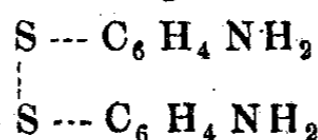
⁵⁾ Ladenburg, diese Berichte IX, 1524; X, 1123.

gemeinen beständiger sind als die entsprechenden Sauerstoffkörper. Erleiden doch die Senföle unter dem Einflusse des Wassers erst bei hoher Temperatur die Umbildung, welche sich bei den entsprechenden Cyanaten schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Auch zeigte sich's alsbald, dass die Wirkung, welche die Säuren versagen, von den Alkalien ohne Schwierigkeit geübt wird. Waren die beiden genannten Verbindungen von analoger Constitution, so musste aus dem schwefelhaltigen Körper, neben Benzoësäure, Amidophenylmercaptan entstehen. Diese Substanzen werden in der That mit Leichtigkeit durch Behandlung mit Alkalien erhalten. Allerdings kann man die Krystalle stundenlang sowohl mit wässriger als mit alkoholischer Kalilauge kochen, ohne dass sie die geringste Veränderung erleiden. Schmilzt man sie aber mit Kalihydrat — 10 g Krystalle werden zweckmässig in einer kleinen Retorte mit 20 g Kalihydrat erhitzt — so ist bereits nach 10 bis 15 Minuten der grösste Theil des Schwefelkörpers in die beiden genannten Verbindungen umgewandelt:



Die Schmelze löst sich mit brauner Farbe im Wasser. Es ist erwünscht, dass eine kleine Menge Schwefelkörper ungelöst bleibe, man weiss dann, dass die Reaction nicht zu weit gegangen ist. Die filtrirte Flüssigkeit liefert auf Zusatz von concentrirter Salzsäure eine reichliche Fällung von Benzoësäure; gleichzeitig scheidet sich das Amidophenylmercaptan in Form eines Oeles aus, welches aber auf Zusatz einer grösseren Menge von Salzsäure alsbald wieder in Lösung geht.

Das Amidophenylmercaptan ist, wie die aromatischen Mercaptane im Allgemeinen, sehr oxydirbar. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich schon bald an der Oberfläche schwerlösliche Krystalle der Salzsäure-Verbindung eines Disulfides



aus. Die völlige Abscheidung nimmt aber immerbin eine geraume Zeit in Anspruch; durch Anwendung eines gelinden Oxydationsmittels kann man sie aber augenblicklich bewerkstelligen. Kaliumbichromat, selbst in verdünnter Lösung, greift unter Bildung gefärbter Producte die Phenylgruppe an; dagegen ist Eisenchlorid in hohem Grade geeignet. Die kalte Lösung des salzsauren Amidophenylmercaptans setzt auf Zusatz von Eisenchlorid schon nach wenigen Minuten eine prachtvolle Krystallisation des Disulfidchlorhydrats ab, welche in concentrisch vereinigten Blättern anschießt. Das Salz ist in kaltem salzsäurehaltigem Wasser so schwer löslich, dass man die auf einem Filter

gesammelten Krystalle durch rasches Waschen von dem massenhaft in der Lauge befindlichen Chlorkalium ohne Schwierigkeit trennen kann.

In heissem Wasser ist das Salz löslich; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen rothbraunen, nur schwach krystallinischen Niederschlag. Wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so fällt das Disulfid in wohlausgebildeten Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind, aber aus siedendem Alkohol mit Leichtigkeit umkrystallisirt werden können. Die Krystalle schmelzen bei 93° ; es schien zweckmässiger, diese wohl definirte, sehr stabile, gut krystallisirende Verbindung zu analysiren, als das lange flüssig bleibende, schwer zu reinigende und überdies so veränderliche Mercaptan. Bei dieser Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch		
C ₁₂	144	58.07	58.03	57.93	—
H ₁₂	12	4.83	5.12	4.86	—
N ₂	28	11.30	—	—	—
S ₂	64	25.80	—	—	25.61
	248	100.00			

Unter dem Einflusse von Reductionsmitteln geht das Disulfid schnell wieder in das Mercaptan über. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in die erwärmte Lösung des salzsauren Salzes des Disulfids, so scheidet sich alsbald Schwefel in dicken Flocken aus, und die Lösung enthält nunmehr das salzsaure Salz des Amidomercaptans, welches man durch Abdampfen in kleinen Krystallen gewinnt. Hierbei geht aber schon wieder ein Theil in die Disulfidverbindung über. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat versetzt, so scheidet sich das Amidomercaptan als öliges Gerinsel ab, welches man zweckmässig in Aether aufnimmt. Nach dem Verdampfen desselben bleibt ein gelbliches Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

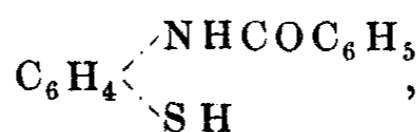
Es verdient hier erwähnt zu werden, dass schon früher sowohl ein Amidophenylmercaptan, als auch ein Amidophenyldisulfid auf anderen Wegen erhalten worden ist. Das Mercaptan wurde von den HHrn. Glutz und Schrank¹⁾, dargestellt. Sie bereiteten es durch Reduction des Chlorides der Nitrobenzolsulfosäure, welche nach dem E. Schmitt'schen Verfahren durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol gewonnen worden war. Da aber nach späteren Untersuchungen von Hrn. Limpricht²⁾ auf die angegebene Weise die drei isomeren Säuren entstehen, so ist es zweifelhaft, ob die Genannten ein einheitliches Product in Händen gehabt haben.

¹⁾ Glutz u. Schrank, Journ. f. p. Chem., N. F. II, 223.

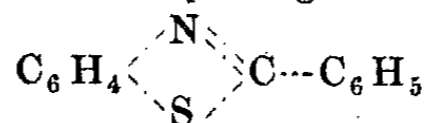
²⁾ Limpricht, diese Berichte VIII, 431.

Ein Disulfid ist von Hrn. E. B. Schmidt¹⁾ in complexer Reaction durch die Einwirkung des Chlorschwefels auf das Acetanilid gewonnen und unter dem Namen Pseudodithioanilin beschrieben worden. Der mitgetheilte Schmelzpunkt (78—79°) scheint anzudeuten, dass das so erhaltene Product mit dem oben beschriebenen (vom Schmelzpunkt 93°) nur isomer ist. Im Uebrigen stimmen die Eigenschaften beider Substanzen ziemlich nahe mit einander überein.

Die von mir dargestellten Verbindungen gehören, man kann wohl nicht daran zweifeln, der Orthoreihe an. In der That verwandelt sich das aus dem neuen Schwefelkörper abgeschiedene Amidophenylmercaptan mit grosser Leichtigkeit wieder in diese Verbindung zurück. Die Rückbildung erfolgt augenblicklich, wenn man das Mercaptan mit Benzoylchlorid behandelt. Es ist zu diesem Behufe nicht nöthig, dasselbe aus seiner Salzsäure-Verbindung abzuscheiden. Die Krystalle dieser Verbindung werden schon in der Kälte unter Entwicklung von Salzsäure angegriffen; beim Erhitzen lösen sich die Krystalle auf, es entwickelt sich nun auch Wasser und beim Erkalten bleibt eine krystallinische Masse, welche sich nahezu vollständig in concentrirter Salzsäure auflöst. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich der erwartete Körper alsbald in Krystallen aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Wahrscheinlich bildet sich eine intermediäre Verbindung



welche alsdann durch Wasserabspaltung in



übergeht. Behandlung des Amidophenylmercaptans mit Benzotrichlorid liefert begreiflich die Schwefelverbindung ebenfalls.

Wollte man der neuen Verbindung einen Namen geben, so könnte man sie im Hinblick auf diese Bildungsweise als Benzenylamidophenylmercaptan ansprechen.

Die glatte Bildung dieser Verbindung durch Behandlung der Phenylbenzamide mit Schwefel ist Veranlassung gewesen, das Verhalten auch anderer Klassen von Amidinen gegen Schwefel zu studiren. Ueber die Ergebnisse dieser Studien hoffe ich der Gesellschaft später zu berichten; heute ist es mir nur noch eine angenehme Pflicht, in Dankbarkeit des Eifers, der Sachkenntniss und der Geschicklichkeit zu gedenken, mit denen mich ein junger japanischer Chemiker, Hr. N. Nagai, bei Ausführung der beschriebenen Versuche während der Weihnachtsferien hat unterstützen wollen.

¹⁾ Schmidt, diese Berichte XI, 1168.

Correspondenzen.

600. H. Schiff, aus Florenz, 30. November 1879.

E. Paternò und P. Spica (Gazz. chim.) haben Cuminalkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas in Cumylchlorür und dieses in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure in Cymol umgewandelt. Das so erhaltene Cymol ist identisch mit Camphercymol, welches von den Verfassern als normales Propyl enthaltend betrachtet wird. Sie nahmen an, dass bei der Reduction des Cumylchlorürs das Isopropyl in Normalpropyl übergehe. Die durch Oxydation des Cumylalkohols oder des Chlorürs erhaltene Cuminsäure zeigte sich identisch mit der aus dem ursprünglichen Cuminol erhaltenen. Es muss also angenommen werden, dass Alkohol und Chlorür noch dasselbe Propyl enthalten wie die Säure.

Dieselben (Gazz. chim.) haben aus einer früher als Cymolcarbon-säureamid, $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot (CO NH_2)$, beschriebenen Verbindung durch Schmelzen mit Kali oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° eine bei etwa 62° schmelzende, krystallinische Säure erhalten, welche sie als die diesem Amid entsprechende Cymolcarbon-säure betrachten. Durch Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Natriumformiat, oder durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromcymol konnte diese Säure nicht erhalten werden.

Die aus einem kleinen See bei Palagonia im Aetnagebiet sich entwickelnden Gase sind von Amato und Figuera (Gazz. chim.) analysirt worden. Sie bestehen aus Kohlensäure, etwas Schwefelwasserstoff und geringen Mengen von Sumpfgas, Sauerstoff und Stickstoff. Die Verfasser geben einige Angaben über die Wirkung einzelner Reagentien bei der Gasanalyse und besprechen einige unbedeutende Modificationen des Bunsen'schen Verfahrens.

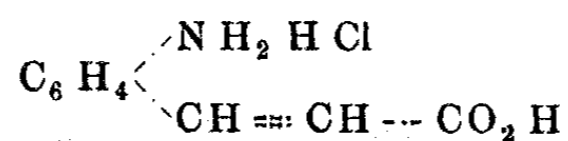
L. Danesi (Gazz. chim.) giebt an, dass bei längerem Kochen von Essigsäure oder Kaliumacetat mit einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat ein Theil der Essigsäure unter Kohlensäureentwicklung oxydirt werde.

G. Mazzara (Gazz. chim.) hat das Tolyphenol, $H O \cdot C_6 H_4 \dots C_6 H_4 \cdot (CH_3)_2$, dargestellt, indem er gleiche Theile von Phenol und Chlorxytol (Siedepunkt $190-195^\circ$) unter Zusatz von Zinkpulver am Rückflusskühler erwärmte und das flüssige Produkt bei 8—10 mm Druck fractionirte. Es siedet bei diesem Druck bei $250-255^\circ$. Die fast farblose Flüssigkeit besitzt einen schwachen Phenolgeruch, ist nicht in Wasser, wohl aber in Aetzalkalien, in Alkohol und in Chloro-

form löslich und wird bei starker Abkühlung terpenartig. Das Acetylderivat ist eine bei 9 mm bei 250° kochende Flüssigkeit, welche schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Beide Verbindungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

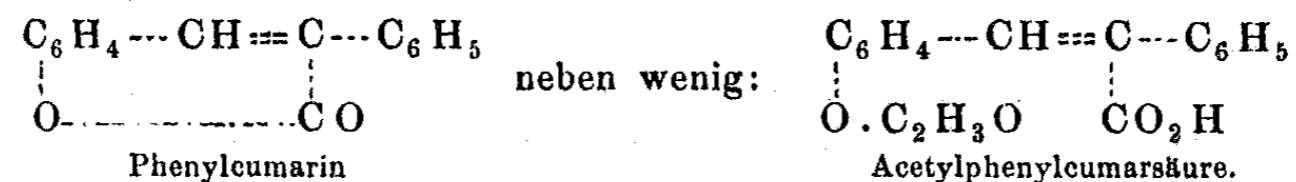
Derselbe (Gazz. chim.) stellt Phenoldiazobenzol, $C_6H_5 \text{---} N \text{::} N \text{---} C_6H_4 \cdot OH$, dar, indem er 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, in 2 l Wasser gelöst, fügt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und der gewaschene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Die von einem harzigen Rückstand getrennte Lösung giebt beim Ansäuern mit Salzsäure die noch aus Alkohol umzukrystallisirende Verbindung. In gleicher Weise wurde mit Parakresol das Kresoldiazobenzol dargestellt.

Derselbe (Gazz. chim.) hat die vor Kurzem von Rob. Schiff dargestellte Metanitrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidosäure übergeführt. Das Chlorhydrat hat die Zusammensetzung



und kann leicht krystallisirt erhalten werden. Die freie Säure ist dagegen sehr leicht veränderlich. Wurde das Chlorhydrat in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit behandelt, so wurde durch tiefer gehende Zersetzung nur Metaoxybenzoesäure erhalten.

A. Oglialoro (Gazz. chim.) hat 20 Theile Salicylaldehyd, 28 Theile Natriumphenylacetat mit 70 Theilen Acetanhydrid am Rückflusskühler acht Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Die Rohmasse enthält:



Beide werden durch Natriumcarbonat getrennt, worin sich das Phenylcumarin kaum löst. — Die Acetylphenylcumarsäure (ortho) krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in farblosen, feinen Nadeln, welche gegen 180° unter Zersetzung schmelzen. — Das aus Weingeist krystallisirte Phenylcumarin bildet geruchlose Prismen vom Schmelzpunkt 139—140°. Mittelst Natriumamalgam kann Wasserstoff addirt werden; die bezüglichen Produkte sind noch nicht genauer untersucht.

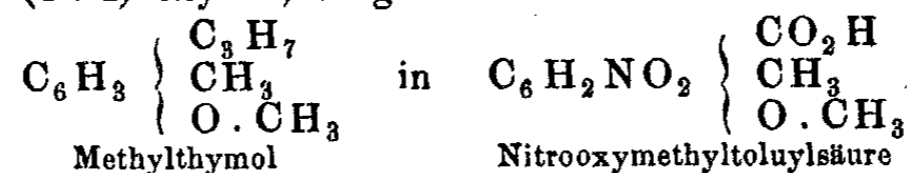
P. Spica (Gazz. chim.) hat Cumol aus Cuminsäure in Sulfosäure und letztere in Barytsalz übergeführt. Neben dem bereits von Fittig, Schäffer und König beschriebenen Barytsalz mit $1H_2O$ wurde in den letzten Mutterlaugen noch ein weniger leicht krystallisirende

Salz, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot SO_3)_2 Ba + 3H_2O$ oder $+ 3\frac{1}{2}H_2O$, gefunden, welches bei der Ueberführung in Bleisalz und in Cumolsulfamid beständig Verbindungen ergab, welche in ihren Eigenschaften von den entsprechenden Derivaten des ersteren Barytsalzes bedeutend abweichen. Beide Cumolsulfamide wurden durch Oxydation mittelst Permanganat in Amidosulfocarbonsäuren und letztere durch Schmelzen mit Kali in die entsprechenden Oxybenzoësäuren umgewandelt. Das Barytsalz mit $1H_2O$ führte hierbei zu Paraoxybenzoësäure als Hauptprodukt, während aus dem Barytsalz mit $3H_2O$ Salicylsäure erhalten wurde. — Das Barytsalz mit $1H_2O$ giebt bei der Kalischmelze das früher von Paternò und Spica beschriebene, krystallisirte Cumophenol vom Schmelzpunkt 61° . Das löslichere Barytsalz führt dagegen zu einem Cumophenol, welches auch in der Kälte nicht krystallisirt und bei 218.5° (corr.) kocht, während das krystallisirte bei etwa 227° kocht. Wurden beide Cumophenole in Aethylderivate verwandelt und mit Chromsäuremischung oxydirt, so lieferte das feste Cumophenol Aethylparaoxybenzoësäure, das flüssige dagegen als Hauptprodukt eine ölige Säure, wahrscheinlich Aethylsalicylsäure. Den Cumophenolen würden hiernach die Stellungen 1.4 und 1.2 zukommen.

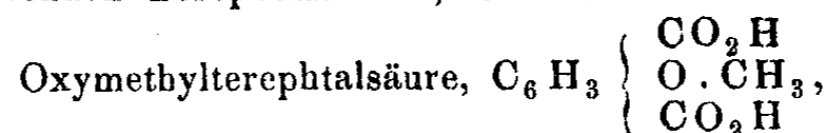
Eine Abhandlung von G. Dal Sie (Gazz. chim.) über den wirksamen Bestandtheil des sogenannten persischen Insektenpulvers enthält eine Reihe von interessanten Daten, aber keine für den Chemiker irgendwie greifbare Resultate. Dalmatien hat im Jahre 1854 über 45000 Pfund von diesem Pulver ausgeführt.

M. Coppola (Gazz. chim.) hat nach verschiedenen Verfahrungsweisen Vesuvlava bei hoher Temperatur den Dämpfen von Kochsalz und von Wasser ausgesetzt. Es werden hierbei die Silicate theilweise zersetzt und das Eisenoxyd scheidet sich als Rotheisenerz (Hämatit) und in kleiner Menge als Eisenglanz aus.

Wird nach Paternò und Canzoneri (Gazz. chim.) das Methylderivat des natürlichen Thymols durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) oxydirt, so geht das



über und ebenso verhält sich das entsprechende Aethylthymol. Aus den Methyl- und Aethylderivaten des Camphothymols werden dagegen die entsprechenden Terephtalsäuren, z. B.



gebildet. Bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften der einzelnen, von den Verfassern beschriebenen Verbindungen muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Eine Abhandlung von J. Giglioli (Gazz. chim.) über die Keimfähigkeit verschiedener Samen, welche mehr oder weniger lange der Einwirkung von Gasen, Flüssigkeiten und Lösungen ausgesetzt waren, enthält eine grosse Anzahl empirisch zusammengestellter Daten, welche einem kürzeren Auszug nicht zugänglich sind.

A. und G. De Negri (Gazz. chim.) haben aus den Wassermelonen, den Paradiesäpfeln, den rothen Rüben und anderen Pflanzen einen als Rubidin bezeichneten, krystallisirbaren, rothen Farbstoff ausgezogen. Er ist in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Wasser und Alkohol löslich. Die Lösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Der Farbstoff wird durch Ammoniak nicht verändert; durch Schwefelsäure oder Salpetersäure geht er in Blau über. Analysen sind nicht ausgeführt.

Aus dem von einer südamerikanischen Bigoniacee stammenden, als Lapacho bezeichneten Farbholz hat E. Paternò (Gazz. chim.) eine Säure, $C_{15}H_{14}O_3$, dargestellt (Lapachosäure), welche ein Monobrom- und ein Diacetylderivat liefert, bei der Einwirkung von Salpetersäure, Phtalsäure und, mit Zinkpulver destillirt, Naphtalin und Isobutylen erzeugt. Der Verfasser ist mit einer ausführlichen Untersuchung dieser Säure beschäftigt.

A. De Negri (Gazz. chim.) macht den Vorschlag, die europäischen Tabake dadurch zu verbessern, dass man in die getrockneten Blätter im Vacuum concentrirtere, wässrige Auszüge von Colonialtabak einpresst.

601. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 26. Nov./8. Dec. 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 1./13. November 1879.

Hr. Potilitzin theilt „über die gegenseitige Verdrängung der Haloide in Abwesenheit von Wasser“ mit. In der vor einigen Jahren erschienenen, denselben Gegenstand behandelnden Abhandlung, über welche in einer früheren Correspondenz berichtet worden ist (diese Berichte IX, 1027), sind Versuche beschrieben, welche darthun, dass Chlor aus wasserfreien Chlorverbindungen der Metalle durch Brom verdrängt wird. Werden die Körper in äquivalenten Mengen genommen, so hängt die Grösse der Verdrängungsprocente vom Atomgewichte des Metalls, von seiner Valenz und von der Temperatur ab. Für ein und dasselbe Körperpaar nimmt die Anzahl der Verdrängungsprocente mit der Masse (der Anzahl von Molekülen) des einwirkenden Broms zu. In der erwähnten Abhandlung und mithin auch in der Correspondenz sind aber als Procente des verdrängten Chlors Zahlen angeführt, welche in der Wirklichkeit die Procente der Brommengen, die das

Chlor in den Metallchloriden substituirt haben, ausdrücken.¹⁾ In der vorliegenden Abhandlung macht der Autor die nöthige Berichtigung und führt einige neue Versuche, z. B. mit Lithiumchlorid, an. Ausserdem sind einige frühere Versuche (mit Wismuth-, Silber- und Calciumchlorid), wiederholt worden. Da seit der Veröffentlichung der aus den Versuchen gefolgerten Schlüsse schon etliche Jahre verflossen sind, so ist es wohl nicht überflüssig, auf ihre Besprechung zurückzukommen. Die Experimente wurden in zugeschmolzenen Röhren mit wasserfreien, in äquivalenten Mengen genommenen Körpern bei circa 400° ausgeführt. Bei dieser Temperatur wird die Veränderungsgrenze eines gegebenen Körperpaars schon nach einigen Stunden erreicht (in einigen Fällen, wie bei der Reaction $\text{BaCl}_2 + \text{Br}_2$ bleibt dieselbe in dem Zwischenraume von 2 bis 6 Stunden fast vollkommen constant). In der nachstehenden Tabelle sind die Zahlen, welche die Mengen des durch Brom verdrängten Chlors in Procenten ausdrücken und von denen eine jede das Mittel aus den Ergebnissen mehrerer Versuche darstellt, angeführt. Die Verbindungen, mit denen operirt worden ist, sind nach den Gruppen des natürlichen Systems der Elemente von Mendelejeff geordnet.

R Cl + Br		R Cl ₂ + Br ₂		2 R Cl ₃ + 3 Br ₂		R Cl ₄ + 2 Br ₂		R ₂ Cl ₆ + 3 Br ₂	
	Procente des verdrängten Chlors		Procente des verdrängten Chlors		Procente des verdrängten Chlors		Procente des verdrängten Chlors		Procente des verdrängten Chlors
Li Cl	1.84	Ca Cl ₂	2.5	—	—	—	—	—	—
Na Cl	5.56	Sr Cl ₂	5.21	—	—	—	—	—	—
K Cl	9.78	Ba Cl ₂	7.78	—	—	—	—	—	—
Ag Cl	27.28	Hg Cl ₂	12.02	—	—	Sn Cl ₄	1.49	Fe ₂ Cl ₆	0.72
—	—	Pb Cl ₂	12.43	Bi Cl ₃	5.38	—	—	—	—

¹⁾ Bei dem gewöhnlichen Verfahren der Bestimmung der Haloide in Mischungen multiplicirt man, um die Menge des in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber enthaltenen Broms ausfindig zu machen, die Gewichts-differenz ($p - q = d$), welche erhalten wird, wenn man die Silberhaloidverbindungen vor und nach dem Behandeln mit Chlor wägt, mit dem Bruche $\frac{188}{44.5}$. Die Produkte dieser Multiplicationen, welche also in der Wirklichkeit die Brommengen, die das Chlor in den Metallchloriden substituirt haben, vorstellen, sind nun in der Abhandlung als Verdrängungsprocente des Chlors angeführt. Zur Ermittlung der Letzteren ist die Differenz (d) mit $\frac{143.5}{44.51}$, d. h. mit dem Verhältniss des Molekulargewichts des Silberchlorids zu der Differenz zwischen den Molekulargewichten des Chlor- und Bromsilbers, zu multipliciren.

Diese Zusammenstellung lehrt, dass bei den Elementen einer jeden verticalen Reihe des Systems die Mengen des verdrängten Chlors den Atomgewichten des Elements proportional ist. Der beim Dividiren der Atomgewichte durch die entsprechenden Verdrängungsprocente entstehende Quotient ist bei den Elementen ein und derselben Gruppe, wie nachstehende Tabelle zeigt, eine constante Grösse.

R Cl			R Cl ₂			R Cl ₃		R Cl ₄		R ₂ Cl ₆	
Constanten			Constanten			Con- stanten		Con- stanten		Con- stanten	
Li	(7:1.84)	3.80	Ca	(40:2.5)	16	—	—	—	—	—	—
Na	(23:5.56)	4.13	Sr	(87:5.21)	16.69	—	—	—	—	—	—
K	(39:9.78)	4.00	Ba	(137:7.78)	17.60	—	—	—	—	—	—
Ag	(108:27.28)	3.98	Hg	(200:12.02)	16.63	—	—	Sn	79.19	Fe ₂	155.55
								(118:1.49)		(112:0.72)	
—	—	—	Pb	(207:12.43)	16.65	Bi	38.66	—	—	—	—
						(208:5.38)					
	Mittel	3.98		Mittel	16.71						

Ein Vergleich dieser Constanten lehrt, dass die Procente des verdrängten Chlors in den horizontalen Reihen des Systems mit dem Zunehmen der Valenz der Metalle abnimmt und zwar nicht allmähig, sondern sprunghaft von der einen Gruppe zur anderen. Vergleicht man die Constanten der verschiedenen Gruppen (besonders der drei ersten, in denen mehr Daten vorliegen) unter einander, so ist leicht zu ersehen, dass dieselben sich wie die Quadrate der Valenzen verhalten. Mit anderen Worten: multipliciren wir die Verdrängungsprocente mit den Quadraten der Valenzen und dividiren durch diese Produkte die Atomgewichte der entsprechenden Elemente, so erhalten wir Quotienten, welche für die untersuchten Elemente aller Gruppen einander fast gleich (circa = 4) sind. Dies lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\frac{A}{p E^2} = \text{constant},$$

in der A das Atomgewicht, p die Verdrängungsprocente und E die Valenz ist. —

Eine andere Abhandlung desselben Autors bespricht „die Grenzen und Geschwindigkeiten chemischer Reactionen.“ Aus den Ergebnissen der von ihm ausgeführten Versuche über Verdrängungen in Abwesenheit von Wasser, zieht der Autor den allgemeinen Schluss, dass die

Reactionen bis zu einer gewissen Grenze verlaufen, mögen sie von Wärmeentbindung, welche z. B. bei der Einwirkung des Chlors auf Brommetalle (diese Berichte XII, 695), statt hat, oder von Wärmeabsorption [Einwirkung des Broms auf Metallchloride (siehe oben), des Sauerstoffs oder Wasserstoffs auf Haloidsalze (diese Berichte XII, 695 und 2170)], begleitet werden. Dabei hängt die Grenze von dem Atomgewichte, von der Masse der einwirkenden Körper und von der Temperatur ab.

Zahlreiche Versuche und Beobachtungen verschiedener anderer Beobachter liefern nur den Beweis, dass auch in Lösungen solche Reactionen, wenn die Körper in äquivalenten Mengen genommen werden, nicht erschöpft werden, sondern den bis zu einer gewissen Grenze, welche ebenso wie dort von der Masse und der Temperatur beeinflusst wird, verlaufen. Das Niederschlagen der einen von den reagirenden Verbindungen aus der Lösung entfernt die letztere nicht vollkommen aus dem Bereiche der Einwirkung, weshalb die Reactionen auch unter diesen Bedingungen, besonders im ersten Momente, selbstverständlich wenn die reagirenden Verbindungen in äquivalenten Mengen genommen, nicht erschöpft werden. Dies geht aus den Versuchen von Rose, Malagutti, Stas und anderen hervor. Zur Erreichung der Vollständigkeit einer Fällung ist ein gewisser Ueberschuss des Fällungsmittels nothwendig. Deshalb wird die Entstehung und vollkommene Ausscheidung einer Verbindung aus der Lösung nicht von der molekularen Anziehung oder Unlöslichkeit, wie dies Berthollet und andere annahmen, sondern von dem Massenverhältnisse bedingt.

Die thermochemischen Untersuchungen von Thomsen liefern gleichfalls Beweise dafür, dass die Vertheilung der Basen zwischen den Säuren von dem Zeichen der Wärmetönung unabhängig ist. Berthelot's Erwiderungen bezüglich der Vertheilung und seine Interpretation der erwähnten Experimente Thomsen's beruht auf der Methode zweier Lösungsmittel und darf nicht als eine entscheidende angesehen werden. Vermittelst dieser Methode kann nicht bewiesen werden, dass die Vertheilung der Base zwischen den Säuren nicht statt hat, wenn die Körper in äquivalenten Mengen reagiren, da beim Schütteln (während 1—2 Stunden) der Lösung mit Aether, der letztere die eine von den Säuren (z. B. Essigsäure circa $\frac{1}{3}$ der gesammten Menge) aus der Lösung entfernt und dadurch ihre vollkommene Verdrängung bedingt.

An und für sich ist die calorimetrische Untersuchungsmethode der Vertheilung in verdünnten Lösungen nicht empfindlich genug und es erscheint zweifelhaft, ob dieselbe bei Verbindungen von schwacher chemischer Energie anwendbar ist. So kann z. B. vermittelst des Thermometers die Zersetzung der Eisenoxydsalze durch Wasser nicht gezeigt werden. Aus diesem Grunde erscheint die Möglichkeit, mit

Hülfe des Calorimeters die Vollständigkeit der Verdrängung von Verbindungen, wie Ammoniak, Kohlensäure und dergl., nachzuweisen höchst problematisch, während die Absorptionscoefficienten dieser Gase in Salzlösungen auf das Statthaben einer Vertheilung hinweisen.

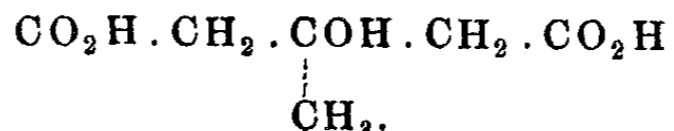
Da die gegenseitige Einwirkung der Körper bis zu einer gewissen Grenze, welche durch das Statthaben in entgegengesetzter Richtung verlaufender Reactionen bedingt wird, vor sich geht, so müssen die Entstehungsgeschwindigkeiten der Moleküle der Verbindungen (die Geschwindigkeiten der Reactionen) nach und nach mit dem Näher-treten der Grenze abnehmen und durch Curven, ähnlich denjenigen, welche die Esterbildungsgeschwindigkeiten versinnlichen, sich ausdrücken lassen. Diese Schlussfolgerung findet in den hierher gehörenden Experimenten von Malagutti, Gulberg, Waage, Harcourt, Ditte und anderen Forschern eine Bestätigung. Das Calorimeter misst deshalb nicht die Bildungswärme des Moleküls, sondern die Bildungswärme der Grenze bis zur Krümmung der Curve, d. h. die Geschwindigkeit der Reaction im ersten Momente. Aus diesem Grunde stimmen die sogenannten thermochemischen Aequivalente mit der Reactionsrichtung zuweilen überein; sie können aber nicht als Maass der Verwandtschaft zwischen den Körpern dienen und liefern keine Mittel, viele in entgegengesetzter Richtung und unter Wärmeabsorption verlaufende Reactionen vorausszusehen und zu erklären. Ebenso bleibt der Einfluss der Massen unerklärt. Von dieser Betrachtung der thermochemischen Aequivalente ausgehend, interpretirt der Autor die Widersprüche, in welche die Voraussagungen der Thermochemie mit den Experimenten gerathen und besonders diejenigen, welche mit Körpern in Abwesenheit von Wasser und in vergleichbaren Zuständen ausgeführt werden, d. h. unter Bedingungen, unter deren Statthaben die Reactionen, nach Berthelot, nach der Richtung verlaufen müssen, in welcher Verbindungen, bei deren Bildung am meisten Wärme frei wird, entstehen.

Zum Schlusse spricht der Autor die Ansicht aus, dass die gegenseitige Einwirkung der Körper vom Atomgewichte (mit dessen Grösse die Energie der Bewegung im Zusammenhange steht) und den Massen (der Anzahl Stösse in der Zeiteinheit) abhängig ist. Deshalb müssen die Reactionen unabhängig von den Zeichen der Wärmetönung vorsichgehen und nur die Geschwindigkeit wird eine verschiedene sein. Zwischen Körpern, welche in äquivalenten Mengen genommen werden, verläuft die Reaction bis zu einer gewissen Grenze, welche durch das Auftreten eines beweglichen Gleichgewichtszustands zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen bedingt wird. Das Erwärmen beschleunigt die Bewegung der Moleküle und Atome und bedingt dadurch eine schnellere Erreichung der Grenze. Der Anfang einer

jeden Reaction hängt von dem Verhältniss der Massen der einwirkenden Körper zu den Geschwindigkeiten der molekularen Bewegungen derselben ab. Hierdurch findet die Nothwendigkeit eines vorläufigen Erwärmens, möge die Reaction unter Wärmeentbindung oder Wärmeabsorption verlaufen, eine Erklärung. —

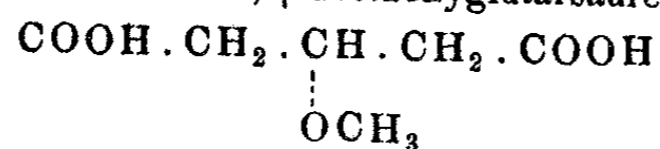
Hr. W. Sorokin macht folgende zwei Mittheilungen. Die eine bespricht „die Structur des Diallyls“ und enthält eine ausführliche Beschreibung der Versuche, über deren Resultate schon berichtet wurde (diese Berichte XII, 2096). Die Entstehung von Bernsteinsäure als Hauptprodukt, bei der Oxydation des Diallyls mit Kaliumpermanganat veranlasst den Autor, die Structur des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs durch die Formel $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{H}_2) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ auszudrücken.

In der zweiten Abhandlung beschreibt Hr. Sorokin „die Entstehung von β -Methoxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol“. Die erwähnte Säure entsteht bei der Oxydation des Alkohols mit Kaliumpermanganat. Sie hat die Consistenz eines Syrups, zersetzt Carbonate schon in der Kälte und liefert Salze, von denen nur das Silber- und Kupfersalz krystallinisch sind. Die Salze des Kaliums, Calciums, Bariums, Zinks und das Bleisalz scheiden sich aus den Lösungen in syrupartiger Form aus und liefern beim Erstarren amorphe Massen. Das Silbersalz hat eine undeutlich krystallinische Structur und schwärzt sich schnell unter dem Einflusse des Lichts. Die Kupferverbindung $(\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Cu})_2 + \text{CuH}_2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ krystallisirt in kleinen, plattenartigen Krystallen. Die Entstehungsweise der in Rede stehenden Säure führt zu der Formel:



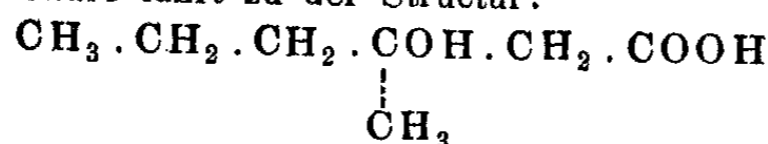
Hr. Rjabinin hat den „Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols“ durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Diallylcarbinols dargestellt. Die beiden Aether sind ziemlich bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten. Der Methyläther siedet unter 763.3 mm Druck (reducirt auf 0°) bei 135° bis 136° und hat das spec. Gewicht bei $0^\circ = 0.8258$, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.8096 und den Ausdehnungscoefficienten für 1° zwischen 0° und $20^\circ = 0.0010$. Der Siedepunkt der Aethylverbindung liegt zwischen 143 und 144° (759 mm bei 0°); sein spec. Gewicht ist bei $0^\circ = 0.8218$ und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) $= 0.8023$; der Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 20° ist $= 0.00121$. Beide Aether liefern unter dem Einflusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure fast ausschliesslich Kohlensäure; bei der

Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aber aus dem Methyläther, neben Kohlen- und Oxalsäure, β -Methoxyglutarsäure,



Die neue Säure ist ein dickflüssiger Syrup, welcher nach langem Stehen unter dem Exsiccator nur theilweise zu Krystallen erstarrte. Das Calciumsalz scheidet sich in der Form eines dickflüssigen Syrups, der sich mit einer krystallinischen Kruste überzieht, aus. Die Bariumverbindung krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten, das Silbersalz in dünnen, kurzen Prismen. Die Oxydation des Methyläthers verläuft demnach in der Weise, dass sein Molekül an den Stellen der doppelten Bindung eine Zersplitterung erleidet, während der mit dem Methoxyl verbundene Kohlenstoff der Oxydation entgeht. —

Das von Hrn. Semljanizin dargestellte „Allylmethylpropylcarbinol“ (aus Jodallyl, Zink und Methylpropylketon) ist eine ziemlich bewegliche, farblose, angenehm, etwas campherartig riechende Flüssigkeit. Es ist optisch inactiv, verbindet sich energisch mit Brom, siedet (742.8 mm bei 0°) bei 159—160°, ist in Wasser unlöslich und specifisch leichter als dasselbe. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0.8486; bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0.8345. Der Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 20° = 0.00084. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert der Alkohol fast ausschliesslich Kohlensäure, während unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus ihm eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ entsteht. Die letztere Säure bleibt selbst nach langem Aufbewahren unter dem Exsiccator syrupartig. Das Silbersalz scheidet sich in kurzen, prismatischen, sternartig gruppirten Krystallen an. Das Calciumsalz und ebenso das Bariumsalz scheiden sich aus der wässerigen Lösung in der Form eines dickflüssigen Syrups, der später sich mit einer ziemlich dicken, krystallinischen Haut überzieht, aus. Der Ursprung der Säure führt zu der Structur:



sie ist also β -Methylpropyläthylenmilchsäure. —

Hr. Schirokoff berichtet „über β -Dipropyl- und β -Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit Kaliumpermanganat“. Die erste Säure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, entsteht unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus Allyldipropylcarbinol. Sie ist in Wasser schwerlöslich, syrupartig, und liefert ein krystallinisches Silbersalz (vierseitige Prismen).

Die zweite Säure, $[(C_2H_5)_2 \cdot COH \cdot CH_2 \cdot COOH]$, wurde bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols mit demselben Oxydationsmittel gewonnen. Dieselbe scheidet sich aus Wasser in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln an und schmilzt zwischen 71 und 73° . Das Silbersalz scheidet sich in der Form eines flockigen, aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Niederschlags aus. Das Kalksalz ist nicht krystallinisch. Bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols mit Kaliumpermanganat entstehen dieselben Produkte, wie unter dem Einflusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Die Ausbeute an Oxyvaleriansäure ist hier jedoch grösser, als dort, macht nämlich circa 42 pCt. der theoretischen Menge aus, während Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur gegen 25 pCt. liefern. Die aus Diallylcarbinol neben Oxalsäure dargestellte, nichtflüchtige Säure ist noch nicht genau untersucht worden. —

Hr. M. Kapusstin beschreibt „eine Methode, den Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen“. Dieselbe beruht darauf, dass man Natronhydrat in Alkohol (90 pCt.) löst, die Lösung mit Luft schüttelt und hernach soviel Wasser hinzusetzt, als zur Auflösung des Carbonats erforderlich erscheint. Nach seinen Untersuchungen ergibt sich, dass wenn man zur Auflösung des Carbonats n ccm Wasser (von gewöhnlicher Temperatur) verwendet hat, sich die Anzahl der Cubikcentimeter Kohlensäure (x) bei 760 mm und 0° aus der Gleichung berechnen lässt:

$$x = \frac{n - 6.5}{0.55}.$$

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Um den Kohlensäuregehalt der in einer Flasche von 5 Liter enthaltenen Luft zu bestimmen, giebt man in die Flasche 75 ccm weingeistige Natronlauge (1 Liter der Lösung enthält 0.5 g NaHO), schüttelt alsdann eine halbe Stunde lang, giesst die Flüssigkeit aus, nimmt von derselben unter Umrühren 25 ccm, setzt zu derselben aus einer Bürette nach und nach Wasser bis zum Verschwinden der Trübung hinzu und multiplicirt das nach der Formel berechnete Resultat mit 3 . Diese Methode empfiehlt der Autor für sanitäre Zwecke, für welche die Zahl der Bestimmungen viel wichtiger als eine besonders grosse Genauigkeit der Methode ist. —

Hr. Latschinoff theilt für Hrn. Kutscheroff mit, dass bei der Oxydation der Cholsäure nach Tappeiner's Vorschrift die Bildung fester, fetter Säuren nicht beobachtet wird. (Vergl. auch diese Berichte XII, 2325.)

Diese Gelegenheit benutzend, erlaubt sich ihr Correspondent auf das folgende Missverständniss hinzuweisen. Auf S. 1261 des XI. Jahrgangs dieser Berichte ist zu lesen: „...In der ersten Sitzung... wurden folgende Vorträge gehalten. Von Hrn. Mendelejeff „über eine neue, nach seinen Anweisungen construirte Waage“, „über die

Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche“ von Hrn. Wocikoff und von Hrn. Potilitzin „über Reactionen, welche unter dem Einflusse der dunklen Entladung vor sich gehen“ Ihr Correspondent beschränkt sich nun auf einen kurzen Bericht der interessanten Mittheilung des Letzteren“. Es ist wohl unmöglich, die angeführten Zeilen anders zu verstehen, als in dem Sinne, dass die letztere Mittheilung von Hrn. Potilitzin allein gemacht worden ist. Das im Jahresbericht für 1878 erschienene Referat dieser Mittheilung lehrt jedoch das Gegentheil. Es steht nämlich dort (S. 19): „Wocikoff und Potilitzin besprachen „die Reactionen, welche etc.“ und auf S. 20: . . . „So hat der Autor (der Vortragende Mendelejeff oder die Obigen?)“

602. A. Kopp, aus Paris, den 10. December 1879.

Bulletin de la société chimique No. 4 u. 5.

(5. September 1879.)

Ueber die doppelte chemische Wirkung einbasischer organischer Säuren, als Alkohole und Aldehyde, von Hrn. Loir. Das wichtigste Kennzeichen der Aldehyde besteht in der Eigenschaft dieser Körper, bei der Einwirkung von Wasserstoff in Alkohole überzugehen, welche Eigenschaft aber auch die einbasischen Säuren besitzen. So hat z. B. Hr. Berthelot gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure aus Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure sich Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylwasserstoff bildet, Kohlenwasserstoffe, aus welchen sich die entsprechenden Alkohole ableiten. Hr. Hermann erhielt beim Behandeln von feuchter Benzoëssäure mit Natriumamalgam in Gegenwart von Salzsäure Benzylalkohol.

Hr. Loir zeigt nun, dass diese Säuren auch noch eine andere Eigenschaft der Aldehyde besitzen, sich nämlich mit saurem, schwefligsauren Natrium zu vereinigen. Wird eine wässrige Lösung von Buttersäure mit einer solchen von saurem, schwefligsauren Natrium von 42° Bé. bei 0° gemischt, so erhält man schöne, lange, durchsichtige Nadeln, welche sich bei 20° zersetzen, wobei Schwefligsäure entweicht und Buttersäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Valeriansäure und Essigsäureanhydrid geben unter denselben Bedingungen ähnliche Krystalle. Essigsäureanhydrid giebt mit Ammoniak auch eine krystallinische, in Aether unlösliche Verbindung. Wird das Anhydrid auf — 20° abgekühlt und mit einer gesättigten, ätherischen Ammoniaklösung von derselben Temperatur versetzt, so erhält man gleichfalls Krystalle, von denen die ätherische Mutterlauge abgegossen wird, und

welche man mit auf -20° abgekühltem Aether wäscht, in welchem sie sich nicht auflösen. Von Wasser werden sie dagegen leicht aufgenommen, und reagirt die Lösung stark sauer.

Essigsäureanhydrid hat eine ziemlich grosse Affinität zum Sauerstoff, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur schon Chamäleonlösung und, wenn es frei von Chloressigsäure ist, Silbernitrat.

Hr. Loir bezeichnet mit dem Namen Acetbenzoësäureanhydrid den Körper, welcher nach Gerhardt bei der Einwirkung von Chlor-essigsäure auf trockenes benzoësäures Natrium erhalten wird. Wird dieser Körper bei 130° mit Chlor behandelt, so destillirt Acetylchlorid über und es entsteht der Benzoësäureäther der Essigsäure, $C_2H_2O_2$ ($C_7H_6O_2$). Wird dagegen trockenes essigsäures Natrium mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man Benzoëssigsäureanhydrid von der Zusammensetzung, $C_7H_4O_2$ ($C_2H_4O_2$). Wird dieser Körper mit Chlor behandelt, so geht bei 130° nichts über, während bei 160° Benzoylchlorid abdestillirt. Diese beiden zusammengesetzten Anhydride geben beim Behandeln mit schwefligsaurem Natrium bei 0° lange, in Aether unlösliche Nadeln.

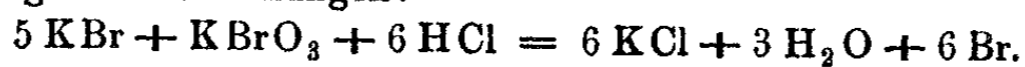
Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf das gechlorte Diphenylguanidin von Hrn. Losanitsch. Dieser Chemiker hat schon früher mitgetheilt, dass Diphenylthiocarbamid und Diphenylguanidin bei der Behandlung mit Salpetersäure in Tetranitrodiphenylharnstoff umgewandelt werden (diese Berichte X, 690). Er hat nun auch die Einwirkung dieser Säure auf die betreffenden Chlorderivate untersucht. Das Dichlordiphenylthiocarbamid wurde durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Schwefelkohlenstoff erhalten und löste sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen in Salpetersäure auf. Es scheidet sich hierbei jedoch nur eine kleine Menge gelber Krystalle ab, während der grösste Theil des Thioharnstoffs sich weiter zersetzt, und sich wahrscheinlich Nitroderivate des Chlorphenols bilden. Die gelben Krystalle bestehen aus dem Dichlordinitrodiphenylthiocarbamid.

Das Dichlordiphenylguanidin wurde durch Erhitzen des Dichlordiphenylthiocarbamids mit Bleioxyd und Ammoniak in alkoholischer Lösung erhalten. Es löst sich in kalter Salpetersäure zu gelben Lamellen von Dichlordinitrodiphenylthiocarbamid auf, welches, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, bei 208 bis 210° schmilzt und sich in Kalilauge mit rother Farbe löst.

Bulletin de la société chimique No. 6 u. 7.
(5. October 1879.)

Hr. Allary beschreibt ein verbessertes Verfahren, Jod volumetrisch mittelst nicht der Zersetzung unterworfenen Normal-

lösungen zu bestimmen. Die Methode der HHrn. Pellieux und Allary gründet sich auf das schon öfter benutzte Princip, Jod durch Brom zu zersetzen, jedoch benutzen die genannten Autoren statt einer Bromlösung eine Normallösung von Kaliumbromid und bromsaurem Kalium. Die Reaction verläuft alsdann in Gegenwart von Salzsäure nach folgenden Gleichungen:



Das Titriren wird mit Hülfe von Stärkelösung ausgeführt. Die Normallösung wird dargestellt, indem man in einem Liter Wasser 2g eines Salzgemisches löst, welches durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Aetznatron mit einem Ueberschuss von Brom und Glühen des zur Trockene eingedampften Rückstandes erhalten wird. Man gebraucht ferner noch eine Lösung von 1.308 g reinem Kaliumjodid im Liter Wasser. 10ccm dieser letzteren Lösung werden mit Stärkelösung und Salzsäure und hierauf mit der Bromsäurelösung versetzt, worauf die Flüssigkeit zuerst blau und dann langsam entfärbt wird.

Bulletin de la société chimique No. 8 u. 9.

(5. November 1879.)

Hr. Bourgoïn macht einige Bemerkungen zu einer Abhandlung von Hrn. Ost über die Löslichkeit von Benzoësäure und Salicylsäure (Journ. pract. Chim. (2) 17, 228). Hr. Ost findet für die erste Säure, dass sie sich in 640 Th. Wasser löst, während die zweite 1050 bis 1100 Th. Wasser gebraucht. Hr. Bourgoïn hatte nun schon früher (Bulletin société chimique 31, 53) gefunden, dass Benzoësäure sich in 568 Th., Salicylsäure sich in 666 Th. Wasser löst. Von 0° bis 35° sind die Löslichkeiten durch zwei sehr einfache Curven (Parabeln) darstellbar:

$$X_t = 0.002 (t^2 + 10t + 750).$$

Bei 0° $X_0 = 0.002 + 750 = 1.50.$

Diese Zahlen stimmen auch mit den in der Praxis gefundenen überein.

Comptes rendus No. 17.

(27. October 1879.)

Ueber die galvanische Oxydation des Goldes von Hrn. Berthelot. Grotthus bemerkte bei seinen Versuchen über die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, dass, wenn ein Golddraht als positive Elektrode in Schwefelsäure eintauchte, derselbe aufgelöst wurde. Hr. Berthelot wiederholte diese Versuche mit dem gleichen Resultat: auf $\frac{1}{10}$ verdünnte Schwefelsäure färbt sich gelb und löst den Golddraht auf. Salpetersäure hat unter denselben Bedingungen die gleiche Wirkung, und zwar scheidet sich in der

Flüssigkeit ein violetter Niederschlag aus, während verdünnte Phosphorsäure oder Kalilauge Gold nicht angreifen. Diese Angreifbarkeit des Goldes durch Säuren soll weder von Ozon noch von Ueberschwefelsäure herrühren.

Zersetzung des Selenwasserstoffs durch Quecksilber von Hrn. Berthelot. Dieser Chemiker hatte bemerkt, dass Selenwasserstoff sich beim jahrelangen Aufbewahren in Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils unter Bildung von Selenquecksilber zersetzt. Jedoch ist diese Zersetzung nie eine vollständige, da sich das Quecksilber mit einer dünnen Haut seiner Selenverbindung überzieht. Dieselbe Reaction geht unter gleichen Bedingungen zwischen Quecksilber und Schwefelwasserstoff nicht vor sich und findet eine Einwirkung dieser beiden Körper erst bei 550° statt. Der Unterschied rührt von der verschiedenen Bildungswärme der beiden Hydracide her:

Schwefelwasserstoff, $H_2 + S$ fest entwickelt = + 2.3 Calorien, während Selenwasserstoff Wärme absorbiert: $H_2 + Se = H_2Se = - 2.7$ Calorien.

Die Zersetzung des letzteren Körpers soll auch leichter sein als die des Schwefelwasserstoffs.

Ueber die Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit den Hydraciden und über ihre Verbindungswärme von Hrn. Ogier. Phosphorwasserstoff hat in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Ammoniak, wie man dies aus seinen Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersehen kann.

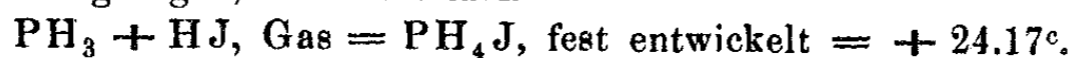
Salzsäure und Phosphorwasserstoff. Beim Comprimiren der beiden zu gleichen Molekülen vermischten Gase wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $PH_3 + HCl$ erhalten. In dem Apparat von Hrn. Cailletet bildeten sich unter einem Druck von 20 Atmosphären bei 14° schöne Krystalle, welche bei 20° schon schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck bilden sich dieselben Krystalle bei $30-35^{\circ}$.

Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff. Man leitet einen Strom von Phosphorwasserstoff in eine kalte, gesättigte Lösung von Bromwasserstoffsäure, filtrirt den Niederschlag ab, presst denselben und sublimirt ihn in geschlossenen Röhren. Die Bildungswärme wurde durch Zersetzen der Verbindung mit Wasser gemessen: $PH_3, HBr + Wasser = PH_3, Gas + HBr$, gelöst, absorbiren = $- 3.03^{\circ}$ für beide Körper im Gaszustande.

Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff. Die Bildungswärme dieses Körpers wurde durch Analyse und Synthese bestimmt

$PH_3, HJ + Wasser = PH_3, Gas + HJ$ gelöst absorbiren = + 4.77°.

Wird von dieser Zahl die Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure in Wasser abgezogen, so erhält man



Ueber eine elektrische Kette mittelst Chlorkalk von Hrn. A. Niaudet. Die positive Elektrode besteht aus einer Zinkplatte, die negative aus Gaskohle, welche mit kleinen Kohlenstücken umgeben ist. Das Zink taucht in eine Kochsalzlösung, die Kohle ist mit Chlorkalk umgeben und steht in einem porösen Thongefässe oder in einer Zelle aus Pergamentpapier. Alle Verbindungen, welche sich bilden können, sind löslich; das Zink wird kaum angegriffen, und der Geruch des Chlorkalks kann nicht belästigen, da das Gefäss mit einem Kork, in dem sich eine Oeffnung zum Wassereingiessen befindet, verschlossen wird.

Comptes rendus No. 18.

(3. November 1879.)

Nach Hrn. Defresne ist die Salzsäure im Magensaft an eine organische Basis gebunden, welche ihre Wirkung mässigt und ihre Eigenschaften verändert. Um die Verdauungsprocesse zu studiren, soll man sich nach Ansicht des Verfassers einer Lösung von salzsaurem Leucin, welches man aus den Labdrüsen gewinnen kann, bedienen. Die saure Reaction des gemischten Magensaftes soll eine halbe Stunde nach dem Essen nicht mehr von der Salzsäure, sondern von der Milchsäure, Weinsäure und Aepfelsäure herrühren. Das beste Erkennungsmittel für diese Umwandlung ist das Pancreatin, welches nach zweistündiger Berührung mit dem Magensaft seine Eigenschaft einbüsst, die Stärke zu verändern, während es vorher sein siebenfaches Gewicht Stärke umzuwandeln vermag. Der Unterschied in der sauren Reaction des reinen und des gemischten Magensaftes ist sehr gross und giebt sich durch die künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Nahrungsmittel zu erkennen.

Wird Albumin zuerst mit Salzsäure gewaschen, so kann nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit Pancreatin 5 g Albumin in Pepton überführen, während 38 g direct in Wasser gebrachtes Albumin durch Pancreatin peptonisirt werden. 1 g Pancreatin vermag zugleich 38 g Albumin, 7.5 g Stärke und 11 g Fett zu verdauen.

Hr. Jolly referirt über die verschiedenen Verbindungen, welche die Phosphorsäure in dem Organismus eingeht. Der Leib des Kalbes enthält sehr viel phosphorhaltige Verbindungen, der des Ochsen weniger; beim letzteren ist es das Rückenmark, welches am meisten Phosphor enthält. Nach den Alkaliphosphaten ist das phosphorsaure Eisenoxyd in grössester Menge vertreten.

Comptes rendus No. 19.

(10. November 1879.)

Hr. Varenne erklärt die sonderbare Eigenschaft des Eisens passiv zu sein. Wird Eisen mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, so findet eine heftige Einwirkung statt, während rauchende Salpetersäure dasselbe nicht angreift, sondern ihm nur die sonderbare Eigenschaft ertheilt, nicht mehr durch die verdünnte Säure verändert zu werden. Nach Hrn. Varenne wird das Eisen in rauchender Salpetersäure von einer Schicht Stickoxyd umgeben, und soll es diese Schicht sein, welche die Säure von dem Eisen abhält. Diese Passivität des Eisens wird aber durch Rütteln des Gefäßes oder Durchleiten eines langsamen Gasstromes durch die Flüssigkeit aufgehoben. Im luftverdünnten Raume entwickelt sich Stickoxyd und wird das Eisen sofort durch die Säure angegriffen.

Comptes rendus No. 20.

(17. November 1879.)

Ueber das Chlorophyll von Hrn. Gautier. In Bezug auf die Abhandlung des Hrn. Hoppe-Seyler in diesen Berichten (XII, 1555) über die krystallisirte, grüne Substanz, welche derselbe durch Aether aus dem Gras ausgezogen hatte, erinnert Hr. Gautier daran, dass er im Bulletin de la société chimique (28, 147) schon über krystallisirtes Chlorophyll berichtet hat, und dass auf der Pariser Weltausstellung von 1878 im Schrank von Hrn. Würtz bereits eine Probe von diesen Krystallen zu sehen war. Die Darstellungsmethode war folgende: Grüne Blätter von Spinat wurden zerstampft, der erhaltene Brei mit Soda abgestumpft, und das Gemenge in 55 procentigem Alkohol zertheilt und abgepresst. Der Rückstand wurde darauf mit Alkohol von 83 pCt. ausgezogen, wobei sich das Chlorophyll, sowie Fett und Wachs lösen, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Knochenkohle behandelt. Nach einigen Tagen hat die Kohle das Chlorophyll aufgenommen, worauf dieselbe dann abfiltrirt und mit Alkohol von 65 pCt. ausgezogen wird. Der Alkohol enthält einen gelben, krystallisirbaren Körper, während eine darauffolgende Behandlung mit Aether oder Ligroin die grüne Substanz aufnimmt. Beim Verdunsten unter Luftabschluss krystallisirt dann das Chlorophyll heraus. Es bildet kleine Krystalle von weicher Consistenz, welche beim Aufbewahren am Licht gelb werden. Nach Hrn. Gautier steht das Chlorophyll in seinen Eigenschaften dem Billirubin sehr nahe, es löst sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, scheidet sich aus diesen Lösungen entweder krystallisirt oder amorph aus und wird ihnen durch Thierkohle entzogen. Es spielt die Rolle einer schwachen Säure, giebt lösliche Salze, welche durch Alkalien zersetzt werden

und verbindet sich mit nascirendem Wasserstoff. Seine Zusammensetzung war:

C = 73.97, H = 9.8, N = 4.15, O = 10.33, Phosphate, Asche = 1.75.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denjenigen von Hrn. Hoppe-Seyler überein. Uebrigens hat derselbe das Chlorophyll der Monocotyledonen untersucht, während Hr. Gautier das der Dicotyledonen unter Händen hatte, und sollen nach letzterem Chemiker die beiden Körper weder ganz genau dieselbe Zusammensetzung noch dieselben Eigenschaften besitzen.

603. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen der Chemie (Bd. 198) hat Hr. C. Schorlemmer „über die normalen Paraffine“ (S. 139) zur Entscheidung der Frage, ob beim Chloriren der normalen Paraffine ausser den Chloriden $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ und $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, aus denen durch Abspaltung von Salzsäure solche Olefine entstehen, welche sich in der Kälte nicht mit Salzsäure verbinden, noch andere Chloride, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ u. s. w. entstehen, deren Olefine sich mit Salzsäure schon in der Kälte vereinigen, aus Mannit normales Hexan dargestellt, dasselbe chlorirt und das bei $121-134^\circ$ siedende Gemisch der Monochloride mit weingeistiger Kalilauge in Hexylen verwandelt. Als das Hexylengemisch mehrere Wochen mit rauchender Salzsäure im Dunkeln stehen gelassen wurde, hatte es sich eigenthümlicher Weise vollständig in ein constant bei $124-125^\circ$ siedendes Chlorid umgewandelt, welches jedoch gleichwohl aus mehreren Isomeren bestehen musste, da das daraus mittelst Bleiacetat und Eisessig dargestellte Acetat zwischen $120-140^\circ$ siedete. Hr. Schorlemmer hebt den Unterschied zwischen dem aus Mannit erhältlichen Hexylen, welches sich so leicht mit Salzsäure verbindet, und dem aus Steinöl darstellbaren Hexylen, welches nur unter Druck mit Salzsäure sich zu vereinigen vermag, hervor, und macht ferner darauf aufmerksam, dass die normalen Paraffine des Steinöls ein höheres specifisches Gewicht besitzen, als die aus anderen Quellen stammenden, dass jedoch bei der theilweisen Oxydation der ersteren mit Salpetersäure das specifische Gewicht des nicht angegriffenen Theils sich vermindert und schliesslich constant und gleich dem der letzteren wird, und gelangt zu dem Schluss, dass die natürlich vorkommenden Paraffine wahrscheinlich ein unentwirrbares Gemisch von isomeren und homologen Kohlenwasserstoffen darbieten.

Die HH. R. S. Dale und C. Schorlemmer „über Suberinsäure und Azelaänsäure“ (S. 144) haben diese beiden Säuren einer noch-

maligen Untersuchung unterworfen. Sie beschreiben zunächst die Darstellung beider Säuren aus Ricinusöl und aus Kork, welcher bei der Oxydation ebenfalls neben Suberinsäure auch Azelaänsäure liefert. Das durch Destillation der Suberinsäure mit Kalk erhaltene Suberon ist $C_7H_{12}O$ zusammengesetzt und liefert bei der Oxydation zunächst ein stechend riechendes Oel, dann die bei 100° schmelzende Pimelinsäure, deren Silbersalz, $C_7H_{10}Ag_2O_4$, Calciumsalz, $C_7H_{10}O_4Ca$ und Bariumsalz, $C_7H_{10}O_4Ba + H_2O$, dargestellt wurden. Die Verfasser haben auch Azelaänsäure und Sebacinsäure der Destillation mit Kalk unterworfen, um die Homologen des Suberons darzustellen, haben jedoch diese Verbindungen in reinem Zustande nicht darzustellen vermocht und schliessen daraus, dass die Suberinsäure anders constituirt sei als die zwei ihr homologen Säuren.

Die HH. H. Will und A. Laubenheimer „über das Glucosid des weissen Senfsamens“ (S. 150) haben durch Auskochen des entfetteten weissen Senfs mit 85 procentigem Weingeist das in dem Samen enthaltene und Sinalbin genannte Glucosid dargestellt. Die nach halbstündigem Kochen mit dem Weingeist durch heisse Pressung gewonnene Flüssigkeit lässt allmählig das Glucosid in kleinen Nadelbüscheln auskrystallisiren, während in der Mutterlauge sulfocyanures Sinapin bleibt. Das Sinalbin wird nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff in wenig warmem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch starken Weingeist gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Es hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, ist leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, in ca. 3.3 Theilen kochendem 85 procentigem Weingeist, fast nicht in absolutem Weingeist und ebenfalls nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Es schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung übelriechender Dämpfe. Durch die geringste Spur eines Alkalis, schon durch Brunnenwasser, wird es wie die Sinapinverbindungen intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt. Es reducirt alkalische Kupferlösung und liefert beim Kochen mit Natronlauge Natriumsulfat und Sulfocyanatrium, indem die eine Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure, die andere als Sulfocyanäure abgespalten wird.

Das Sinalbin ist analog zusammengesetzt dem myronsauren Kalium:

Bestandtheile des myronsauren Kaliums:	Bestandtheile des Sinalbins:
Zucker $C_6H_{12}O_6$,	Zucker $C_6H_{12}O_6$,
Allylsenföhl $C_3H_5.NCS$,	Sinalbinsenföhl $C_7H_7O.NCS$,
saures schwefelsaures Kalium	saures schwefelsaures Sinapin
$KHSO_4$.	$C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4$.

Das Sinalbin liefert nämlich mit Silbernitrat einen allmählig sich ausscheidenden und im Ueberschuss des Lösungsmittels löslichen

Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung, einem Gemisch von Sinapinsilber und der Silberverbindung des Sinalbinsenföls, und bei der Zerlegung dieses Niederschlags durch Schwefelwasserstoff scheidet sich neben Schwefelsilber Schwefel aus, während im Filtrat die Verbindung $C_7 H_7 O . CN$, und saures schwefelsaures Sinapin sich befinden. Das saure schwefelsaure Sinapin, $C_{16} H_{23} NO_5 . H_2 SO_4 + 2 H_2 O$, bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln. Die Verbindung $C_7 H_7 O . CN$, durch Ausschütteln mit Aether vom Sinapinsalz getrennt, krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen des monosymmetrischen Systems, die bei 60° schmelzen, leicht in Weingeist und Aether und in der Wärme auch in Wasser und Benzol löslich sind. Sie ist wie ein Phenol in Alkalien löslich, giebt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und geht beim Kochen mit Kalilauge in die Säure $C_7 H_7 O . CO_2 H$ über. Diese Säure bildet lange, glänzende, bei 144.5° schmelzende Prismen, ist schwer in kaltem Wasser löslich, wird durch Eisenchlorid zuerst gelblich, dann braun, dann schwarz gefärbt, giebt ein Calciumsalz mit $4 H_2 O$ in langen, abgeplatteten Prismen, ein Bariumsalz mit $1 H_2 O$ in grossen, luftbeständigen Prismen und ein wasserfreies, sehr schwer lösliches Silbersalz. Bei der Destillation mit Kalk liefert die Säure ein nach Kresol riechendes Oel, welches beim Schmelzen mit Kaliumhydrat eine durch Eisenchlorid violett sich färbende Säure, also wahrscheinlich Salicylsäure liefert. Die Verfasser halten deshalb die Säure für Orthooxyphenylessigsäure, $C_6 H_4 (OH) . CH_2 . CO_2 H$.

In der Mutterlauge des durch Fällen mit Silbernitrat aus der Sinalbinlösung erhaltenen Niederschlags befindet sich noch Sinapin gelöst, denn durch Sublimatlösung erhält man daraus das aus kochendem Wasser umzukrystallisirende Quecksilberdoppelsalz, $C_{16} H_{23} NO_5 . HCl . HgCl_2$ als Niederschlag, während das Filtrat von diesem Niederschlag Zucker enthält.

In der wässrigen Sinalbinlösung erzeugt Quecksilberchlorid nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, ein Gemenge zweier Quecksilberdoppelsalze, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von einander getrennt werden können. Die eine, etwas leichter lösliche Verbindung ist das oben erwähnte Doppelsalz, $C_{16} H_{23} NO_5 . HCl . HgCl_2$, die andere enthält Sinapinquecksilbersulfat und das Sinalbinsenföls.

Wird eine wässrige Sinalbinlösung mit Myrosin versetzt, so spaltet sich das Sinalbin analog dem myronsauren Kalium und es entsteht ein flockiger Niederschlag, der ausser albuminartigen Körpern das Sinalbinsenföls enthält, welches mit Weingeist dem Niederschlag entzogen werden kann. Die weingeistige Lösung giebt mit Wasser versetzt das Senföls an Aether ab, welches beim Verdunsten des Aethers als gelbliches Oel zurückbleibt, äusserst scharf schmeckt, auf

der Haut Blasen zieht, kaum in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether sich löst, beim Erhitzen sich zersetzt und nach Erwärmen mit Natronlauge oder Ammoniak Rhodanreaction zeigt.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 20) veröffentlichen die HH. E. Schulze und J. Barbieri ihre Untersuchungen „über die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen“ (S. 385) ausführlich. Vergl. Ber. XI, 710, 1233.

Hr. R. Schneider hat gefunden, dass man aus arsenhaltigem Wismuth arsenfreies Bismuthum subnitricum darstellen könne, wenn man das grob gepulverte Metall allmählig in die fünffache Menge auf 75—90° erhitzte Salpetersäure einträgt und durch ununterbrochene äussere Wärmezufuhr die Reaction recht kräftig verlaufen lässt. Es bildet sich nämlich hierbei nur arsensaures Wismuth, welches, wie Hr. Schneider beobachtet hat, in einer concentrirteren Wismuthnitratlösung unlöslich ist und als weisses Pulver sich abscheidet. Man filtrirt die Lösung, nachdem das Arseniat sich abgesetzt, durch Asbest, verdampft zur Krystallisation und verwandelt das so gewonnene neutrale Wismuthnitrat nach der gebräuchlichen Methode in das basische Salz.

Wie aus einem früheren Referate (S. 1470) bekannt ist, hatte Hr. Nencki die Versuche von Gunning, welche die Unwirksamkeit von Fäulnisserregern in fäulnissfähigen Stoffen bei völligem Sauerstoffabschluss beweisen sollten, zu widerlegen gesucht. In einer Erwiderung darauf „über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff“ beharrt Hr. Gunning, gestützt auf neue Versuche, bei seiner früheren Behauptung.

Die HH. M. Nencki und F. Schaffer haben „die chemische Zusammensetzung der Fäulnisbakterien“ (S. 443) untersucht. Sie haben gefunden, dass durch Aufkochen der faulenden Flüssigkeiten mit etwas Salzsäure die Bakterien zu compacten weissen Flocken zusammenfallen und dann sich leicht abfiltriren und auswaschen lassen. Die Bakterien zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an einem eigenthümlichen Eiweisskörper aus. Sie enthalten ca. 84 pCt. Wasser und in der trockenen Substanz 6—7.9 pCt. Fett, 3—5 pCt. Asche und 84—86 pCt. Albuminat, welches seinerseits aus 53—54 pCt. C, 7.7 pCt. H und 14 pCt. N besteht. Die mit Aetherweingeist entfetteten Bakterien lösen sich beim Digeriren auf dem Wasserbade mit 0.5procentiger Kalilauge ohne Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentwicklung zum grössten Theil auf und die Lösung scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure und Versetzen mit concentrirter Kochsalzlösung die Eiweisssubstanz, welche Mykoprotein genannt wird, flockig aus. Das mit Kochsalzlösung gewaschene Mykoprotein enthält 52.3 pCt. C, 7.4 pCt. H und 14.8 pCt. N. Dieselbe Zusammensetzung besitzt die auf gleiche Weise gereinigte Eiweisssubstanz der Bierhefe. Da das

Mykoprotein keinen Schwefel enthält, so berechnen die Verfasser als einfachste Formel für dasselbe $C_{25}H_{42}N_6O_9$. Frisch gefällt ist es in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich, reagiert schwach sauer, löst sich aber nach dem Trocknen bei 110° nicht mehr vollständig. In Neutralsalzlösungen ist es unlöslich. Durch Weingeist wird es nicht gefällt, mit Salpetersäure giebt es nicht die Proteinreaction, dagegen mit alkalischer Kupferlösung die Violettfärbung. Es ist linksdrehend.

Hr. M. Nencki hat die Zusammensetzung des Skatols ermittelt und als C_9H_9N gefunden.

Hr. E. Drechsel „über Harnstoffpalladiumchlorür“ (S. 469) theilt mit, dass Harnstoff leicht mit Palladiumchlorür eine bräunlich gelbe krystallinische Verbindung bildet, $2CH_4N_2O \cdot PdCl_2$, die wenig in Wasser, kaum in Weingeist, nicht in Harnstofflösung sich löst. Man kann diese Verbindung zwar nicht zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, wohl aber des Palladiums aus der Chlorürlösung, benutzen. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich diese Harnstoffverbindung in Palladammoniumchlorür, $PdCl_2, 2NH_3$, und Palladodiammoniumchlorür, $PdCl_2, 4NH_3$, beim Eindampfen mit überschüssigem Palladiumchlorür in Palladodiammoniumchlorür unter Bildung von Biuret, welches, wie Hr. Drechsel durch einen besonderen Versuch festgestellt hat, seine Entstehung der Addition von zunächst entstandener Cyansäure mit Harnstoff verdankt.

Hr. Löw „über die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser“ (S. 476) hat bereits früher (vgl. diese Berichte XII. 1207) einen der Chinasäure ähnlichen Körper im Wiesenheu aufgefunden und denselben als die Muttersubstanz der Hippursäure angesprochen. Es ist Hr. Löw zwar nicht gelungen, diesen Körper in reinem Zustande frei von Peptonen darzustellen, jedoch die wichtigsten Chinasäurereactionen aus demselben zu erhalten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Hr. Tollens den Referenten ersucht hat, zu dem S. 2173 dieser Berichte gebrachten Auszuge zu bemerken, dass Hr. Tollens sich über die Natur des aus Lävulin entstehenden Zuckers nicht näher ausgesprochen hat und dass er nur constatirte, dass das Drehungsvermögen des aus Lävulin entstandenen, nicht weiter gereinigten, linksdrehenden Produkts niedriger ist als die meist für Lävulose angegebenen Zahlen.

604. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Solvay in Brüssel hat Neuerungen in der Fabrication von Ammoniak soda patentirt erhalten. (D. P. No. 8180 v. 5. Juli 1879.) Dieselben beziehen sich zunächst auf die Zersetzung

des Chlorammoniums. Das bisher dazu angewendete Kalkhydrat reagirte wegen seines breiartigen Zustandes nur schwierig. In viel geeigneterer Form, in Stücken und Körnern, erhält man dasselbe, wenn man den Kalk in einer Lösung von Chlorcalcium oder von Chlorammonium löscht. Solvay lässt nun über dies „granulirte Kalkhydrat“ die Salmiaklösung strömen und destillirt das Ammoniak aus der abfließenden Lösung in besonderen Apparaten ab. Ferner wird ein Apparat beschrieben, in dem die Salmiaklösung direct mit Aetzkalk in Berührung kommt. Jene fließt unten in einen mit Aetzkalk angefüllten Cylinder ein. Zufluss der Lösung sowie Erneuerung des Kalkes kann continuirlich geschehen.

Der granulirte Kalk führt Soda mit grosser Leichtigkeit in Aetznatron über, ohne seine körnige Beschaffenheit zu ändern, so dass das Calciumcarbonat bequem ausgewaschen werden kann.

Bei der Reinigung der natürlichen Soole bleibt häufig ein Theil Magnesia in der ammoniakalischen Salzlösung, den Solvay jetzt durch Zusatz von Soda entfernt.

Ferner beschreibt die Patentschrift noch einige Apparate. Bei der Erzeugung der ammoniakalischen Salzlösung wird ein Apparat zur gleichzeitigen Regulirung der Ammoniakaufnahme und zur Klärung der Flüssigkeit angewendet, der aus einem oder zwei Gefässen von solcher Grösse besteht, dass sich in ihnen die Variationen in der Ammoniakzufuhr ausgleichen, und dass gleichzeitig die suspendirten festen Stoffe sich in ihnen niederschlagen und alsdann entfernt werden können, ohne die darüber stehende Flüssigkeit in Bewegung zu bringen.

Ein Apparat zur Umwandlung des Bicarbonats in Soda besteht aus einem zu erwärmenden horizontalen Cylinder mit seitlich einmündenden Füllröhren und einer Welle mit beweglichen Schabern, welche die Masse von den Wandungen abkratzen und gleichzeitig vorwärts transportiren.

Die bei der Fabrikation resultirende Chlorcalciumlösung wird in einem Röhrendampfkessel eingedampft und zuletzt in einer Pfanne concentrirt, in welcher eine mit Schaufeln besetzte Welle rotirt, so dass das auskrystallisirende Kochsalz wiedergewonnen werden kann.

Endlich werden Apparate beschrieben, in denen das wiedergewonnene Kochsalz, das Natriumbicarbonat, der Kalkschlamm in systematischer Weise ausgewaschen werden, indem die Stoffe dem Wasserstrom entgegen geführt werden.

Chemische Fabrik Rheinau in Mannheim. Verfahren zur Befreiung der nach dem Le-Blanc-Process erhaltenen rohen Soda- und Potaschelaugen von Schwefelmetallen. (D. P. 8409 v. 22. Juli 1879.) Man setzt für jedes Liter Rohlauge ungefähr 1 g Manganchlorür oder die entsprechende Menge eines andern Mangan-

salzes in Lösung zu. Alsdann wird ein kräftiger Luftstrom durch die auf 50° bis 60° erwärmte Masse geblasen. Das gefällte Manganoxydul verwandelt sich dabei in eine höhere Oxydationsstufe, welche aber im Entstehungsmomente ihren Sauerstoff an die Schwefelmetalle der Lauge abgibt. So lange diese noch vorhanden sind, behält der Manganniederschlag seine weisse Farbe, die nach jener Verschwinden in braun und schwarz übergeht. Man giesst die Lauge dann ab und lässt auf den zurückbleibenden Manganschamm eine neue Menge Lauge einwirken. Kleine Mengen Manganoxydul bilden den wochenlang wirksamen Sauerstoffträger.

H. J. E. Hennebutte in Anglet und Ch. J. J. R. de Jeannel Mesnard, Vicomte de Vauréal in Biarritz. „Verfahren zur Verarbeitung ammoniakalischer Flüssigkeiten auf Ammoniaksalze.“ (D. P. No. 8171 v. 4. Mai 1879.) Die Ammoniakwasser werden in einem hölzernen Gefäss gesammelt. Soll Ammoniumsulfat erzeugt werden, so wird denselben Alaun oder Aluminiumsulfat zugesetzt; soll Salmiak gewonnen werden, so giebt man ein Doppelchlorür von Eisen und Calcium hinzu. Im ersten Falle wird unter Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffentwicklung Ammoniumsulfat gebildet, während das sich ausscheidende Thonerdehydrat alle theerigen Stoffe mit sich reisst. Das Doppelchlorid stellt man dar, indem man Salzsäure auf Eisenerz wirken lässt und die überschüssige Säure durch kohlen-sauren Kalk sättigt. Bei der Anwendung desselben wird kohlen-saurer Kalk, Schwefeleisen und Eisenhydroxyd gefällt. Die über den Niederschlägen befindliche, klare Flüssigkeit wird nun durch einen im ersten Drittel der Höhe befindlichen Hahn aus dem Holzgefässe abgelassen, direct in das aus Eisenblech hergestellte Abdampfgefäss, welches in dem Hauptrauchkanal der Fabrik durch abgängige Wärme oder von einer besonderen Feuerung erwärmt wird. Damit beim Eindampfen der Salmiaklösung das Eisen nicht angegriffen werde, setzen die Erfinder eine kleine Menge eines Doppelchlorürs von Ammonium und Blei hinzu. Es setzt sich dann auf den Kesselwandungen eine dünne Schicht metallischen Bleis ab.

James Pellat Rickman in London. Apparat zur Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. (D. P. No. 8238, v. 19. December 1878.) In einem Ofen befinden sich zwei Reihen von Retorten aus feuerfestem Material in geneigter Lage. Dieselben werden durch eine am oberen Ende befindliche, verschliessbare Oeffnung mit oxydirbaren Stoffen, vorzugsweise Coks oder Kohlen, angefüllt, die zweckmässig mit alkalischen Stoffen vermengt werden. Nachdem die Retorten bis auf 550° C. erwärmt sind, wird eine Mischung von Dampf und Luft durch den unten in der Retorte befindlichen Rost eingeführt, was vermittelst eines injectorartigen Rohres geschieht. Dann werden die Ventile eines die oberen Enden der Re-

torte verbindenden Rohres geöffnet, in welches nun Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Dampf strömen, welche Stoffe in einer geeigneten Condensationsvorrichtung verdichtet werden. Auf 5 Volumina Luft sollen 12 Volumina Dampf eintreten.

Thomas Griffiths in Birkenhead und John Cawley in Deptford. Neuerungen in der Herstellung von Schwefelzink. (D. P. 8138 v. 29. März 1879.) Die Erf. verwenden metallisches Zink oder eine Mischung von Zinkoxyd und Reductionsmitteln und destilliren das Zink in einer Kammer, deren Temperatur über dem Siedepunkt des Schwefels liegt. Hier trifft Zinkdampf mit Schwefeldampf im Ueberschuss zusammen. In einem neben der Kammer befindlichen Condensator werden die nach der Bildung des Schwefelzinks übrig bleibenden Dämpfe verdichtet.

Sudheim und Koppen in Cassel. Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern unter Anwendung von Nitrocellulose und von Schwefel in Verbindung mit Naphtalin, Colophonium etc. als Deckungsmasse. (Zusatz zu D. P. No. 6051.) (D. P. vom 4. April 1879 No. 7784.) Die Erf. überziehen die nach dem früher (S. 1363 d. Ber.) beschriebenen Verfahren mit Zündstoff versehenen Zündhölzchen mit Schwefel, oder Schwefel in Verbindung mit Phenanthren oder Naphtalin.

Sodann erhalten die fertigen Zündhölzchen zum besonderen Schutz gegen Feuchtigkeit einen Ueberzug von in Aether gelöster Nitrocellulose und Copal oder Canadabalsam.

Jules Pfeiffer, Will. Fitz-Charl. Mac Carty und Fürst Talleyrand-Périgord de Sagan in Paris. Phosphorescirende Pulver. (E. P. No. 5255 v. 24. Dec. 1878.) Diese leuchtenden Pulver werden folgendermaassen hergestellt. 100 Th. Calciumcarbonat und -phosphat, durch Calcination von Seemuscheln und besonders von dem Bein des Tintenfisches erhalten, werden mit 100 Th. reinem Aetzkalk gemischt. Dem Gemisch werden zunächst 25 Th. geglühtes Kochsalz zugesetzt, dann 25 bis 50 pCt. von der ganzen Masse an Schwefel und schliesslich 3 bis 7 pCt. der gepulverten Sulfide von Calcium oder Barium, Strontium, Magnesium, Uran u. a., welche, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, leuchtend werden. Um den Leuchteffect zu erhöhen, fügen die Erfinder noch einen phosphorescirenden Stoff zu, den sie bei der Veraschung von Seetangen erhalten. Diese Pulver können, mit Firniss vermischt, und damit auf beliebige Gegenstände gestrichen, diese leuchtend machen. In Verbindung mit Collodium oder Paraffin, Hausenblase u. dgl. sollen sie zur Herstellung von Blättern beliebiger Länge und Dicke dienen. Auch schmelzendem Glase sollen sie zugesetzt werden. Wenn der Strom einer elektrischen Batterie durch die erwähnten leuchtenden Stoffe geht, so wird deren Leuchtkraft wesentlich erhöht. Hiervon soll besonders bei Seebojen Anwendung gemacht werden.

Abel Jean Martin und Eugène Tessier in Paris. Mittel, um Webstoffe, Papier, Stroh u. s. w. unverbrennlich zu machen. (Engl. P. No. 117, v. 10. Januar 1879.)

No. I. Reines Ammoniumsulfat	8 kg,
Ammoniumcarbonat	2.5 -
Borsäure	3 -
Reiner Borax	1.7 -
Stärke	2 -
Wasser	100 -

Die Stoffe werden in die siedende Lösung getaucht.

No. II. wird mit dem Pinsel auf Holz, Theaterrequisiten u. dgl. aufgetragen.

Borsäure	5 kg,
Salmiak	15 -
Kalifeldspath	5 -
Gelatine	1.5 -
Kleister	50 -
Wasser	100 -

Andere Mittel, in denen die Verhältnisse obiger Stoffe nur wenig geändert sind, dienen zum Tränken von Segeltuch, Stroh, Seilen, Holz. Papier soll, sowie es von der Maschine kommt und ehe es auf die Trockenwalzen gelangt, durch eine 50° warme Lösung von 8 Ammoniumsulfat, 3 Borsäure, 1.7 Borax in 100 Wasser gezogen werden.

George Remington in London beschreibt Vorrichtungen, welche die schnelle Zerstörung der Elektroden bei elektrischem Licht verhindern sollen, und die darin bestehen, dass das elektrische Licht in einer sauerstoffarmen oder sauerstofffreien Atmosphäre entwickelt wird, oder dass die Elektroden mit Wasser, Dampf oder anderen Mitteln umgeben werden, welche die Temperatur unter der Elektrode den Entzündungspunkt der Kohle herabdrücken. (Engl. P. No. 192, v. 16. Januar 1879.)

James Moser in Berlin. Neuerung an galvanischen Elementen. (D. P. No. 7723, v. 22. Februar 1879.) In dem gebräuchlichen Meidinger-Element ist eine Zinkplatte aufgehängt, unterhalb des Zinkcylinders, oberhalb des Kupferblechs. Das in die Höhe diffundirende Kupfer scheidet sich an der Zinkscheibe aus und gelangt nicht zum stromerzeugenden Zinkcylinder. Dieser bleibt vollkommen rein, die elektromotorische Kraft vollständig constant, ebenso die Intensität. Die Zinkscheibe ist leicht herauszuheben, ohne dass der Strom unterbrochen wird.

Patrick Moir Crane in Manchester. Schmiermittel. (Engl. P. No. 146, v. 13. Januar 1879.) Der bei der Destillation des Petroleums bleibende, dicke, dunkel gefärbte Rückstand (von 0.835 bis

0.860 Vol. Gew.) wird bei etwa 30° mit 5 bis 20 pCt. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Waschen mit alkalischem Wasser ist die dicke Masse von lichter Farbe und ein guter Zusatz zu anderen Schmiermitteln.

Gawalowsky und Kusy in Brünn. Verfahren zur Gewinnung von Extractölen aus Walkwässern und Seifenflüssigkeiten. (D. P. No. 7338, v. 7. August 1878.) Das durch ein Drahtsieb filtrirte Walkwasser wird mit 0.02 bis 0.5 pCt. einer Lösung von 2 Th. Schwefelleber in 100 Th. Wasser versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert. Der entstehende Schwefelwasserstoff zerstört die vorhandenen Farbstoffe. Die Fettsäuren scheiden sich als eine Art Rahm auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Erfinder lassen diese Stoffe, von ihnen „Poudrette“ genannt, auf Tüchern abtropfen und rühren sie dann mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat auf, worauf so lange Salzsäure zugegossen wird, bis die ursprüngliche schwarze Farbe der Poudrette in braungelb übergeht. Die Poudrette wird nun filtrirt und gepresst oder in Trichtern auf 100° erwärmt. Zuerst läuft dann ein schwach gefärbtes Wasser ab, dann ein gelbes Oel (Extractöl). Die dunklen Rückstände werden nachgepresst. Das Oel überlässt man bei 10 bis 12° sich selber. Die vorhandene Stearinsäure erstarrt dann, während die bernsteingelbe Oelsäure abgezogen wird. Beide Produkte werden durch Waschen mit Wasser und Marmor bei etwa 30° gereinigt.

Christian Neuss in Wiesbaden. Reduction organischer Stoffe zu einem luftbeständigen Pulver. (Engl. P. No. 187, v. 16. Januar 1879.) Zehn Theile Fleisch, Blut, Eier oder dergl. werden mit 5 Th. Wasser vermischt. Nach dem Aufquellen werden 3 Th. Salzsäure zugesetzt. Dann wird die Mischung durch Dampf auf 110° erhitzt, bis Syntonin gebildet ist. Nachdem mit Soda genau neutralisirt ist, wird die Flüssigkeit abgedampft, wenn das Produkt als Dünger benutzt werden soll. Soll es als Nahrungsmittel dienen, so entfernt man das oben schwimmende Fett und den Schaum und trocknet das übrige im Vacuum bei 40° ein. Das Produkt lässt sich dann fein pulverisiren.

Arthur Albion Libby in Chicago. Conservirung von Fleisch in rohem Zustande. (Engl. P. No. 71, v. 7. Januar 1879.) Die Ventilation des Hauses, in welchem die Thiere geschlachtet werden, ist so eingerichtet, dass die eintretende Luft vielfach gewundene mit einer klebrigen Masse ausgekleidete und hin und wieder mit Baumwolle gefüllte Röhren passiren muss, so dass sie keimfrei in den Schlachtraum gelangt. Dieser wird zugleich auf niedriger Temperatur gehalten. Das Fleisch wird mit einer Lösung von Calciumbisulfit oder von Salicylsäure behandelt, dann in Gefässen einem Strom von geglühter und stark abgekühlter oder auch so heisser Luft ausgesetzt,

dass die Oberfläche leicht geröstet wird. Schliesslich werden die Gefässe hermetisch verschlossen.

L. Guerette in Brüssel. Conservirung von Nahrungsmitteln. (Engl. P. No. 281, v. 23. Januar 1879.) Es wird ein Apparat beschrieben, in welchem die eingehängten Stücke Fleisch geschwefelt werden, indem Schwefelfäden angezündet werden.

Rich. Vine Tuson in Camden Town. Desinfectionsmittel. (Engl. P. No. 33, v. 3. Januar 1879.) Lösungen von schwefliger Säure in Carbolsäure, oder in Fuselöl. Um die Parasiten auf Schafen zu vernichten, werden diese mit einer Fettsalbe eingerieben, welche Mischungen obiger Lösungen enthält.

Rich. Vine Tuson in Erith. Schweflige Säure abgebende Desinfectionsmittel in fester und flüssiger Form. (D. P. No. 8545, v. 8. Juli 1879.) Mischung eines Sulfits, Bisulfits oder Hyposulfits mit Chloriden, Sulfaten, Nitraten oder Acetaten des Eisens, Mangans, Aluminiums; z. B. Calciumsulfit und Eisenchlorid. Durch Einwirkung der Luft soll sich schweflige Säure entwickeln. Das flüssige Desinfectionsmittel besteht in der Lösung von Salzen schwerer Metalle, die mit schwefliger Säure gesättigt sind.

General-Versammlung vom 19. December 1879.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder, der Gesellschaft, unter denen sich auch auswärtige Vereinsgenossen eingefunden haben.

Zu den geschäftlichen Aufgaben des Abends übergehend, freut sich der Vorsitzende, in der Lage zu sein, die Versammlung ob der ruhigen, gedeihlichen Weiterentwicklung der Gesellschaft beglückwünschen zu können.

Aus der von den HHrn. Schriftführern zusammengestellten Statistik der Gesellschaft gehe hervor, dass letztere auch in diesem Jahre einen beträchtlichen Zuwachs erhalten habe, wie dies durch folgende Zahlen veranschaulicht werde:

	Anzahl der Mitglieder		
	am 21. Dec. 1878	am 19. Dec. 1878	am 19. Dec. 1879
Ehrenmitglieder	12	15	14
Einheimische Mitglieder	207	200	196
Auswärtige Mitglieder	1608	1731	1876
	1827	1946	2086
Zuwachs	—	119	140

Wie dies bei einer so grossen Anzahl von Mitgliedern nicht anders erwartet werden könne, habe die Gesellschaft auch in diesem Jahre den Verlust einer Reihe von Mitgliedern durch den Tod zu beklagen; noch in den letzten Tagen des Vorjahres sei das allverehrte Ehrenmitglied der Gesellschaft, Professor H. Buff in Giessen, gestorben. Im Laufe des Jahres 1879 seien beim Vorstände die nachstehenden Todesfälle angemeldet worden:

E. v. Bibra in Nürnberg,
 H. Franck in Freiburg i/Br.
 H. Geissler in Bonn,
 C. Gundelach in Mannheim,
 G. Hauser in Wien,
 E. Hoffmann in Kandel,
 M. Kind in Leipzig,
 B. Kreitmair in München,
 K. U. Matsmoto in Yokohama,
 H. Sonnenschein in Berlin,
 A. Welkow in Agram,
 F. Wreden in St. Petersburg.

Ueberdies sei ihm noch kurz vor der Sitzung der in den letzten Tagen erfolgte Tod des Hrn. Robert Braun, Chemiker in der Weiler'schen Anilinfabrik in Ehrenfeld bei Cöln, gemeldet worden. Der in der Blüthe der Jahre geschiedene Mann sei unter den ersten gewesen, welche sich mit der fabrikatorischen Darstellung des Anilins beschäftigt haben. Durch die nicht zu vertagenden Aufgaben einer aufstrebenden Industrie vollauf in Anspruch genommen, habe er sich wissenschaftlichen Aufgaben kaum widmen können; allein sein Interesse für dieselben habe sich deshalb nicht gemindert, und häufig genug sei seine reiche Erfahrung und seine unermüdliche Thätigkeit dem Forscher zu Gute gekommen. Ihm, dem Redenden, sei manche Arbeit durch die stets bereite Hülfe des Geschiedenen erleichtert worden und er werde, wie viele Andere, dem anspruchslosen Mann stets eine dankbare Erinnerung bewahren.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Geschiedenen zu ehren, von den Sitzen.

Der Vorsitzende bemerkt, dass der Vorstand Mittheilungen über das Leben der verstorbenen Vereinsmitglieder stets mit bestem Dank entgegen nehmen werde.

Von den wissenschaftlichen Arbeiten der Gesellschaft gebe die folgende Zusammenstellung ein Bild:

	Inhalt der Berichte:		
	1877	1878	1879
Mittheilungen	568	602	604
Seitenzahl	2299	2310	2416

Was die zu erledigenden Geschäfte anlange, so laute die Tagesordnung der General-Versammlung wie folgt:

- 1) Abstimmung über eine rechtzeitig vorgeschlagene Aenderung des § 6 der Statuten,
- 2) Abstimmung über zwei rechtzeitig eingelaufene Vorschläge zur Wahl von Ehrenmitgliedern,
- 3) Neuwahl des Vorstandes,
- 4) Rechnungslegung von Seiten der Beamten der Gesellschaft.

Da sich an den Antrag auf Aenderung der Statuten, welcher auf eine Erhöhung der Mitglieder-Beiträge abzielt, voraussichtlich eine längere Discussion knüpfen werde, während für die Abwicklung der alljährlich wiederkehrenden Geschäfte eine verhältnissmässig nur kurze Zeit erforderlich sei, für ihre statutenmässige Erledigung aber, dass die Präsenzliste der Versammlung nicht unter die Zahl von 25 Mitglieder sinke, so schlage er, der Vorsitzende, vor, die sub 2, 3 und 4 aufgeführten Gegenstände der Tagesordnung zuerst zu erledigen.

Die Versammlung erklärt sich mit diesem Vorschlage einverstanden und geht alsbald zu dem Wahlgeschäfte über.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. C. Bischoff, B. Genz, M. Grodzki, H. Kunheim, M. Salzmann u. L. Schäffer ernannt.

Der Schriftführer constatirt, dass die Präsenzliste der Versammlung die Anwesenheit von 64 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft aufweise und übergibt den Scrutatoren 20 zur Wahl von Ehrenmitgliedern und 186 zur Wahl von auswärtigen Vorstandsmitgliedern dem Secretariat übersandte Stimmzettel.

Es wird darauf Hr. H. E. Roscoe in Manchester mit 73 und Hr. C. v. Marignac in Genf mit 71 Stimmen zum Ehrenmitgliede der Gesellschaft erwählt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für 1880 liefert das nachstehende Ergebniss:

Präsident:
H. Kopp.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann.	J. Wislicenus.
F. Knapp.	H. Wichelhaus.

Schriftführer:

F. Tiemann.	A. Pinner.
-------------	------------

Stellvertretende Schriftführer:

E. Baumann.	Eug. Sell.
-------------	------------

Schatzmeister:	Bibliothekar:
E. Schering.	S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	E. Fischer.
G. Krämer.	C. Gräbe.
E. Salkowski.	H. Caro.
A. Bannow.	K. Kraut.
C. A. Martius.	A. Naumann.
A. Geyger.	W. Weith.
C. Sarnow.	Bernh. Hübner.
C. Liebermann.	Peter Griess.

Für die Wahl des Präsidenten sind 250 Stimmen abgegeben worden, von denen sich 226 auf Hrn. Hermann Kopp in Heidelberg vereinigten.

Inzwischen sind zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister vorgelegten, im Nachstehenden abgedruckten finanziellen Jahresberichts die HHrn. C. Keferstein, B. Jaffé und L. Schad ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher, des Vermögensbestandes u. s. f. theilt Hr. C. Keferstein Namens der Revisions-Commission mit, dass dieselbe dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Der Vorsitzende spricht darauf Hrn. E. Schering für die oft mühevoll geleitete Leitung der finanziellen Geschäfte, sowie den Scrutatoren und der Revisions-Commission für die am heutigen Abend geleisteten Dienste den Dank der Gesellschaft aus.

Der Vorsitzende sagt, der Versammlung liege nunmehr noch die Berathung eines von dem Vorstände eingebrachten Antrags auf Statuten-Veränderung ob.

Schon mehrfach, — so namentlich auch in der letzten General-Versammlung — habe er auf die Thatsache hingewiesen, dass die Einnahmen der Gesellschaft kaum mehr hinreichten, um die Ausgaben derselben zu decken. Diese Angelegenheit habe den Vorstand im Laufe des Jahres des Oefteren beschäftigt und ihn endlich veranlasst, die Gleichstellung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder mit denen der einheimischen in's Auge zu fassen. Da eine solche Erhöhung eine Statuten-Veränderung bedinge, so seien die zu dem Ende erforderlichen Schritte durch das folgende Schreiben eingeleitet worden, welches die Mitglieder zu Anfang August erhalten hätten:

Deutsche chemische Gesellschaft.

Sehr geehrter Herr!

Der unterzeichnete Schriftführer ist beauftragt worden, Ihnen in Gemässheit von § 24 der Statuten rechtzeitig die folgende Mittheilung zu machen:

Der Vorstand hat in der Sitzung vom 27. Juli 1879 beschlossen, in Anbetracht *a)* der durch den grösseren Umfang der Berichte veranlassten Mehrausgaben der Gesellschaft und *b)* der für das Versenden der Berichte an die auswärtigen Mitglieder zu zahlenden höheren Portosätze in der nächsten ordentlichen General-Versammlung die nachstehende Statuten-Veränderung zu beantragen, nämlich:

1) in § 6 der Statuten al. 1—3 statt: „Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder jährlich 15 *M.* Die in Berlin wohnenden Mitglieder zahlen ausserdem einen jährlichen Beitrag von 5 *M.*“ zu setzen:

„Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder jährlich 20 *M.*“

und

2) al. 10—13 desselben Paragraphen, statt:

„Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 200 *M.* zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit. Eine weitere Zahlung von 100 *M.* befreit auch von den localen Beiträgen“ zu setzen:

„Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 300 *M.* zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit.“

Berlin, den 30. Juli 1879.

Hochachtungsvoll
Ferd. Tiemann.

Der von den hiesigen Mitgliedern des Vorstandes einstimmig gefasste Beschluss sei gleichzeitig durch besonderes Schreiben den auswärtigen Mitgliedern desselben mit der Bitte mitgeteilt worden, sich über diese wichtige Frage aussprechen zu wollen. Von den zehn auswärtigen Mitgliedern hätten hierauf alsbald sechs, nämlich die HHrn. Peter Griess, F. Hoppe-Seyler, A. Laubenheimer, A. Lieben, R. Otto und O. Wallach ihre unbedingte Zustimmung zu dem Vorschlage ausgesprochen, während drei, nämlich die HHrn. R. Fittig, R. Hoffmann und L. Meyer bedingtes Einverständnis erklärt hätten. Endlich sei im Laufe des Novembers von Hrn. W. Lossen eine motivirte Ablehnung des Antrags eingetroffen, welcher sich nachträglich auch noch die HHrn. R. Fittig und L. Meyer angeschlossen hätten. Gleichzeitig sei dem Vorstande mitgeteilt worden, dass man beabsichtige, eine Meinungsäusserung über diese Frage im Schoosse der Gesellschaft zu veranlassen. Diese Absicht sei inzwischen verwirklicht worden, indem die drei zuletzt genannten auswärtigen Vorstandsmitglieder im Verein mit Andern das folgende Circular an die Mitglieder der Gesellschaft gerichtet hätten:

Circular.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hat einen Antrag auf Statuten-Veränderung bekannt gemacht, dahin gehend, dass zur Deckung der durch den grösseren Umfang der Berichte und die Versendung derselben veranlassten Mehrausgaben der Jahresbeitrag der ausserhalb Berlins wohnenden Mitglieder auf 20 *M* erhöht werde. (Vergl. No. 13, S. 1498 d. Jahrg.)

Die Unterzeichneten sind der Ansicht, dass durch Kürzung, concisere Fassung und strengere Sichtung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen wesentliche Ersparnisse im Budget der Gesellschaft zu erzielen sind, und dass eine solche Kürzung und Sichtung mehr im Interesse der Wissenschaft liegt, als eine Vermehrung der Mittheilungen. Sie sind ferner der Ansicht, dass ausreichende Gründe für eine einseitige Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder nicht vorgebracht sind.

Die Unterzeichneten werden deshalb gegen die beantragte Statuten-Veränderung stimmen, und ersuchen Sie, falls Sie die Ansicht derselben theilen, den beifolgenden Stimmzettel unterschrieben spätestens bis zum 18. December in die Hände des Herrn Dr. Tiemann — Berlin NW., Georgenstrasse 34 — gelangen zu lassen.

E. Erlenmeyer.	W. Lossen.
R. Fittig.	Lothar Meyer.
A. Geuther.	Victor Meyer.
A. Horstmann.	H. Ritthausen.
H. Hübner.	J. Volhard.
A. Kekulé.	J. Wislicenus.
H. Landolt.	Th. Zincke.

December 1879.

Der mitgesendete Stimmzettel laute wie folgt:

Stimmzettel.

„In Erwägung, dass durch Kürzung, concisere Fassung und strengere Sichtung der in die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft aufzunehmenden Mittheilungen wesentliche Ersparnisse im Budget der Gesellschaft zu erzielen sind, und dass eine solche Kürzung und Sichtung mehr im Interesse der Wissenschaft liegt, als eine Vermehrung der Mittheilungen;

In fernerer Erwägung, dass ausreichende Gründe für eine einseitige Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder nicht vorgebracht sind:

stimme ich gegen die beantragte Erhöhung der Mitglieder-Beiträge.“

Der Vorsitzende sagt, es müsse ihm gestattet sein, zu den vorstehenden Schriftstücken einige Bemerkungen zu machen. Zunächst falle es auf, dass das Circular nur von dem einen der von dem Vorstande für die Beitragserhöhung geltend gemachten Gründe Kenntniss nehme, den zweiten, den die ungleichen Portosätze betreffenden, aber mit Stillschweigen übergehe. Der Leser des Circulars habe daher die ganze Sachlage nicht vor Augen gehabt. Dann aber könne er sich mit der Fassung des Circulars nicht einverstanden erklären. Die Zeichner desselben hätten gewiss keine andere Absicht gehabt, als eine Meinungsäusserung der Vereinsgenossen im weitesten Kreise zu veranlassen. Die Fassung des Circulars und namentlich die Uebersendung von Stimmzetteln habe aber bei Vielen die Ansicht hervorgerufen, als ob es sich hier um eine schriftliche Abstimmung handle. Er brauche die Versammlung nicht darauf hinzuweisen, dass diese Ansicht eine irrige sei. Schriftliche Abstimmung seitens der Abwesenden sei allerdings in einigen von den Statuten scharf präcisirten Fällen zugelassen; wenn es sich aber um eine Statuten-Veränderung handle, so könne nur von den Anwesenden Beschluss gefasst werden.

Das Circular habe gleichwohl seinen Zweck erreicht, insofern es Veranlassung zu einer Kundgebung geworden sei, welche den Vorstand über die entschiedene Abneigung gegen eine Beitragserhöhung seitens einer grossen Anzahl von Vereinsgenossen nicht im Zweifel lasse. Nicht weniger als 697 Kundgebungen in dem von dem Circular gewünschten Sinne seien bei dem Secretariat eingelaufen. Dies sei gewiss eine recht erhebliche Zahl; er könne aber doch nicht umhin, sich zu wundern, dass sie nicht noch grösser sei. „Kürzung, concisere Fassung und strengere Sichtung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen“ seien die Wünsche, welche dem Vorstande von dem Circular an's Herz gelegt würden und deren Erfüllung — wer könne es leugnen? — für einen jeden Leser der Berichte eine Ersparniss an Kraft und Zeit bedeute. Auch erscheine der von dem Circular zur Erreichung so erstrebenswerthen Zieles vorgeschlagene Weg ein sehr einfacher, nämlich resolute Ablehnung der erbetenen höheren Subsidien. Jeder werde zugestehen müssen, dass in der von dem Circular in Aussicht genommenen, durch Ersparniss an Geld bewerkstelligten Ersparniss an Kraft und Zeit etwas ungemein Verführerisches liege, und wenn daher gleichwohl die grosse Majorität der Mitglieder der Gesellschaft sich dem Circular nicht angeschlossen hätte, wenn sich im Gegentheil auch von Aussen — er wolle hier nur ein die Frage eingehend beleuchtendes Schreiben des Hrn. Prof. v. Barth in Wien nennen — gewichtige Stimmen gegen das Circular ausgesprochen hätten, so müsse man doch wohl annehmen, dass Manchem gelinde Zweifel aufgestiegen seien, ob sich das von dem Circular angestrebte

Ziel auf dem von ihm angedeuteten Wege wirklich erreichen lasse. Er, Vorsitzender, wolle ganz offen bekennen, dass er zu den bescheidenen Zweiflern gehöre.

In einem der *Lettres provinciales* bemerke Pascal, dass es ihm an Zeit fehle, einen kurzen Brief zu schreiben, und dass es sich daher sein Correspondent schon gefallen lassen müsse, einen langen Brief zu erhalten. Das geflügelte Wort des französischen Mathematikers scheine ihm ganz eigentlich die vorliegende Situation zu bezeichnen. Unter den vielen vortrefflichen Mittheilungen, welche für die Berichte einlaufen, seien begreiflicher Weise auch solche, deren Verfasser sich in der Lage Pascal's befunden zu haben schienen. Das Opfer an Zeit, welches die Verfasser dieser Aufsätze nicht hätten bringen können, solle nun im Sinne des Circulars der Redaction der Berichte auferlegt werden. Gegen diesen Vorschlag wolle er keinen Einwand erheben; allein es möge ihm gestattet sein, bei dieser Gelegenheit an das bekannte Sprichwort: *Time is money* zu erinnern. Wenn die Kürzung der eigenen Arbeit Zeit in Anspruch nehme, so sei für die Kürzung fremder Arbeit der doppelte Zeitaufwand erforderlich, zumal wenn, wie dies für die Berichte nöthig sei, die Kürzung von heute auf morgen bewerkstelligt werden müsse. Auch werde Keiner den mit dieser Arbeit Betrauten beneiden wollen. Wisse doch Jeder, der einmal, sei es als Patient, sei es als Operateur, bei einer solchen Amputation betheilig gewesen sei, um welche Schmerzen es sich hier handle. Man werde daher, um den Vorschlägen des Circulars gerecht zu werden, eine recht erhebliche Vermehrung der Mittel in Aussicht nehmen müssen, gegen welche die Ersparniss an Kosten für Druck und Papier kaum in Betracht kommen würde. Die von der Redaction geleistete Arbeit sei schon jetzt ausser allem Verhältniss mit der ihr vom Verein gewährten Vergütung. Die chemische Gesellschaft sei in der That der Redaction der Berichte zu besonderem Dank verpflichtet. Seit ihrer Gründung vor zwölf Jahren, in welcher Zeit sich das Volum der Berichte auf das Zehnfache gesteigert habe, sei kein Heft auch nur einen Tag nach der von dem Programme festgesetzten Frist erschienen, und er glaube sich nicht zu täuschen, wenn er in dieser bewundernswerthen Präcision der Redaction ein wesentliches Element des Erfolges der Gesellschaft erblicke. Der Vorstand könne nicht daran denken, der Redaction neue Pflichten aufzubürden, wie dies nöthig sein würde, wenn man den Wünschen des Circulars in ihrem ganzen Umfange gerecht werden wolle, ohne ihr vermehrte und geeignet besoldete Kräfte zur Verfügung zu stellen.

Indessen dürfe er doch auch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass der Gedanke, welcher den Wünschen des Circulars zu Grunde liege, kein eigentliches Novum sei. Seit Jahren seien die Bemühungen des Vorstandes, zumal aber der Publications-Commission, dem ange-

strebten Ziele zugewendet gewesen. Man wolle aber nicht vergessen, dass es die Publications-Commission stets als ihre erste Aufgabe habe betrachten müssen, der Arbeit auf der Ferse zu folgen, und man dürfe sich daher nicht wundern, wenn, damit kein Weizenkörnlein verloren gehe, dann und wann auch etwas Spreu in die Berichte mit eingeflogen sei. In den langsam und bedächtig erscheinenden Archiven der Wissenschaft sei das edle Metall auch nicht immer schlackenfrei. Uebrigens dürften Redaction und Publications-Commission denn doch wohl auch nicht ganz ohne Befriedigung auf das Ergebniss ihrer Bemühungen zurückblicken. Die Zahl der einheimischen Mitglieder sei innerhalb der letzten zehn Jahre nahezu stationair geblieben, dagegen habe sich die Zahl der auswärtigen fast verzehnfacht, und wenn man bedenke, dass das Interesse der letzteren ausschliesslich in dem regelmässigen Empfang der Berichte bestehe, so gelange man zu dem unabweisbaren Schlusse, dass die Berichte mit ihrem „Kürzung, concisere Fassung und strengere Sichtung“ erheischenden Inhalte gleichwohl dem Bedürfnisse grosser Leserkreise entsprechen müssten.

Wie dem aber auch sei, die Verbesserungsvorschläge des Circulars und die Abneigung einer grossen Anzahl auswärtiger Vereinsgenossen, ihre Beiträge denen der einheimischen Mitglieder gleichzusetzen, könnten die Finanzlage der Gesellschaft nicht verändern. Der Vorstand müsse nach wie vor, an der von ihm ausgesprochenen Ansicht festhalten, dass eine Vermehrung der Mittel für die weitere Entfaltung der Zeitschrift, — namentlich aber für die consequente Ausbildung einer umfassenderen Berichterstattung — erforderlich sei. Ein Verein ohne einiges Betriebscapital gleiche einer Maschine ohne Schwungrad. Die kleinste unvorhergesehene Ausgabe bedinge die unliebsamsten Verlegenheiten.

Allerdings könne eine Vermehrung ihrer Mittel der Gesellschaft nur dann von wahren Nutzen sein, wenn dieselbe von den Mitgliedern in voller Anerkennung des Bedürfnisses gewährt werde. Jede, wenn auch vorübergehende Verstimmung eines Theiles der Vereinsgenossen wäre für die Gesellschaft ein Verlust an lebendiger Kraft. Wir Einheimischen dürften nicht vergessen, dass es der umfassende Beitritt der Auswärtigen gewesen sei, dem die Gesellschaft ihre heutige Bedeutung verdanke, und dass das Wasser unserer Mühle am reichlichsten von Aussen zuströme. Die Auswärtigen andererseits würden sich gewiss gern erinnern, dass wir die Initiative ergriffen hätten und dass es unsere unverdrossene Arbeit und unsere Hingebung an die Sache gewesen sei, welche dem Vereine über die Schmerzen der Geburt und über die Gefahren der ersten Kindheit hinweggeholfen hätten. Die chemische Gesellschaft sei eine gemeinschaftliche Schöpfung der auswärtigen und einheimischen Mitglieder und für ihre gedeihliche Weiterentwicklung sei die Mitwirkung der einen ebenso erforderlich

wie die der andern, werde man doch fast an die goldene Fabel des Menenius Agrippa erinnert, wenn man beide Theile in ihrer Abhängigkeit von einander betrachte.

Das Bewusstsein dieser Abhängigkeit werde auch, — er zweifle nicht daran —, in dem vorliegenden Conflicte eine Verständigung vermitteln. Der Weg scheine ihm in der That von dem Circular bereits angedeutet. Die auswärtigen Mitglieder fühlten sich offenbar beschwert, dass ihnen ein erhöhter Beitrag zugemuthet werde, ohne dass der bisherige Unterschied zwischen den Beiträgen der Einheimischen und Auswärtigen durch eine gleichzeitige Erhöhung der Beiträge auch der Einheimischen aufrecht erhalten werde. Das Circular spreche sich in dieser Beziehung mit nicht misszuverstehender Klarheit aus, indem es erkläre, dass ausreichende Gründe für die einseitige Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder nicht vorgebracht seien. Mit Bezugnahme auf diese Erklärung wolle er nicht unerwähnt lassen, dass auch gelegentlich der Berathung des Antrags auf Statutenveränderung, im Vorstande von verschiedener Seite der Vorschlag gemacht worden sei, mit der in Aussicht genommenen Beitragserhöhung der Auswärtigen auch eine gleiche Erhöhung der Beiträge der Einheimischen eintreten zu lassen. Wenn man sich aber schliesslich doch einstimmig dafür entschieden habe, die Beiträge sämtlicher Vereinsgenossen gleich zu setzen, so habe man sich durch die Betrachtung leiten lassen, dass eine grosse Anzahl von Einheimischen, namentlich fast alle in den suburbanen Districten Berlins wohnenden, sich der Gesellschaft gegenüber virtuell in der Lage von auswärtigen Mitgliedern befänden, da sie sich, der grossen Entfernungen halber, nur ganz ausnahmsweise an den Sitzungen betheiligten; ferner, dass unter den Berliner Mitgliedern eine recht erhebliche Anzahl von Studirenden sei, von denen man annehmen dürfe, dass ihnen eine Erhöhung der Beiträge besonders unerwünscht sei. Der Vortheil der Benutzung der Bibliothek könne kaum als ein Aequivalent für eine solche Erhöhung angeschlagen werden, insofern andere Bibliotheken und vollständigere als die der Gesellschaft allseitig zugänglich seien, überdies die Gesellschaftsbibliothek, welche vorzugsweise für die Berichte benutzt werde, den Interessen der auswärtigen Mitglieder in gleicher Weise zu Statten komme. Die Theilnahme an den Sitzungen des Vereins, namentlich aber der directere Einfluss auf die Geschicke der Gesellschaft, dürfe allerdings nicht gering geschätzt werden. Welche Ansicht man aber auch in dieser Beziehung hege, die einfachste Weise den Auffassungen der auswärtigen Mitglieder zu entsprechen, werde jedenfalls eine gleiche Erhöhung der Beiträge der Einheimischen sein. Die verschiedensten Stimmen seien bereits in hiesigen Kreisen für diesen Ausgleich laut geworden. Ohne Zweifel würde auch der Vorstand seinen Antrag in diesem Sinne modificirt haben, wenn ihm die

nöthige Zeit geblieben wäre. Allein den Statuten gemäss könne ein derartig modificirter Antrag, auf gleichmässige Erhöhung der Beiträge der Auswärtigen und Einheimischen lautend, erst in der General-Versammlung des Jahres 1880 eingebracht werden, und es erscheine demnach wohl am zweckmässigsten die ganze Angelegenheit bis zu diesem Zeitpunkt zu vertagen. Wie die Versammlung aus dem Berichte des Hrn. Schatzmeister ersähe, wäre die Finanzlage der Gesellschaft keineswegs so beschaffen, dass nicht ein solcher Aufschub zulässig erscheine. Nach Jahresfrist würden sich die Wogen der Erregung geebnet haben und es würde ihn, Redner, gar nicht Wunder nehmen, wenn der Antrag, dem sich heute eine compacte Minorität entgegengestemmt habe, von einer noch compacteren Majorität mit Beifall begrüsst werden würde. Schon seien gewichtige Stimmen in diesem Sinne selbst aus dem Kreise der Zeichner des Circulars laut geworden und er lege grossen Werth darauf, der Versammlung schliesslich Kenntniss von einer Zuschrift Hrn. Kekulé's geben zu dürfen, welche ihm noch im Laufe des Tages zugegangen sei.

„Ich habe gegen die Erhöhung der Beiträge gestimmt, bin aber jederzeit bereit, für eine Erhöhung zu stimmen und zu wirken, sobald die Beiträge auch der Berliner Mitglieder erhöht werden, sei es auch um weniger als die der auswärtigen.“

Wenn sich die übrigen Zeichner des Circulars dieser Anschauungsweise anschliessen, so betrachte er die für die Interessen der Gesellschaft hochwichtige Aufgabe schon heute gelöst.

Herr Wichelhaus sagt, er theile den Wunsch, dass den „Berichten“ eine der Gesellschaft würdigere Form gegeben werde, vollkommen und halte denselben für wohl erfüllbar, aber nur durch bedeutend vermehrte Arbeit. Dazu bedürfe die Redaction der Hilfe eines geeigneten Mannes, der seine Zeit vollständig der Sache widmen könne.

Auch das System der Correspondenzen sei seiner Ansicht nach der Verbesserung bedürftig; es sei nicht mehr so leicht wie früher, gute Berichterstatter ausserhalb zu finden, weil weniger junge deutsche Chemiker im Auslande leben. Nicht selten werde seitens der Autoren über die Art der Wiedergabe ihrer Arbeiten geklagt, und jeder Leser der „Berichte“ habe wohl schon die Ungleichheit und Mangelhaftigkeit der Referate empfunden. Verbesserungen auf diesem Gebiete bedeuten aber ebenfalls neue Arbeit und diese koste Geld, namentlich wenn sie in Berlin verrichtet werden solle.

Daher müsse wohl Jeder, dem die weitere Entwicklung der „Berichte“ wirklich erwünscht sei, die Erhöhung der Beiträge zugestehen.

Der unterzeichnete Schriftführer legt von den Herren G. Aufschläger, L. v. Barth, A. Goldberg, W. Hempel, V. Merz, R. Schmitt, F. Stahl und G. Zierold eingesandte Zustimmung-

schreiben zu dem Antrage des Vorstandes auf Erhöhung der Mitgliederbeiträge, sowie die Correspondenz vor, welche der Vorstand in dieser Angelegenheit mit seinen auswärtigen Mitgliedern gepflogen hat, und sagt, es liege ihm noch ob, in Verfolg eines sub 5 des Protocolls der Vorstands-Sitzung vom 2. November verzeichneten Beschlusses, der General-Versammlung Bericht über die Ausgaben zu erstatten, welche durch die besonders den Berliner Mitgliedern zu gut kommenden Einrichtungen (Sitzungssaal, Bibliothek etc.) veranlasst werden. Die Erhebungen der Beamten haben zu dem Resultat geführt, dass zur Zeit die ausschliesslich im Interesse der Berliner Mitglieder gemachten Ausgaben sich auf nur 80 M. belaufen, welche für die Beleuchtung des Sitzungssaales der Gesellschaft gezahlt werden. Dieser Summe gegenüber stehe eine Portoersparniss von ca. 100 M., welche für die Berliner Mitglieder weniger als für eine gleiche Anzahl ausserhalb Berlins in Deutschland wohnender Mitglieder verausgabt werden.

Die Ausgaben für die Bibliothek haben nach einem von dem Herrn Schatzmeister erstatteten Bericht in den letzteren Jahren durchschnittlich etwa 500 M. betragen; sie seien in dem letzten Jahre etwas grösser gewesen, was durch Anschaffung von Schränken, Einreihen der Oppenheim'schen Bibliothek etc. veranlasst worden sei. Schon der Herr Vorsitzende habe darauf hingewiesen, dass die Bibliothek von den Berliner Mitgliedern nur wenig benutzt werde, andererseits aber eine für die Beamten der Gesellschaft (Redaction, Publications-Commission und Berichterstatter) unentbehrliche Einrichtung sei und daher im Wesentlichen ebensowohl den auswärtigen als den einheimischen Mitgliedern zu gut komme.

Wenn der von dem Herrn Schatzmeister vorgelegte finanzielle Abschluss in diesem Jahre kein geradezu ungünstiger genannt werden könne, so sei davon der seit einem Jahre in Kraft getretene, unter günstigeren Bedingungen abgeschlossene, neue buchhändlerische Vertrag die Ursache; allein die auf diese Weise erzielten Ersparnisse reichen keineswegs hin, um die bereits von den Herren Vorsitzenden und Redacteur als wünschenswerth, ja nothwendig bezeichneten Verbesserungen der „Berichte“, welche nach den 697 an das Secretariat gesandten Kundgebungen auch von einer grossen Anzahl von Mitgliedern der Gesellschaft erstrebt werden, im vollen Umfange zur Ausführung zu bringen. Dass es der Gesellschaft, wie schon der Hr. Vorsitzende betont habe, vollständig an dem nothwendigen Betriebs-Capital fehle, erhelle am besten aus folgenden Zahlen. Das Vermögen der Gesellschaft, welches am Ende des Jahres 1877 22 700 M. 28 Pf. betragen habe, sei im Jahre 1878 auf 20 594 M. 88 Pf., im letzten Jahre sogar auf 15 159 M. 90 Pf. gesunken.

Von dieser Summe seien 13 000 M. von lebenslänglichen Mitgliedern eingezahlt und mithin als unangreifbarer eiserner Bestand zu reserviren. Das Zurückgehen des Vermögens der Gesellschaft im letzten Jahre sei zum Theil durch den Druck des General-Registers, welcher seit etwa drei Monaten in Angriff genommen sei, veranlasst worden. Allein zur Zeit seien von diesem Werke, dessen Umfang auf 90—100 Druckbogen geschätzt werde, erst 16 Bogen fertiggestellt und schon seien, wie die oben mitgetheilten Zahlen ersehen lassen, die für derartige Zwecke der Gesellschaft zu Gebote stehenden Mittel nahezu erschöpft.

Dass unter diesen Umständen ein Herbeischaffen weiterer Geldmittel durchaus im Interesse einer gedeihlichen Fortentwicklung der Gesellschaft und besonders ihrer wissenschaftlichen Zeitschrift der „Berichte“ sei, unterliege nach seiner Ansicht keinem Zweifel mehr. Er sei mit dem HHrn. Vorsitzenden und Redacteur und gewiss auch mit der grossen Majorität der Mitglieder der Meinung, dass eine Verbesserung der „Berichte“ vom Vorstande nach wie vor mit allen demselben zu Gebote stehenden und von demselben herbeizuschaffenden Mitteln anzustreben sei, gleichzeitig glaube er aber constatiren zu sollen, dass über die Einzelheiten dieser Verbesserung unter den Mitgliedern die Ansichten weit auseinander zu gehen scheinen. Er habe als Mitglied der Publications-Commission Gelegenheit gehabt, die Namen derjenigen kennen zu lernen, deren Arbeiten der genannten Commission des Oeffteren zur Beurtheilung unterbreitet worden seien, und jetzt als Schriftführer die Unterschriften der Einsender der Kundgebung prüfen müssen, welche Kürzung, concisere Fassung und strengere Sichtung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen verlange. Zu seiner Ueberraschung habe er unter den Unterzeichnern der Kundgebung manche Namen wiedergefunden, deren Bekanntschaft er bereits als Mitglied der Publications-Commission gemacht habe.

Hr. Liebermann hebt zunächst als Mitglied der Publications-Commission bezüglich des Geschäftsganges der Letzteren hervor, dass es ihr in keiner Weise freistehe, irgendwelche Aenderungen an beanstandeten Arbeiten vorzunehmen. Errege irgend eine Stelle einer Abhandlung Bedenken bei der Commission, so bleibe nichts übrig, als die Arbeit mit den betreffenden Bemerkungen dem Einsender zurückzustellen. Die Veröffentlichung in der nächsten Nummer der Berichte werde dadurch, auch wenn der Verfasser die gewünschten Aenderungen vorzunehmen bereit sei, in fast allen Fällen unmöglich, und der Verfasser, dem meist gerade die schnelle Publication durch die Berichte von Werth sei, geschädigt. Es folge daraus, dass die Publications-Commission von ihrer Machtbefugnis einen discretionären Gebrauch machen müsse, und z. B. eine sonst brauchbare Abhandlung, die ihrer Meinung nach etwas „conciser“ gefasst sein sollte, nicht

gleich zurückweisen dürfe. Obwohl Redner persönlich einer etwas grösseren Stränge in der Aufnahme von Arbeiten nicht abgeneigt sei, so müsse doch hier, den Gesellschaftsverhältnissen nach, ein etwas grösserer Spielraum für die Aufnahmewürdigkeit zugelassen werden. Uebrigens sei die Zahl der von der Publicationskommission beanstandeten und selbst die der zurückgewiesenen Abhandlungen keine ganz unbedeutende. Das Beste für die Kürzung der Abhandlungen müsse jeder einzelne Verfasser selbst thun.

Er fühle sich übrigens verpflichtet, hier zu betonen, dass der letztjährige vermehrte Umfang der Berichte der Hauptsache nach nicht der ungebührlichen Breite der Abhandlungen zur Last falle. Vielmehr sei er wesentlich durch Vermehrung der Berichterstattung veranlasst, deren Vervollständigung sich der Vorstand ganz besonders angelegen habe sein lassen. Die Berichterstattung nehme im Jahrgang 1879 30 Bogen oder $\frac{1}{3}$ des Gesamtumfangs der Berichte ein. Diese Berichterstattung liege hauptsächlich im Interesse vieler auswärtiger Mitglieder, da für die Berliner Mitglieder Gelegenheit genug zur Einsicht der Originalzeitschriften geboten sei. Je höhere Ansprüche man nun an die Gediegenheit solcher Correspondenzen zu stellen Willens sei, um so mehr Mittel würden für dieselben erfordert. Schon im Hinblick hierauf sei ihm der Widerstand, den die Erhöhung der Beiträge um 5, also auf 20 Mark, finde unverständlich; noch mehr aber, wenn man den Preis anderer chemischer Zeitschriften, wie der Annalen (24 M.) und des Jahresberichts (30 M.) berücksichtige. Auch hätten die auswärtigen Mitglieder an den Berichten keinen materiellen Verlust gehabt, da der Buchhändlerpreis der 12 Jahrgänge in Summa 250 M. betrage gegen ca. 170 M. von ihnen gezahlter Mitgliederbeiträge.

Nach Redners Ansicht ist das Bedürfniss der Gesellschaft nach Vermehrung ihrer Einnahmen erwiesen; namentlich durch die Nothwendigkeit der Anstellung einer gut besoldeten Kraft in der Redaction. Mit dem Hrn. Präsidenten ist er der Ansicht, dass man den, zwar nicht statuten-gemässen, aber sehr deutlichen Protest der auswärtigen Mitglieder nicht unbeachtet lassen dürfe; und da auch er das wesentliche Motiv zu diesem Proteste in der „Einseitigkeit“ der Erhöhung der Beiträge sehe, so bitte er die einheimischen Mitglieder, die — bisher nicht für angezeigt erachtete — Erhöhung ihrer eigenen Beiträge jetzt selbst zu beantragen, und bis dieser Antrag zur statutenmässigen Erledigung kommen könne, die Abstimmung über den vorliegenden Antrag zu vertagen. In diesem Sinne habe er eine Resolution aufgesetzt, mit welcher bereits der Herr Präsident und eine Anzahl Mitglieder sich einverstanden erklärt hätten, und auf deren allseitige Annahme er hoffe. Er bitte, dieselbe verlesen zu dürfen:

A n t r a g.

In Anbetracht einerseits der zahlreich von Aussen eingegangenen, wenn auch nicht statutenmässigen, Kundgebungen gegen eine Erhöhung der Mitgliederbeiträge, namentlich so lange dieselbe nur die auswärtigen Mitglieder trifft;

In Anbetracht andererseits des von den Beamten der Gesellschaft genügend nachgewiesenen Bedürfnisses erhöhter Einnahmen gerade zur Erreichung der Zwecke, welche von den Herren Erlenmeyer, Fittig, Lossen, L. Meyer u. Genossen hervorgehoben werden, und welche auch der Vorstand der chemischen Gesellschaft stets anerkannt hat;

In der Erwartung endlich, durch die heute gegebenen Aufschlüsse eine Klärung der Ansichten und durch das Entgegenkommen der Berliner Mitglieder einen späteren einmüthigen Beschluss herbeizuführen, beschliesst die General-Versammlung:

Die Abstimmung über den Antrag auf Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder zu vertagen, um dem Vorstand die statutenmässige Möglichkeit zu geben, einen Ergänzungsantrag auf Erhöhung der Beiträge auch der Berliner Mitglieder zu stellen und gleichzeitig mit dem ersteren zur Abstimmung zu bringen.

Berlin, 19. December 1879.

C. Liebermann.

Dieser Antrag wird von den HHrn. E. Baumann, A. Bannow, A. Franck, B. Jaffé, G. Krämer, H. Kunheim, A. Pinner, L. Schad, C. Scheibler und F. Tiemann unterstützt und von der Versammlung einstimmig angenommen.

Schliesslich fordert Hr. L. Schad die Versammlung auf, dem bisherigen Vorstande für seine Mühewaltungen durch Erheben von den Sitzen zu danken. Dies geschieht. Der Vorsitzende schliesst darauf die General-Versammlung nach 12 Uhr.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Kassenbestand am 19. December 1878	1,340	38
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge: No. 50—65 von 16 Mitgliedern . . . M. 3,200.00				
Jährliche Beiträge pro 1879 vom 10. December 1878 bis 19. De- cember 1879 M. 29,924.00	33,124	00		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen pro 1879 . . .	1,103	25		
Diverse: Ertrag einer Sammlung für Photo- graphien von Gorup-Besanez . . . M. 140.00 Rückvergütung von Uebersetzungs- kosten M. 61.00 Coursge Gewinn bei vom Ausland ein- gegangenen Beiträgen M. 29.45				
Gesamt - Einnahme			34,457	70
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M. 6,000 5 ⁰ / ₁₀ Priorit. d. Ober-Schles. Eisenb. à 101.90	6,151	00		
M. 2,400 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - - Halle-Sorau-G. - à 103.30	2,499	70		
M. 3,600 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - - - - - à 103.00	3,713	10		
M. 2,500 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ Berliner Stadt-Obligation . à 103.20	2,617	50		
M. 1,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - Stadt-Anleihe } . à 103,10	7,323	85	22,305	15
M. 6,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - Pfandbriefe }				
Summa			58,103	23

Vermögens-Bestand am 19. December 1879.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	42	30
Staats-Papiere (Börsencours vom 18. Decbr. 1879): M. 6,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ Berliner Pfandbrief und Stadt-Obli- gationen à 103	6,180	00		
M. 3,000 5 ⁰ / ₁₀ Wilhelmsbahn-Prioritäten der Ober- Schles. Eisenbahn à 102	3,060	00		
M. 6,600 3 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ Prioritäten der Bergisch-Märkischen Eisenbahn à 89,60	5,913	60	15,153	60
Summa			15,159	90

NB. In dieser Summe figuriren als eiserner Fonds M. 13,000 für von 65 Mitgliedern gezahlte, lebenslängliche Beiträge.

Berlin, den 19. December 1879.

Der Schatzmeister:
E. Schering.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft“ pro 1879.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Ausgaben.				
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	M. 20,700.15			
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	M. 4,272.75	24,972	90	
Redactionshonorar pro 1879	M. 1,500.00			
Correspondenzen	M. 1,784.50			
Auslagen für die Bibliothek	M. 1,484.70	4,769	20	
Ausgaben für das General-Register: Honorar, Druck etc. Diverse:		5,838	00	
Porti der Redaction, des Secretariats und der Kasse	M. 799.73			
Drucksachen, Circulaire, Schreibe- gebühren und kleine Auslagen	M. 2,582.50			
Kosten des Registers pro 1878	M. 800.00	4,182	23	
Gesamt - Ausgabe			39,762	33
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:				
M. 6,000 5 ⁰ / ₁₀ Priorit. d. Ober-Schles. Eisenb. à 102.20		6,183	80	
M. 6,000 4 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - - Halle-Sorau-G. - à 102.25		6,243	00	
M. 6,600 3 ¹ / ₂ ⁰ / ₁₀ - - Berg.-Märk. - à 87.80		5,871	80	18,298 60
Kassenbestand am 19. December 1879			42	30
Summa			58,103	23

Für die Richtigkeit:

Karl Keferstein. Benno Jaffé. L. Schad.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 24 der Statuten am 1. December 1879 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- Allert, Rud., Berlin, Georgenstr. 35.
 Alsberg, M., Dr. phil., New-York, 43 John-Str.
 Andreasch, Rudolf, Graz.
 Antz, K., Chem. Lab. d. Polytechn., München.
 Aufschläger, Dr. G., Assistent, Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Dresden.
 Babcock, S. Moulton, Ithaka, Tompkins Co. No. 4, U. S. A.
 Barsilowsky, J., Assistent, Chem. Universitäts-Laboratorium, Kiew.
 Bauknecht, A., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
 Baumert, Dr. Georg, Assistent an der agriculturchem. Versuchsstation zu Halle a. S., Karlstr. 11.
 Baur, Albert, Chem. Laboratorium der Cantonschule in Chur (Schweiz).
 Bayne, Herbert A., Prof. of Chemistry, Royal Military College; Kingston, Ontario, Canada.
 Beckmann, Ernst Otto, Garnison-Lazareth, Strassburg.
 Beer, Alexander, Strassburg i. E., Chem. Institut.
 Bělohoubek, Assistent, Chem. Laboratorium, Prag.
 Berend, Dr. Ludwig, Berlin, v. d. Heydtstr. 12 II.
 Berendes, Dr. Joh., Assistent an der landwirth. Versuchsstation in Breslau, Matthiasplatz 6.
 Bernheimer, Oscar, Wien VIII, Lenaugasse 76.
 Beyer, Bruno, Leipzig, Emilienstr. 3 pt.
 Blügel, Dr. Alfr., Berlin, Schönebergerstr. 6 II. [Zorge.
 Briest, Otto, Betriebs-Dirigent der Harzer Werke zu Rübeland und
 Bock, Joh., Chem. techn. Laborat. des Polytechnicums, Carlsruhe.
 Bogdanoff, A., Assist., Chem. Universitäts-Laborat., Petersburg.
 Buchka, K., Dr. phil., München, Arcistr. 14.
 Buchler, Herrm., Chininfabrik, Braunschweig.
 Busch, Julius, Dr. phil., Bonn, Hundsgasse 5.
 Chapman-Jones, Henry, Assistent, Chem. Laborat. Royal College of Chemistry in London, Highbury 166, Blackstock Road.
 Christiani, Dr. Arthur, Berlin, Kurfürstenstr. 43.
 Ciamician, Giacomo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
 Claassen, Dr. Herrm., Aschbuden p. Grunau, Westpreussen.
 Clark, William Juglis, Edinburgh, 26 S. B. Canongate.
 Clemm, Dr. Hugo, Ludwigshafen a. R., Director der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik. [(England.)
 Crossley, John H., British Alkali Works in Widnes, Lancashire
 Damm, Gust., p. Adr. Herrm. Damm, Elberfeld, Deweerthstr. 96.
 Dobbin, Leonard, Würzburg, Ludwigst. 23 III.
 Dudley, William L., 320 Johnstonstr., Cavington, Kentucky.

- Eisenberg, Julius, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Emmert, August, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Endemann, Dr. Herrm., 33 Nassau Str., New-York.
Falk, Dr. F. A., Professor, Kiel.
Feder, Ludw., Dr. med., Physiolog. Institut, Leipzig.
Fick, Dr. Ad., Professor der Physiologie, Würzburg.
Fischer, Jos., Chemiker der österreich. Alizarinfabriks-Gesellschaft,
Königsberg bei Eger in Böhmen.
Fleck, H., Teplitz.
Fleischer, Rich., Dr. med., Privat-Dozent, Erlangen.
Forster-Morley, Chem. Univ.-Labor., Berlin.
Frank, Dr. G., Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln.
Frick, W., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i./Br.
Friederici, Dr. Theodor, Chem. Univ.-Laborat., Königsberg i./Pr.
Fürth, Hugo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Gallik, Geza, Apotheker, Sator Allya Ujehly (Ungarn).
Geisler, Carl, Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Gerlach, Albert, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Gerresheim, H., Assistent, Techn.-chem. Laboratorium des Poly-
technicums, Aachen.
Gill, Clarendon Ernest, Berlin, Georgenstr. 35.
Gilm, Dr. Hugo von, Ober-Realschul-Professor, Wiener-Neustadt.
Goldschmidt, Anton, Berlin, Dorotheenstr. 49.
Grossheintz, Henry, Paris, Rue d'Assas 76.
Gukassianz, P., Baku, Kaukasien, Russland.
Gundelach, Carl, Asnières près Paris, 2 Rue de Bretagne.
Gundelach, Emil, Gisors, Dep. Eure.
Guthzeit, Max, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Gyiketta, J., p. Adr.: Farbenfabrik v. Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach.
Haarhaus, W., Göttingen.
Haage, Theodor, Berlin, Klosterstr. 35.
Hagemann, John, University of Cincinnati, Ohio.
Hahn, Dr. Eduard, p. Adr.: Hofarchitect Hahn, Peterhof b. St. Peters-
Hake, Cecil N., Stassfurt. [burg.
Hale, Albert C., p. Adr.: Koesler & Co. American Bankers, Heidelberg.
Hamburger, Sgfr., Berlin, Katharinenstr. 3 pt. rechts.
Harperath, Ludwig, Chem. Laboratorium d. Polytechnicums, Carlsruhe.
Harting, Aug., Assistent am chem. Laboratorium d. University of
California, Berkeley.
Hartwig, Ernst C., Leipzig, Sidonienstr. 45 II.
Hasselt, A. van, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Assen (Holland).
Hassenkamp, Dr. Hugo, Elberfeld, Vogelsaue 6.
Hausen, H., Freiburg i./Br., Herrenstr. 23.
Haussmann, Wilh., München, Arcisstr. 1.

- Heinecke, Albert, Berlin, Fehrbellinerstr. 84.
Hemp, Werner, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Henrich, G., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Herbst, E., Chem. Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.
Herez, Dr. Moritz, Apotheker in Miscólcz (Ungarn).
Hertlein, Ferdinand von, Besitzer der Adlerapotheke in Würzburg.
Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D.
Herzig, Joseph, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Hochreutiner, G., Berlin, Ziegelstr. 3 III.
Hoermann, Dr. G., Berlin, Philippstr. 13.
Hoffmann, Emilius, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Hofmann, Albert, Physikal. Laboratorium, Heidelberg, Ploekstr. 56a.
Hölzl, C., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Hoogewerff, Dr., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Rotterdam.
Horadam, Jos., Director der Ultramarinfabrik Bilk bei Düsseldorf.
Hösch, Fritz, Fabrikant, Barmen.
Howe, Dr. Allen B., p. Adr.: Howe & Co., Troy N.Y., U. S. A.
Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Jaeger, Carl, pr. Adr. Farbenfabrik von Reinh. Flach, Chemnitz,
Reichsstr. 1.
James, W. John, Aylmer House Bristol Road, Weston-super-Mare,
England.
Jayne, Harry W., p. Adr.: Drexel, Harjes & Co., Paris.
Junker, Paul, Lehrer in Rendsburg.
Kahlbaum, A. W., Commerzienrath, Berlin, Schlesiensstr. 13/14.
Kalvoda, L., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Kamenski, Iwan, Bonn, Poppelsdorfer Allée 84.
Kappeler, C., Tiefenhof No. 8, Zürich (Schweiz).
Kinkelin, F., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Schlebusch.
Kjeldahl, Vorsteher des Carlsberg-Laboratoriums, Copenhagen.
Klein, Otto, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Kleinschmidt, Dr. Fritz, Lüttringhausen, Reg.-Bez. Düsseldorf.
Knapp, Rich., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Knorre, Alfred, Hamburg, Georgsplatz 4.
Koechlin, Georges, Fluntern, Zürich, Wiesenstr. 1 bei Frau Rohr.
Koehler, Carl, Offenbach a. M., Liebererstr. 84.
Köhler, Leipzig, Rossstr. 15 III.
Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg.
Koimzoglus, J., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
König, Hans, Chem. Laboratorium, Würzburg.
Konigel-Weisberg, Techn. Chemiker, Komitelskaja, Haus d. Hr.
Stein, Odessa.

- Kopp, Dr. Herrm., Assist. am chem. Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen.
- Koppe, Paul, Berlin, Linkstr. 34 III. rechts.
- Köthe, Gust., Mühlhausen, Thüringen.
- Krey, Dr. Herrm., Director der Mineralöl- u. Paraffin-Fabrik Webau bei Weissenfels.
- Küffner, Carl, Zuckerfabrik, Diószegh (Ungarn).
- Laar, Conrad, Chem. Univ.-Laboratorium, Bonn.
- Lämmerzahl, M., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
- Lange, Dr. W., Neues chem. Laboratorium, Kiel.
- Lebkowski, Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
- Lehne, Adolf, München, Steinheilstr. 12.
- Leonhardt, E., Realschullehrer, Wittenberg, Prov. Sachsen.
- Levy, Siegm., Berlin, Breitestr. 1.
- Liebmann, Adolf, Bonn, Meckenheimerstr. 62.
- Lindemann, Dr. Otto, Okerhüttenwerke zu Oker.
- Link, Dr. G., Chem. Laboratorium des Prof. Böger, München.
- Lobry de Bruyn, Leiden, Houtstraat 5.
- Loisinger, J., Pressburg, Promenade No. 8 II.
- Longo-Liebenstein, Frhr. Dr. med. A. von, Wien IX, Schwarzpaniergasse 3, 19. Stiege Th. 132.
- Louis, D. A., Research Laboratory, Royal College of Chemistry, South Kensington, SW. London.
- Lüdeking, Charles, Heidelberg, Neuenheimer Str. 57.
- Luff, Arthur Pearson, Demonstrator of Chemistry 13 Lisson Street Marylebone Road NW. London.
- Luthy, Otto, Philadelphia, 334 North 3^d Str.
- Mac Gowan, 22 East Claremont Str., Edinburgh, Scotland.
- Mackenzie, George S., Heidelberg.
- Magatti, Giuseppe, Berlin, Friedrichstr. 106 II.
- Mahn, Edm., Chem. Fabrik in Pommerensdorf bei Stettin.
- Mainzer, Carl, Weender Chaussée 23^a, Göttingen.
- Mallmann, F., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
- Mandt, Max, Dr. phil., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
- Markendorf, M., Altmorschen bei Cassel.
- Marsdon, R. Sydney, Tapton Grove, Sheffield, England.
- Martin, Dr. Paul, Zuckerfabrik Wulferstedt bei Neuwegersleben.
- May, Dr. Franz, Eschenheimer Landstr. 34, Frankfurt a. M.
- May, Dr. Oscar, Assistent am technol. Institut der Universität, Freiburg i. Br., Gartenstr. 3.
- Mayer, Benj. F., pr. Adr. Carlebach & Cahn, Mainz.
- Meyer, A. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Tiel (Holland).
- Merril, Dr. N., Frederic, Care of Messrs. Prestou & Merrill, 95 State Str. Boston, Mass., U. S. A.

- Messerschmidt, A., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Miller, Heinv. von, Wien III, Heumarkt 11.
Möhlau, Dr. Rich., Assistent am kgl. sächs. Polytechnicum, Dresden.
Morris, George, H., 64 Ashley Road, Bristol, England.
Mott, Dr. phil. H. A., New-York, Wallstr. 98.
Mrozowski, J., Warschau, Franziskanskastr. 14.
Mühlhäuser, O., p. Adr.: K. Gerhardt; Hottingen, Thalstr. 24, Zürich.
Muir, Archibald, Glasgow, 243 Sanchiehallstr.
Müller, Albrecht, Heidelberg, Univ.-Laborat.
Müller, K., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Münder, Dr. G., Chem. Fabrik von Bieber; Uhlenhorst bei Hamburg.
Myers, John A., Göttingen, Rohnsweg 3^a.
Natanson, Stanislaw, Berlin, Thiergartenstr. 17^a.
Nauen, Otto, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Nevile, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England.
Niese, E., per Adr.: Matthiessen & Wiechers, Jersey City.
Opwyrd, R. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Nymwegen.
Ostermaier, Herrm., Chem. Laborat. des Polytechnicums, München.
Ott, Carl, Chem. Universitäts-Laboratorium, Dresden.
Parrisius, Alfred, Berlin, Zimmerstr. 92.
Paterson, W. G. Spence, Edinburgh, Pittstr. 24.
Pechmann, Dr. H. Freiherr von, München, Schönfeldstr. 20 II.
Peters, Adolf, p. Adr.: Hrn. Theodor Peters, Chemnitz.
Pini, Dr. phil. J., Wolfenbüttel.
Plamineck, Gottlieb, Chem. Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Plimpton, R. T., Barfüsser Thor, Villa Schmidt, Marburg.
Ponndorf, Dr. L., Mügeln bei Pirna.
Praetorius, Dr. Heinrich, Breslau, Gartenstr. 4.
Praetorius-Seidler, Gustav, Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Prochazka, Dr. Georg A., 162 Second avenue, New York.
Purdie, Thomas, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Pusch, Apotheker und Medicinalassessor, Dessau.
Reichardt, Dr. Emerich, Assistent, Universität Czernowitz.
Reimann, W., Chemiker, Uerdingen a./Rh.
Reingruber, Joh. Fried., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Reuter, Dr. Aug., Assistent, Chem. Univ.-Laboratorium, Rostock.
Richardson, Clifford, 1817 Spruce Str., Philadelphia, U. S. A.
Rickmann, R., Kalk bei Cöln a. R.
Riebeck, Emil, Freiburg i. Baden, Zähringerstr. 9.
Risler, E., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. B.
Robinson, G. Carr, Hull, Royal Institution.
Robinson, J., Downside, Stocke Bishop, Bristol.
Röhre, Reiner, cand. chem., Chem. Laboratorium, Freiburg i. Br.

- Rooseboom, H. W. B., Assistent am chem. Laboratorium der Universität Leiden.
- Rosicki, Chem. Laboratorium der Cantonschule in Chur.
- Rössler, William, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen.
- Rüdiger, Dr. A., Apotheker, Homburg v. d. Höh.
- Sauer, A., Braubach, a. R., Nassau.
- Schäfer, Dr. Max, Berlin, Strassburgerstr. 59.
- Schäfer, Dr. Paul, Rgut Tackau b. Deuben (Weissenfels-Zeitzer Bahn).
- Schaumann, Wilh., Assist. am chem. Laborat. der Thierarzneischule, Schlösser, A., Elberfeld. [Berlin.
- Schlossmann, Theodor, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
- Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Trade and Mining Schools, Nelson Str., Bristol, England.
- Schmidt, H., Chem. Institut, Strassburg i. E.
- Schneider-Mundt, Jul., Chem. Institut, Strassburg i. E.
- Schnell, Wilh., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
- Schnitzler, Otto, Schalke (Westphalen).
- Schobig, Dr. Eug., Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
- Schönborn, Jul., Krakau.
- Schulerud, Ludw., Chem. Universitäts-Laboratorium, Christiania.
- Schwennicke, Rob., Leipzig, Salzgasse 6 III.
- Siats, Dr. Heinrich, Hildesheim, Bergsteinweg No. 59^c.
- Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland).
- Staub, A., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
- Stebbins, James H., Paris, p. Adr.: Msr. Monroe & Co., 7 Rue Scribe.
- Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland.
- Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen.
- Stelzer, Dr. W., Pegau bei Leipzig.
- Stempnewsky, Stanislaw, Assistent a. techn. Institut, St. Petersburg.
- Stirner, G., München, Landwehrstr. 31.
- Stoddard, Prof. J. T., Northampton, Mass. U. S. A.
- Stricker, G., Bonn.
- Stuart-Forster, Queen Anne's Mansions, Londons SW.
- Sturler, A. L. de, 's Gravenhage, Sprui 227.
- Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz).
- Tassinari, Gabriele, Rom, Istituto chimico, Panisperna.
- Tedeschi, Vittorio, Triest, Via Spiridione 7.
- Terrisse, H. A., Laborat. de Chimie, Place du Tunnel No. 8, Lausanne.
- Theodor, Richard, Universitäts-Laboratorium, Königsberg i. Pr.
- Thompson, C. M., Cambridge, Trinity College.
- Thummel, Dr. Martin, Barmen.
- Thurach, Hans, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
- Tönnies, Paul, Univ.-Laborat., Genf.

- Trümpfer, E., Zürich, Stadelhoferst. 25.
 Ullik, Dr. Franz, Lehrer a. d. höheren landwirthschaftl. Lehranstalt,
 Liebwerd bei Tetschen.
 Voller, Fr., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
 Vollmar, Gust., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
 Wagner, Julius, Leipzig, Brüderstr. 12.
 Waller, F. G., Chem. Laboratorium der polytechn. Schule in Delft.
 Wayne, E. S., Dr. med., Cincinnati, Ohio.
 Weber, Dr. A., Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium, Zürich.
 Weber, Gust., Aachen, Neupforte 16.
 Wegscheider, Rudolf, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
 Weickert, Dr., Zuckerfabrik von Schöller, Peile, und Brockhoff, Düren.
 Weiland, Dr. W., Gröningen bei Halberstadt.
 Weiss, J., Heidenheim (Württemberg. Cattun-Manufactur).
 Westphal, Hauptmann a. D., Sonderburg bei Flensburg.
 Weyl, Dr. Theodor, Privatdocent, Erlangen.
 Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiana.
 Wilkens, Dr. Franz, Porz a. R. bei Wahn.
 Wilm, Dr. Theodor, Chem. Laborat. d. technol. Instituts, St. Petersburg.
 Wilm, Victor v., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
 Witthaus, Rud., Professor, New York.
 Wolff, L., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
 Wollny, Dr. R., Wageningen (Holland).
 Wülffing, Carl, Oberingelheim a. R.
 Wundt, E., Neues chem. Laboratorium, Kiel.
 Zeitler, Dr. J. N., Schweinfurt, Spitalstr. 2 bei Buchdr. Giegler.
 Zimmermann, Julius, Berlin, Luisenstr. 22.
 Zink, Alois, Berlin, Köpnickstr. 165 I.
 Zscheye, Herrm., Leipzig, Georgenstr. 30 II.
 Zuber, Lorenz, Sabnitz bei Brix in Böhmen.

Ferd. Tiemann,
 z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Januar 1880 im Saale der
 Bauakademie am Schinkelplatz.

Autorenregister.

A.

- Aarland, G., Gehaltsbest. v. Erzen u. Hüttenprod. 270.
- Abbot, G. E., Ueber Pyrophosphorsäureäther 1355.
- Abel s. Nobel.
- Abeles, Zuckergeh. d. normal. menschlichen Harns 1704.
- Adam s. Grimaux.
- Adler, A., Ueber Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige neue Deriv. des Chrysens 1889.
- Ador, E. u. Crafts, J. M., Einw. von Phtalsäureanhydrid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2087.
- u. Meier, F., Darst. und Deriv. der Xylylsäure 1968.
- u. Rilliet, A., Ueb. durch Einw. v. Methylchlorid auf Benzol in Gegenw. v. Aluminiumchlorid erh. Kohlenwasserstoffe 329. Ueb. Deriv. der drei Toluylsäuren 2298.
- s. Friedel.
- Adrianowsky, A., Einw. d. Aluminiumchlorids auf Essig- und Schwefigsäureanhydrid 688. 853.
- Aeolson, Best. des Schwefels in den Pyriten 2150.
- Albert, H. u. Siegfried, L., Werthbest. d. Superphosphate 1134.
- Alexejeff, W., Ueb. molek. Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten. Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII. Ueb. Wärmeerscheinungen beim Mischen gesättigter Alkohole mit Wasser 2172.
- Allary, Volumetr. Jodbest. 2378.
- Allihn, F., Ueb. gechlorte Metallacetessigäther 1298.
- Almén, A., Die Eisenwasser von Carlstad 1724. Anal. des Fleisches einiger Fische 1725.
- Amato u. Figuera, Ueb. Mofettengase 2366.
- Andreasch, R., Ueb. die Zers. des ameisensauren Ammoniums in höherer Temperatur 973. Ueb. die Zers. des Sulphydantoin durch Bariumhydrat 1385. Ueb. eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Reaction 1390.
- Andreoni, G., Const. des Nicotins 1698.
- Annuschatt, A., Zur Bleiausscheidung durch den Harn 2164.
- Anschütz, R., Ueb. Tetrabromäthane 2073. Ueb. Fumar- und Maleinsäureäther 2280.
- u. Aschmann, Ueb. die Aether der Bromfumar- und Brommaleinsäure 2283.
- u. Kinnicutt, L. P., Ueb. Phenylglycerinsäure oder Stycerinsäure 537.
- Antweiler s. Claisen, L.
- d'Arcy Power, H., Ueber Ammoniummagnesiumchlorid 1216.
- Armstrong, H. E., Ueb. Terpene, Campher u. verwandte Verb. 1357.

- Einw. von Jod auf Terpentinöl 1756. Bild. des Cymols und des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$ durch Einw. von Schwefelsäure 1759.
- u. Matthews, Ueb. Campherabkömmlinge 1358.
- u. Tilden, W. A., Einw. von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ 1357. 1752.
- Aronheim, B., Ueb. d. essigsäure Chlor und Jod Schützenberger's 26. Einwirk. d. Salpetrigs. auf Resorcinäther 30. Einw. d. Salpetrigs. auf Zinnphenylchlorid 509. Replik (Reaction von Metallchloriden auf Kohlenwasserstoffe) 1160.
- Aschenbrandt, H., Ueb. *p*-Diäthylbenzol aus *p*-Dibrombenzol 1303.
- Aschman s. Anschütz, R.
- Atwood, G., Quant. Best. v. Quecksilber 498. Südamerikanisches Gold 848.
- Aubry, Nachweis der Salicylsäure in dunklen Flüssigkeiten 1135.
- Austin, A., Ueb. Diamylbenzol 2148.
- B.**
- Babcock, S. M. s. Hübner, H.
- v. Babo, L., Selbstthätige Wasserquecksilberluftpumpe 667. App. zur Best. der Gasdichte kleiner Gasmenngen 2185.
- Baeyer, A., Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Isatin u. verw. Substanzen 456. Ueb. d. Diphenylphtalid (Phtalophenon) u. α -Phenolphtalein 642. Ueb. die Gruppe des Indigblaus 1309. Synth. des Chinolins 1320. Verh. von Indigweiss zu pyroschwefelsaurem Kalium 1600.
- Balland, Ueb. den Palmwein von Laghouat 2162.
- Ballin s. de Forcrand.
- Ballo, M., Einw. wasserentzieh. Mittel auf d. Camphersäure u. deren Amide 324. Const. der Campherverb. 1597.
- Balsohn, Einw. von Aethylen auf Benzol und Aluminiumchlorid 2093.
- Balsohn s. a. Friedel.
- Bandrowski, E., Ueb. d. Verh. d. Dibrombernsteinsäure geg. Wasser 344. Ueb. Acetylendicarbonsäure 2212.
- Barbieri, J. s. Schulze, E.
- Bardy u. Bordet, L., Darst. v. Methylameisensäureäther, u. reinem Methylalkohol 668. Best. dess. im Methylen des Handels 669.
- Barisch, F., Ueb. Bromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure 2020.
- Barth, L. u. Goldschmiedt, G., Ueb. die Ellagsäure 1237.
- u. von Schmidt, M., Ueb. Derivate der α -Phenoldisulfosäure 1260.
- u. Schreder, J., Einw. v. schmelz. Aetznatr. auf Phenol u. Synth. v. Phloroglucin 417. Oxyd. d. Resorcins zu Phloroglucin 503. Einw. v. schmelzendem Aetznatron auf aromat. Säuren 1255.
- Baswitz, M., Z. Kenntniss d. Diastase 1827.
- Baudrimont, Einfluss gefärbter Gläser auf das Verdampf. des Wassers 2088.
- Baumann, E., Berichte über physiologische Chemie 699. 1701. 2164. 2248. Bild. von Hydro-*p*-cumarsäure aus Tyrosin 1450. Oxyd. von Ammoniak zu Salpetrigsäure durch Pyrogallussäure und Aetzkali 1553. Entstehung des Phenols im Thierkörper und bei der Fäulniss 2166.
- u. Brieger, L., Ueb. die Entstehung von Kresolen bei der Fäulniss 706. Zur Kenntniss des Parakresols 804. Ueb. Indoxylschwefelsäure, das Harnindican 2166.
- u. Preusse, C., Z. Kenntniss der Oxyd. und Synth. im Thierkörper 706. Ueb. Bromphenylmercaptursäure 806.
- u. Tiemann, F., Const. des Indigos 1098. 1192.
- Baur, A., Ueb. d. Thioharnstoff d. Dimethyl-*p*-phenylendiamins 533.
- s. a. Meyer, R.

- Bayer, H., Säuren der menschlichen Galle 2249.
- Beamer, M. u. Clarke, F. W., Ueb. neue Anilinsalze 1066. Ueb. pikrinsaures Lithium 1068.
- Béchamp, Bild. von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure durch Hefe allein 1212. Bild. von Alkohol bei der Verwes. thierischer Gewebe 2268.
- v. Bechi, G., Ueb. Succinylverb. d. Toluidine 25. 320. Neue Bildungsweise d. Ketone 463. Löslichkeitsbest. einiger Theerbestandtheile 1976.
- Becker, G. F., Red. d. Wägungen auf den luftleeren Raum 663. Unters. auf Bienenwachs 2099.
- Behrens, Kryst. Best. des Quecksilberchlorojodids 608. 1189.
- Beilstein, F. und Jawein, L., Ueb. d. quant. Best. d. Zinks 346. Behandl. d. Bunsen'schen Elemente 348. Ueb. die quantit. Best. d. Cadmiums 759. Trenn. des Mangans vom Eisen 1487. 1528. 2096.
- u. Kurbatoff, A., Oxyd. d. Nitronaphtalins u. Bromnaphtalins 688. 698.
- Beketoff, N., Ermittlung d. Wärmecapacität d. Wasserstoffs 686. Best. der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, Verh. d. Natriums zum Natriumhydroxyd und des Wasserstoffs zum wasserfreien Natriumoxyd 856.
- Le Bel, A., Ueb. rechtsdrehend. Amylalkohol 366. Darst. d. Propylens 382. Ueb. das synth. Methylpropylcarbinol 2163.
- u. Greene, W., Ueb. d. norm. Dimethyläthylen 281. Einw. v. Zinkchlorid auf Methylalkohol 372. Einw. v. Zinkchlorid auf norm. Butylalkohol 2262.
- Bell, C. J., Einw. von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen 1271.
- Bellucci, G., Ueb. d. Wasserstoffhyperoxyd in Pflanzensäften 136.
- Ozonbild. durch Oele, Kohlenwasserstoffe, Blumen, Parfums, Alkohole u. Aldehyde 1699.
- Bělohoubek, A., Directe Darst. des Propylenglycols aus Glycerin 1872.
- van Bemmelen, J. M., Ueb. den Zustand der phosphorsauren Alkalien in wässriger Lös. 1675.
- Benedikt, R., Ueb. Tribromphenolbrom u. Tribromresorcinbrom 1005. Ueb. Bromoxylbenzole 2185. 2255.
- s. a. Weselsky, P.
- Bennet, W. Z. u. Hill, H. B., Ueb. Dichloracrylsäure aus Mucochlorsäure 655.
- Beran, A. s. Wurster, C.
- Berger, F., Ueb. Guanidine des *o*-Toluidins und deren Cyanderiv. 1854.
- Bernheimer, O., Ueb. organ. Ferrocyanverb. 408.
- Bernthsen, A., Die Chemie auf der Naturforscherversamml. in Baden-Baden 2182.
- u. Klinger, H., Ueb. Sulfinverb. der Thioharnstoffe 574.
- Berthelot, Ueb. Ueberschwefelsäure 275. Rotationsvermög. d. Metastyrols 286. Zers. d. Hydracide durch Metalle 359. 1018. Wärmeentwicklung b. chem. Verb. 365. Ozon unter d. Einfl. d. elektr. Stromes, Therm. Werthe d. Halogenäther im gasförm. Zust. 377. Wärmetönung bei der Verb. von Kohlenoxyd mit anderen Elementen 838. Ueb. d. spec. und die Schmelzwärme des Galliums 839. Umsetzungen zwischen schwachen Säuren. Ueb. d. Rotationsvermögen des Styrolens 840. Ueb. die relativen Affinitäten und die gegenseitigen Umsetzungen des Sauerstoffs und der Halogene 1015. Ueb. die gegenseit. Zers. zwischen Sauerstoff, Schwefel und den mit Wasserstoff verbundenen Halogenen 1019. Langsame Veränderung des Weins bei seiner Aufbewahrung 1210. Therm. Unters. über die Alkaliamalgame,

- Const. 2078. 2086. Rolle der nebenwirkenden Säuren bei der Aetherific. 2083. Analogie des Cyans mit Chlor 2153. Verdampfungswärme des Diamylens 2156. Verbrennung des Pulvers 2160. Galvan. Oxyd. des Goldes 2379. Zers. des Selenwasserstoffs durch Quecksilber 2380.
- Biedermann, R., Patentberichte 139. 206. 305. 707. 711. 858. 1025. 1137. 1220. 1361. 1492. 1732. 2021. 2106. 2191. 2271. 2387.
- Bielefeld, M., Ueb. Deriv. des Isodurois 2176.
- Bignamini, A. s. Musso, G.
- Bimmermann, Umw. der Stärke im Organismus 2168.
- Binder, F., Ueb. d. Harnstoffe d. Dimethyl-*p*-phenylendiamins 535.
- Binz, C. u. Schulz, H., Chem. Ursache der Giftigkeit des Arseniks 2199.
- Birnbaum, K., Ueb. ein neues Salz einer Iridiumbase 1544.
- u. Mahn, M., Verh. des wasserfreien Calciumoxyds gegen Kohlen säureanhydrid 1547.
- Bischof, O. s. Wallach, O.
- Bischoff, G., Best. geringer Mengen Blei 129.
- Bishop, E. P., Darst., Big. und spec. Gew. von jodsäurem Magnesium 1398.
- Blakemore, J. R., Spec. Gew. von zweifach citronensaurem Ammonium, dreifach citronensaurem Natrium 1399.
- Blankenhorn, E. s. Gamgee, A.,
- Blattner, G. s. Michler, W.
- Bleibtreu, H. s. Wallach, O.
- Blennard, Einw. v. Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff 368.
- Blomstrand, C. W., Correspondenz aus Lund 1713. Ueb. die Vorsilben Bi- und Di- 1713. Titanate von Smaland und üb. die Unters.-Meth. bei derartigen Mineralien 1721. Ueb. Chromammoniumverb. 1728. Verh. des Platinchlorids zum Silbersalz 1729.
- Blyth, A. W., Zus. der Milch von gesunden und kranken Kühen 1216.
- Bodewig, C., Kryst. Best. v. Brom- u. Dibromhydrozimmtsäure, Methyl- u. Aethyläther d. letzt., Dibenzoylphenylglycerinsäureäther 537; v. Benzoylcyanid 626. Ueb. die Nitrobenzoesäuren Fittica's 1983. Kryst. Best. von Dibrombernsteinsäurediäthyl- u. -dimethyläther 2281.
- Böttger, H., Darst. von Ozon. Nachw. von Mangan. Darst. von Wasserstoff durch Natrium 2187. Ueb. Schwefelverb. 1469.
- Böttlinger, C., Z. Kenntniss d. Glyoxylsäure 244. Ueb. d. Wassergehalt d. glycols. Calciums 464. Ueb. eine neue Base $C_{19}H_{18}N_2$ 975. Zur Kenntniss des Benzolsulfids und des Benzothialdehyds 1053. Neue Darst.-Weise der Schwefeldimilchsäure 1425. Zers. der Mesoxalsäure durch Schwefelwasserstoff 1956.
- Boguski, J. G., Nekrolog auf H. B. Fudakowski 1038.
- Bolckon u. Vaughan, Entphosphorung des Eisens 850.
- Bong, G., Anal. d. Silicate mittelst Bleioxyd 280.
- Bordet, L. s. Bardy.
- Bouchardat, G., Umw. d. Valerylens in Terpilen. 375. Umw. der Weinsäure in Glycolsäure und Brenztraubensäure 2154. Ident. von Diisoprenhydrat und Kautschin mit Terpin 2261.
- Bouchut s. Wurtz.
- Bourcart, R., Einw. v. Ammoniak auf Anthrachinonsulfosäuren 1418.
- s. a. Graebe, C.
- Bourgeois, H., Darst. von kryst. chromsaurem Barium 842.
- Bourgoin, E., Ueb. d. Keton d. Dibrenzweinsäure 286. Lösl. d. Salicyl- u. Benzoësäure 382. Ueb. Bromcitronsäure 1015. Neue Säure aus der Bromcitronsäure 2263. Lösl. der Benzoësäure und Salicylsäure 2379.

- Boussingault, Zus. d. Milch v. *Brosimum Galactodendron* 374.
- Boutmy, Thermochem. Unters. üb. Nitroglycerin 2263.
- Boutroux, Ueber Milchsäuregärung 293.
- Bovet, V., Ueb. die antisept. Eig. d. Pyrogallols 2012.
- Brauner, B., Einw. von Silbercyanat auf Isobutyljodid 1874. Ueb. Molekularumlagerung der Isobutylgruppe 1877.
- Breen, H., Spec. Gew. von ameisen-saurem Zink, Cadmiumbarium 1399.
- Brenken, O., Ueb. mineral. Schmieröle 2256.
- Brescius, Anal. d. Weinstein 280.
- Breslauer, M., Deriv. des Epichlorhydrins 2021.
- Brieger, L., Ueb. d. Aromat. Prod. d. Fäulniss aus Eiweiss 705. Ueb. Skatol 1985.
- s. a. Baumann, E.
- Brögger, W. C., Ueb. Mosandrit, Astrophyllit und Thomsonit 1731.
- Brown, F. D., Fractionirte Destillation 1218.
- , H. T. und Heron, J., Ueb. die Stärke und deren Umw. 1477.
- , J. T., Ueb. Dampfdichtebest. 392.
- Brühl, J. W., Ueb. d. Grenzen d. Anwendbar. d. Dampfdichtebest. in d. Barometerleere 197. Verf. z. Reinig. d. Quecksilbers 204. 576. Darst. d. Divaleryls 315. Beziehungen zwischen den physikal. Eig. organ. Körper und ihrer chem. Const. 2135. 2183.
- Brunck u. Vischer, Ueb. ein neues Carbazol aus d. Steinkohlentheer 341. 2242.
- Brunner, H., Ueb. Desoxalsäure u. deren Zers. in Tartronsäure 542.
- und Hochreutiner Oxyd.-Prod. d. Mannits, d. Glycosen u. Saccharosen 549.
- Bruylants, G., Neue Darstellungsmeth. von Jod- und Bromwasserstoffsäure 2059.
- Buchner, M., Verfälschung des Bienenwaxes 1352.
- Büchner, E. W., Z. Kenntniss d. Ultramarins 234.
- Buisine, A. s. Duvillier, E.
- Bunge, G., Ueb. das Verh. der Kalisalze im Blut 703.
- Bungener, H. s. Gräbe, C.
- Buri, E., Ueb. Japanwachs 2015.
- Burmey, W. s. Humpidge, T. S.
- Butlerow, A., Ueb. Isotributylen 1482.
- s. a. Wischnegradsky, A.
- Byasson, Ueb. Trichloracetal 368.
- Byk, S., Entschwefelung von Rhodan-guanidin 1013. 2180.

C.

- Cahours, Ueb. Sesquizinnpropyljodid 1212.
- u. Etard, Ueb. ein Deriv. des Nicotins 1712.
- u. Demarçay, Einw. v. Oxalsäure auf prim., sec. u. tert. Alkohole 283. Ueb. Zinnpropyle und Zinnisopropyle 2079. Ueb. Zinnbutyle und Zinnamyle 2153. Ueb. Säuren aus den Verseifungsprod. neutraler Fettkörper 2257.
- Cailletet u. Pictet, R., Verflüssigung d. permanenten u. anderer Gase 274.
- Calm, A., Dampfdichte constant sied. wässrig. Säuren 613. Const. d. Parabansäure 624.
- Campbell, J. s. Mills, E. J.
- Cannizzaro, S. u. Carnelutti, G., Ueb. einige Derivate des Santonins 1574.
- Canzoneri, F. s. Paternò, E.
- Carl, F., Veränderungen des isäthion-sauren Ammoniums bei höherer Temperatur 1604.
- Carnelley, T., Bezieh. zwischen d. Schmelzp. und Ausdehnungscoeff. d. Elemente 439. Dampfd. des Zinnchlorürs 1836. Mendelejeff's periodisches Gesetz und die magnet. Eig. der Elemente 1958.

- Carnelley, T. u. Williams, W. C., Best. hoher Siedep. 1360.
- Carnelutti, G. s. Cannizzaro, S.
- Carnot, A., Vol. Best d. Kaliums 279. Vork. von Borsäure im Mineralwasser von Rohat 2150. Anw. des Schwefelwasserstoffs bei Anal. auf trockenem Wege 2158.
- Caventou, s. Girard, C.
- Cazeneuve, Oxyd. Wirk. des Kupferoxyds 2268.
- Chancel, G., Ueb. Nitroverb. v. Ketonen 287.
- Le Chatellier u. Mallard, Nachw. des Grubengases in der Luft 1213.
- Chroustchoff, Thermochem. Unters. über Bernsteinsäure u. Deriv. 2269.
- Ciamician, G. L., Verb. des Ammoniakgummiharzes bei der Dest. über Zinkstaub 1658.
- Claësson, P., Ueb. die Schwefelsäureäther des Methyl- u. Aethylalkohols 1204. Ueb. die Aetherschwefelsäuren der mehrsaurigen Alkohole und Kohlenhydrate 1719. 2016.
- Claisen, L., Z. Kenntniss d. Benzoylcyanids u. d. Phenylglyoxyssäure 626. Ueb. d. Amide d. Phenylglyoxyssäure 632. Reaction auf Phenylglyoxyssäure 1505.
- u. Antweiler, Ueb. Phenyldichloracetonitril 626.
- u. Shadwell, J., Synth. d. Isatins 350.
- u. Thompson, C. M., Ueb. m-Isatinsäure 1942.
- Clarke, F. W., Spec. Gew.-Best. (Strychnin, Strichninchlorplatinat, Berberinhydrochlorat und -chlorplatinat, Aethylaminchlorplatinat) 1399.
- s. a. Beamer, M.
- Classen, A., Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde, des Zinks vom Mangan. Best. von Kobalt, Nickel und Zink 1015. 2097.
- Clausius, Verb. der Kohlensäure in Bezug auf Druck und Temp. 2190.
- de Clermont, P., Darst. v. Trichlor-essigsäureanhydrid 281. Einw. der Ammoniumsalze auf einige Metallsulfide 1711. 2092.
- u. Frommel, Trenn. d. Arsens v. Metallen 279. Dissociation d. Schwefelmetalle 360. Bild des Aurins 1211. Ueb. Schwefelbäder 2092.
- Cleve, P. T., Chlorzinn-saure Salze seltener Metalle. Ueb. Terbin u. Ytterbin 837. Deriv. von η -Dichlor-naphtalin. δ -Nitronaphtalinsulfosäure und δ -Dichlor-naphtalin 1714. Ueb. Scandium 2264. Zwei neue Metalle aus dem Erbin 2266.
- Cloez, Bild. v. Kohlenwasserstoffen aus Eisenmanganlegierungen durch Wasserstoff 282.
- Coale, R. D. s. Remsen, J.
- Cochin, Nichtexistenz des lösl. Alkoholferments 2164.
- Conen, J., Ueb. einige Deriv. des Citronensäuretriäthyläthers 1653.
- Conrad, M., Darst. einfach und zweifach organisch substituierter Malonsäuren 749. Ueber Formyltricarbonsäureäther 1236.
- Conty u. de Lacerda, Curare aus Strychnos triplivra 2269.
- Cooke, J. P., Ueb. das Atomgew. des Antimons 2123.
- de Coppet, L. C., Ueb. d. beim Lösen von schwefels. Natrium hervor-gebrachte Wärmeentwicklung 248.
- Coppola, M., Bild. von Eisenglanz auf Vesuvlava 2368.
- Coquillon, Anal. der Gase aus Siemens'schen Oefen 2081.
- Cosack, J., Ueb. Kohlensäurederivate der isomeren Toluidine 1449.
- Cossa, A., Ueb. Serpentine 137. Ueb. d. weite Verbreit. v. Cer, Lanthan u. Didym 362. 683. Ueb. d. Serpentin v. Verrayes 672.
- Counciler, C., Ueb. organ. Borverb. 132. Ueb. Fluorborsäureäthylen 1967.
- Crafts, J. M., Siedep. des Sulfotoluids 1177, des Anthrachinolins 1418.
- s. a. Ador, Friedel.

- Cronquist, W., Ueb. die feuerfesten Thone in der Kohlenformation Schonnens, Ueber die Brenntorfmoore Schwedens. Zur Anal. des Branntweins 1726.
- Cross, C. F., Ueb. die Lös. von Thonerdehydrat in Ammoniak und ein isomeres Thonerdehydrat 849.
- u. Higgin, A., Zers. des Wassers durch gewisse Metalloide 846.
- s. a. Sugiura, S.
- Custer, E., Einw. des Chlorkohlensäureäthers auf Mono- und Diamylamin 1328.
- D.**
- Dahl, T., Norwegium, ein neues Metall 1731.
- Dale, R. S. u. Schorlemmer, C., Ueb. Aurin 301. Ueb. die Umw. von Aurin in Trimethyl-*p*-rosanilin 850. Ueb. Suberinsäure und Azelaänsäure 2383.
- Dal Sie, Säuren aus dem Extract von Pyrethrum 2368. 2093.
- Danesi, L., Oxyd. von Essigsäure 2366.
- David, R., Trenn. u. Best. d. Oelsäure u. d. Stearins bei d. Verseif. v. Talg 280.
- s. a. Prunier, L.
- Debray, Oxyd. das Eisens im Wasserstoffstrom 2086.
- s. a. Deville, H. St. Claire.
- Debus, H., Ueb. d. Form. d. Glyoxylsäure 134.
- Defresne, Ueb. die Salzsäure im Magensaft 2381.
- Degener, P., Einw. schmelz. Alkalien auf organ. Sulfosäuren 2179.
- Dehnst, J. s. Liebermann, C.
- Delachanal u. Mermet, Neue Methode der Schwefelbest. 2149.
- s. a. Vincent.
- Delafontaine, M., Ueb. d. Philippium u. Decipium 363.
- Delffs, Verh. des Schwefelwasserstoffs gegen die Salze schwerer Metalle 2182.
- Del-Zanna s. Guareschi, J.
- Demant, B., Wirk. des menschlichen Darmsaftes 1705. Zur Chemie der Muskeln 2166. Zers. des Glycogens in den Muskeln 2248. Ueb. Extractivstoffe der Muskeln 2251.
- Demarçay, E., Ueb. Isobutylacetyl-essigsäure 282. Ueb. Tetrinsäure u. Homologe 379. Ueb. d. Homolog. d. Oxyheptinsäure 670. Const. d. Tetrinsäure, Oxytetrinsäure u. Homologen 842.
- s. a. Cahours.
- Demel, W., Ueb. Roussin'sche Salze 481. 1948. Zur Kenntniss der phosphorsäuren Salze des Zinks 1171. Ueb. Zink- und Cadmiumsalze der Arsensäure 1279. 1949.
- Demole, E., Partielle Synth. d. Milchsuckers und über die Synth. des Rohrzuckers 1935. Const. des Dibromäthylens 2245.
- Dennstedt, Darst. u. Eig. von Toluylendisulphhydrat 1640.
- Denzel, J., Chlorbrom- u. Bromsubstitutionsprod. d. Äthylens 663. Halogenderiv. des Äthans u. Äthylens 2207.
- Déon, Ueb. neutralen und Invertzucker 2150. Ueb. Palmzucker von Calcutta 2152.
- Descamps, Ueb. Arsenmetalle 277. Ueb. Kobaltcyankalium und Deriv. 361.
- Deshayes, Verhältnisse zwischen der chem. Zus. und den physikal. Eig. verschiedener Stahlsorten 840.
- Destrem, A., Einw. v. Benzoylchlorid auf Leucin 290. Einw. v. Benzoesäure auf Leucin, Dest. v. Cholsäure üb. Zinkstaub 373.
- s. a. Schützenberger, B.
- Deutsch, A., Ueb. Aether der dreibasischen Ameisensäure 115.
- Deville, H. St. Clair, Dissoc. d. d.

- Platingruppe angehörnden Metall-
oxyde 364.
- Deville, H. u. Debray, Künstl. Laurit
u. eisenhaltige Platinminerale 2269.
- Dieck, E., u. Tollens, B., Ueb.
Kohlehydrate der Topinamburknolle,
besonders das Lävulin 2173. 2387.
- Diehl s. Gräbe, C.
- Dietzell, B. E. u. Kressner, M.
G., Best. d. Phosphorsäure im Fisch-
guano 1134.
- Dieulafait, Vork. des Lithiums im
Seewasser 1211.
- Ditscheiner, L., Kryst. Best. von Amy-
lidenanilin 74, Nitrocinminol 77, Ni-
trocuminsäure 78, Cyansäure 174,
Berberonsäure, Oxycinchomeronsäure
413, zweifach saurem phosphors.
Zinkoxyd 1172, von picolinsauren
Salzen (Ammonium, Magnesium,
salz., Platindoppel) von Nicotinsäure
und ihrer Salzsäureverb., von α - u.
 β -Picolinplatinchlorid 1995.
- Ditte, Einw. d. Hydracide auf schwe-
fels. Quecksilber 361. Einw. d. Ni-
trate auf Salpetersäurehydrat 2268.
2270.
- Dittler, F. s. Michaelis, A.
- Dittrich, E. s. von Perger, H. R.
- Dobbie, J. J. u. Ramsay, W., Zers.-
Prod. d. Chinins u. verw. Alkaloide
392.
- Döbner, O., Ueb. eine Reihe homo-
loger, in der Methylanilinindustrie
beobachteter, tertiärer Diamine 810.
Erwiderung auf die Bemerkung von
E. u. O. Fischer (Malachitgrün)
1010. Einw. des Benzoylchlorids
und des Benzotrichlorids auf Phenole
2186. Ueb. die Verb. des Benzotri-
chlorids mit Phenolen und tertiär.
aromat. Basen 1462.
- u. Wolff, W., Synth. v. Oxyke-
tonen durch Einführung v. Säure-
radicalen in Phenole 661.
- Dölter, C., Best. von Eisenoxydul in
Silicaten 128.
- Donath, E., Nachw. freier Chromsäure
neben ihren Salzen u. v. Mono-
neben Dichromaten 129. Die spec.
Wärme des Uranoxydoxyduls und
d. Atomgewicht des Urans 742. Ueb.
d. Darst. des Bariums aus Barium-
amalgam 745. Best. von Kobalt und
Nickel 1868.
- van Dorp, W. A. s. Hoogewerff, S.
Dotto-Scribani, F., Werthbest. des
Weinsteins u. Citronensaftes 384.
- Dragendorff, Bild. von Mannit bei
der Milchsäuregärung 2015.
- und Stahre, Ueb. die Samen von
Paeonia peregrina 2015.
- Drechsel, E., Darst. kryst. Eiweiss-
verb. 1470. Elektrolyt. Vers. 2181.
Ueber Harnstoffpalladiumchlorür 2387.
- Dumas, Absorpt. v. Sauerstoff durch
Silber 277.
- Dunin, M., Ueb. die Verryken'sche
Zerstörungsmeth. bei toxicolog. chem.
Unters. auf Metallgifte 2014.
- Dupré, A., Versch. Derivate d. Gal-
liums 277. Ersatz v. Sauerstoff durch
Schwefel in d. Fettreihe 286. Ueb.
Wasseranalyse 303.
- u. Hake, H. W., Ueb. Best. ge-
ringer Mengen Kohlenstoff 299.
- Durin, d. Ursachen d. Inversion d.
Rohrzuckers u. d. Zers. d. Glycose
371.
- Duvillier, E., Ueb. Aethyloxybutter-
säure u. Deriv. 280, 370. Ueb. die
von der α -Butter- und Isovalerian-
säure sich ableitenden Amidosäuren
1020. Deriv. d. norm. Methyloxy-
buttersäure 1209. Ueb. ein neues
Isomeres der Angelikasäure 1709.
- u. Buisine, A., Meth. z. Trenn.
d. Aethylamine 376. Ueb. das Tri-
methylamin des Handels 2089.

E.

- Eder, J. M., Ueb. das Verh. von Leim
und Kohlehydraten gegen chroms.
Salze unter Einfluss d. Lichtes 1206.
Unters. des chines. Thees 1352. Ueb.
das Quebrachholz 1353.

- Egger, E., Bilinsäure, ein neues Oxyd-Prod. der Cholsäure 1068.
- Eichler, E., Z. Kenntniss der Octyl-deriv. 1879.
- Eisenberg, L. J., Einw. von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine 2234.
- Ekstrand, Å. G., Ueb. Nitronaphtö-säuren 1393.
- Elder, H. M. s. Rodwell, G. F.
- Eltekoff, A. s. Lagermark, G.
- Emmerling, O., Ueb. einige Phosphor-metalle 152. Ueb. die Abiätinsäure 1441.
- Engel u. Moitessier, Ueb. d. Dis-sociation d. Chloralhydrats 669, des Ammoniumsulfids 2081, 2087.
— s. a. Moitessier.
- Engelhorn, F. s. Fittig, R.
- Engler, Lösl. der Metalle in Petroleum 2186. Vork. von Cumol in Petroleum 2187.
— u. Haass, Best. der Feuergefähr-lichkeit des Petroleums 2184.
- Erdmann, E. s. Fittig, R.
- Erlenmeyer, E., Ueb. die beiden isom. Bromüre $C_3H_5Br_2$ u. üb. zwei isom. Säuren $C_6H_{10}O_2$ aus Diäthyl-glycolsäure 1354. Const. der Phenyl-halogenpropionsäuren 1607. Synth. substituirt. Guanidine 1984.
- Esbach, Harnstoffbest. im Harn 2263.
- Escherich, C. s. Michler, W.
- Etard, H., Darst. d. Amylens 281. Darst. von schwefels. Salzen durch Füllen mit conc. Schwefels. 360. Oxyd. einiger aromat. Verb. 373. Darst. v. Isocuminaldehyd 380. Ueb. die Sulfate 838. Ueb. cyanschweifig-saures Kalium 1209.
— s. a. Cahours, Gall.
- Ezweiler, F. s. Merz, V.
- F.**
- Fahlberg, C., Ueber das flüssige To-luolsulfochlorid und die sogenannte Beckurts'sche Toluol-*m*-sulfosäure 1048.
- Fahlberg, C. u. Iles, M. W., Neue Meth. der Schwefelbest. (Prior.-Anspr.) 2303.
— u. Remsen, J., Oxyd d. *o*-Toluol-sulfamids 469.
- Feuerlein, C., Ueb. aromat. Thioharn-stoffe 1602.
- Ficinus, O., Darst. chem. reiner Weinsäure 2014.
- Figuera s. Amato.
- Fileti, M., Red. v. Hydrocyanbenz-amid u. Amygdalin 296. Ueb. Cin-chonin 423.
— u. Piccini, A., Auffallende Zers. des salzsaur. Phenyläthylamins 1308. 1700. Zers. des salzsauren Aethyl-amins durch Hitze 1508.
- Fischer, E. und O., Bemerk. zur Abhandlung v. Döbner zur Kenntniss des Malachitgrüns 791. Ueb. Farbstoffe der Rosanilingruppe 796. 2344.
—, F., App. zur Best. der Verbren-nungswärme 1694. App. zur Best. des Sauerstoffs in der atmosph. Luft 1696. Ausnutzung der Brennstoffe durch Zimmeröfen 2099.
—, G., Neuer Farbstoff aus *o*-Amido-phenol 1208.
—, O., Ueb. Condensationsprod. ter-tiärer aromat. Basen 1685. Ueb. Condensationsprod. von Aldehyden mit primären aromat. Basen 1693.
— s. a. Fischer, E.
—, W. W., Tetrachlorblei 849.
- Fischli, H., Z. Kenntniss d. *p*-Toluyl-säure u. Terephtalsäure 615. 861.
- Fittica, Ueb. Nitrophenol (Siedep. 190°) 2183.
- Fittig, R., Ueb. unges. Säuren 663. Ueb. polymerisirte ungesättigte Säuren 1739.
— u. Engelhorn, F., Ueb. Polyme-ris. der Methacrylsäure 1739.
— u. Erdmann, E., Ueb. Polymeris-der Zimmtsäure 1743.
— u. Liepmann, H., Const. d. Iso-diphensäure u. d. Fluoranthens 163.

- Fitz, A., Ueb. Spaltpilzgährungen 474.
- Flawitzky, F., Ueb. Hydratation der Terpene 857. 1022. 1406. 2354.
- Fleischer, A. s. Hankó, W.
- Fleitmann, T., Herst. u. Verw. v. walzbarem Kobalt u. Nickel 454.
- Fock, Kryst. Best. des Methylphenylharnstoffchlorids 1165; des Dimethyldiphenylharnstoffs 1167.
- de Forcrand, Bild. org. Ultramarinsorten 376. Bildungsweise des Glycocolls 1712.
- u. Ballin, Ueb. die Ultramarine versch. Metalle 362.
- Foster, W., Wirk. alkohol. Hypobromite auf stickstoffhalt. Körper 135. Ueber die höheren Oxyde von Eisen, Chrom, Mangan und Wismuth 846.
- Franchimont, A. P. N., Ueber essigsäures Zink 11. Ueb. Kohlehydrate 1938. Darst. von Essigsäureäther 2059.
- u. Sicherer, Ueb. d. Farbstoff des Sandel- und Caliaturoholzes 14.
- und Wigmann, Ueb. d. Betulin 7. Ueb. Lactucon 10.
- Frank, Herst. von Brom in fester Form 2186.
- Frankland, E., Ueb. d. Formel d. Glyoxylsäure 135. Ueb. Wasseranalyse 302.
- u. Lawrence, A., Ueb. Zinnäthyl 300. Bleitetraäthyl 845.
- Fraude, G., Ueb. d. Phtalein d. *o*-Kresols 237. Ueberchlorsäure, ein neues Reagenz auf Alkaloide 1558. Ueb. Aspidospermin 1560.
- Freda, P., Ueb. die angebl. Digallussäure 1576. Zers. ders. 1927.
- Freise, E., Neuer Indicator 2257.
- Freitag, B., Ueb. Deriv. der Propionsäure 2181.
- Fremy, Bild. d. Steinkohle 2077.
- Friedel, Einwirk. v. Methylchlorid auf Dimethylanilin u. Aluminiumchlorid 837. Schwefelkrystalle des triklinen Systems 2150.
- Friedel und Balsohn, Darst. von Methylbenzoyl 2150.
- u. Crafts, Aluminiumchlorid als Mittel z. Einführung von Metalloiden in Kohlenwasserstoffe 289. Ueb. d. Einw. d. Chloride v. Aluminium, Zink, Kobalt, Eisen u. Zirkon 373. Synth. des Desoxybenzoin 1080.
- , — u. Ador, Ueb. Deriv. des Durols 1708.
- u. Sarrassin, Darst. von kryst. Quarz 2091. Künstl. Darst. des Hopeits 2149.
- Friedländer, P., Kryst. Best. d. Cinchoninsäure 98.
- Fritzsche, P., Ueb. Oxyphenylelessigsäure und Deriv. 2178.
- Frommel, J. s. de Clermont, P.
- Full, C., Ueb. Aethenyltricarbonsäureäther 752.
- Funaro, A., Ueb. Düngsalze 1927.

G.

- Gabba, L., u. Textor, O., Ueb. d. Einfluss der chem. Zus. des Wassers bei d. Herstellung d. Rohseide 17.
- Gabriel, S., Einw. der Blausäure auf Diazoverb. 1637. Ueb. einige Deriv. der Thiocetsäure 1639.
- u. Michael, A., Ueb. Benzylmethylglycolsäure 814.
- u. Zimmermann, J., Dinitrohydrozimmtsäure u. Deriv. 600.
- Gall u. Etard, Ueb. Di- u. Trihydrostrychnin 374.
- Gamgee, A., und Blankenhorn, E., Ueber Protagon 1229. 2167.
- Gautier, A., Ueb. Weinfarbstoffe 291. Ueb. Wasserentziehung der Kohlehydrate 2092. Ueb. Chlorophyll 2382.
- Gawalowski, A., Umw. des Calciometers in das Azotometer 1134. Kohlensäurebest. (App.) 2257.
- Gay, Absorpt. des Stickoxyds durch Eisenoxydulsalze 2262.
- Gayon, Ueb. d. inact. Glycose in d. roh. Rohrzucker u. d. Melasse 371.

- Gelderman, Anal. des Quecksilberthiochlorojodids 1191.
- Geoghegan, Const. d. Cerebrins 2250.
- Gerresheim, H., Kenntniss d. ammonikal. Quecksilberverb. 665.
- Gerstl, R., Correspondenzen aus London 133. 298. 386. 498. 845. 850. 1024. 1213. 1217. 1356. 1473.
- Geuther, A., Einw. von Natrium auf Phosgenäther und Aethyljodid 1355.
- Giacosa, P., Ueb. d. Gährung d. Oxyvaleriansäure 702. Ueb. d. Wirkung des Amylnitrits auf das Blut 703. Darst. der Phenolglycolsäure und über Pyrogallotriglycolsäure 1472.
— s. a. Nencki, M.
- Giglioli, J., Keimfähigkeit von Samen 2369.
- Gilbert, H., Best. d. Phosphorsäure im Ammoniumsuperphosphat 271.
- Gintl, W. F., Unters. des Ferdinandsbrunnens zu Marienbad 2181.
- Girand, E., Ueb. Indolin. 2155.
— s. a. de Montgolfier.
- Girard u. Pabst, Ueb. Nitrosylverbindungen 365.
- , A., Bild. von Hydrocellulose 2085. Umw. der Hydrocellulose in Nitrohydrocellulose 2158.
- , C., Einw. v. Bariumhydrat auf Violanilin u. analoge Basen 290.
- u. Caventou, Einw. v. Azo- u. Azoxybenzol auf prim. u. sec. Monamine. Einw. v. Baryt auf Chinin u. seine Sulfosäure 290.
- Gissmann, Anal. schwer verbrennlicher organ. Körper 1891.
- Gladstone, J. H. u. Tribe, A., Darst. v. Zinkmethyl 134. Wirk. v. Körpern in nasc. u. oclud. Zust. 389. Ueb. d. trockne Kupferzinkpaar u. analoge Zers.-Mittel 1473.
- Görges, T., Ueb. die unter physiolog. Beding. eintredende Alkalescenz des Harns 2165.
- Götschmann, T., Ueb. Methyl- und Dimethyldiacetonamin 2100.
- Goldberg, A., Ueb. *p*-Oxysalicylsäure 1471.
— s. Schmitt, R.
- Goldschmiedt, G. s. Barth, L.
- Goldstein, M., Neue Methode, d. Siedep. normaler Aethane zu berechnen 689. 857.
- Golubeff, P., Ueb. Nitro- u. Amido-deriv. des Desoxybenzoins 693.
- Gorgeu, Darst. von künstl. Braunstein 1706.
- Graebe, C., Const. des Alizarinblaus 1416.
— und Bourcart, Ueb. Alizarinsulfosäure 571.
— u. Bungener, H., Synth. des Chrysens 1078, Neue Synth. d. Desoxybenzoins 1079.
— u. Diehl, Vork. von *p*-Leukanilin in der Fuchsinschmelze 2241.
— u. Knecht, W., Ueb. ein neues Carbazol aus d. Steinkohlentheer 341. 2242.
- Gratterola, G., Kryst. Best. von Lithofellin- und Lithobilinsäure 1926.
- Grawitz, Bild. von Anilinschwarz durch Chromate in Gegenwart von chlors. Salzen 845.
- Greene, W., Einw. v. Zinkchlorid auf Alkohol 281. Bild. v. Aethylenoxyd 282. Einw. v. Zinkchlorid auf Aceton 372.
— s. a. Le Bel.
- Greiff, P., Ueb. einige neue Farbstoffe 1610.
- Grete, E., Nitritbild. im Boden 674.
- Griess, P., Bemerk. z. Abhdl. v. Weselsky u. Benedikt üb. Azoverb. 426. Amidosäuren mit Alkoholradikalen 2116. 2307. Einw. von Methyljodid auf Asparagin 2117. Einw. von Cyanverb. auf Diazobenzol 2119.
- Griesshammer, O., Einw. von Brom auf Rohrzucker 2100.
- Grimaux, E., Synth. v. Harnsäure-deriv. d. Aloxangruppe 370. 378.

- Ueb. Pseudoharnsäure 2093. Deriv. der Parabansäure 2150.
- Grimaux, E. u. Adam, Einw. von Brom auf Dichlorhydrin 2148.
- u. Tscherniak, Ueb. Malonsäure 2082.
- Grosheintz, H., Darst. v. Methylallyl 282. Darst. v. Allylbromid 369. Darst. des Glycols 1017. Darst. von Tetrallylammoniumbromid und Triallylamin 2090.
- Grosjean, B. J., Best. d. Weinsäure in geringhaltigen Weinheferückständen 851.
- Grossmann, J., Best. v. Natriumsulfit u. -hyposulfit in Gemengen 129.
- Groth, Kryst. Best. von Dibromnitroäthylen 2048.
- Grothe, O., Ueb. *m*-Jodnitro-(u. -amido-)benzoesäuren 130.
- Groves, C. E., s. Stenhouse, J.
- Gruber, M., Einw. v. Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure 514.
- s. a. Musculus.
- Guareschi, J., Aethylidendisulfosäure 682. Podophyllin 683. Bild. von Blausäure bei Oxyd. 1699.
- u. Del-Zanna, Bernsteinsäureisomyläther 1699.
- Guignet, Zus. der Steinkohle 1209.
- Guimet, E., Ueb. versch. Ultramarinsorten 278.
- Guldberg, C. H. u. Waage, P., Ueb. die chem. Affinität 1012.
- Gustavson, G., Ueb. Verb. des Cymols mit Aluminiumbromid u. Aluminiumchlorid 694. Interpretation der in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufenden Reactionen 853.
- Gutknecht, H., Diagnose d. Fettalkohole 622. Ueb. Nitrosoäthylmethylketon 2290. Ueb. Bestandth. der unreifen Früchte von *Heracleum giganteum* hort. 2016.
- Guyard, A., Ueb. d. Laurent'sche Carminapht 382. Einw. von Oxalsäure auf chlor-, brom- und jodsaure Salze 1017. Ueb. Kaliumdijodid 1017. Trennung von Chlor, Brom und Jod 1018. Erscheinungen der Viscosität 2084. Ueb. ammoniakal. Oxyferrocyanokupfer 2091.

H.

- Haass s. Engler.
- Habermann, Ueb. das Glycyrrhizin 2102.
- Hagarth, J. s. Mills, E. J.
- Hahn, E. s. Staedel, W., 663.
- Hake, H. W. s. Dupré, A.
- Hall, L. B. u. Remsen, J., Ueb. Oxyd.-Prod. aus Cymolsulfamid 1432.
- Haller, A., Ueb. ein Jodderivat u. Cyanverb. d. Camphers 374.
- Hamberg, N. P., Unters. des Badeschlammes von Mearsstrand 1724.
- Hamburger, S. s. Liebermann, C.
- Hammarsten, O., Ueb. Fibrinogen 1704.
- Hammerl, Verh. von Kohlenoxyd zu saurem Kupferchlorür 2154.
- Hanhart, Einw. v. Chloroform u. Perchlormethan auf Dimethylanilin 680. Einw. v. Kupfer auf Benzotrichlorid 681.
- s. a. Hanimann.
- Hanimann u. Hanhart, Entschwefelung v. Dithiodimethylanilin 681.
- Hankó, W., Fleischer, A. u. Nemes, Modific. d. Simpson'schen Stickstoffbest. 451.
- Hannay, J. B., Einw. v. Chlor auf Jod 302. Mikrorheometer 386. Ueb. thermale Dissociation 851.
- Hanriot, Ueb. Deriv. d. Glycerins 284. Ueb. das Glycid 369. 844.
- Hardtung, E. s. Post, J.
- Hare, R., Die Serpentinmasse bei Reichenstein und die darin vork. Mineralien 1895.
- Harper, A., Spec. Gew. von Bariumbromid und Bariumcadmiumbromid 1398.
- Harrow, G. s. Tilden, W. A.
- Hartley, Einw. v. Hypobromit auf schwefels. Kupfer 846.

- Hartwig, E., Zur Kenntniss d. Weinöls 1014.
- Hassencamp, H., Neue Bildungsweise von Methylviolett 1275.
- Haushofer, Kryst. Best. von hydroxyisobutylameisensaurem Kupfer 1542, von Disäthionsäure 1685, von Nitrosodimethylanilin 1823.
- Hautefeuille, Krystall. Kieselsäure auf nassem Wege 279.
- Hawliczek, J. s. Lippmann, E.
- Hedelius, E. s. Petersson, O.
- Heidenhein, R., Absonderung der Fundusdrüsen des Magens 1702.
- Heintz, W., Oxyd.-Prod. von Di- u. Triacetonamin 2103. Chromsaure Salze des Triacetonamins. Platinchloriddoppelsalze des Harnstoffs 2105.
- Helkenberg, E. s. Tiemann, F.
- Hell, C. u. Mühlhäuser, O., Ueb. Additionsprodukte der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff 727. Ueb. ein Additionsprod. der Essigsäure mit Brom- und Chlorwasserstoff und üb. d. Absorptionsfähigkeit der Essigsäure für Brom- u. Chlorwasserstoff 732. Ueb. d. Einw. des Broms auf Essigsäure 735.
- u. Schoop, P., Ueb. Dibromcaprinsäure 193. Unters. eines Anilinrückstandes 723.
- Hempel, W., Ueb. gasanalyt. Best. v. Wasserstoff durch Absorpt. 636. Fractionirte Verbrennung von Wasserstoff u. Sumpfgas 1006. Auffind. von Kohlenoxyd in der Luft. Gasofen mit Oxyd.-Vorrichtung 2098.
- Henninger, Ueb. Peptone 292.
- Henry, L., Ueb. Diallylen u. üb. d. Const. d. Diallyls 368. Freiwillige Oxyd. der Nitromilchsäure 1837. Addition von freiem Sauerstoff zu ungesättigten Verb. 1839. Trockne Dest. des trichloressigsäuren Natriums 1844.
- Hensgen, C., Neue Doppelsalze der Chromsäure K_2CrO_4 , $Fe_2(CrO_4)_3$, $4H_2O$ und $(NH_4)_2CrO_4$, $Fe_2(CrO_4)_3$, $4H_2O$ 1300. 1656.
- Heron, J. s. Brown, H. T.
- Herrmann, R., Ueb. die spec. Gew. und Atomvolumen der Metalle der Cergruppe u. ihrer Oxyde 1013.
- Herter, E., Ueb. d. Spannung des Sauerstoffs im arteriellen Blute 704.
- Herzfeld, A., Einw. der Diastase auf Stärkekleister 2120.
- Herzig, J., Ueb. zwei neue isom. Cyanursäuren 170.
- Hesse, O., Verh. v. sulfocyan. Kalium zu einig. Chinaalkaloiden, Chininprobe 272. Ueb. schwefels. Conchinin 425. Formel des Chinhydrans 2188.
- s. a. Jobst.
- Hessert, J., Ueb. Phtalalkohol 646.
- Hétet, Therapeutische Eig. d. *Sarracenia purpurea* 668.
- Heumann, K., Einig. React. d. Silberultramarins 60. 681. Darst. und Anal. des Kaliumultramarins 784. Ueb. Ultramarin 2184.
- Higgin, A., Ueb. Dibenzanilid 678.
- s. a. Cross, C. F.
- Hilger, A., Ueb. den Nachweis der sog. Aethyldiacetsäure im Harn 664. Ueb. Solanin und dess. Zers.-Prod. 665. Nekrolog auf E. Gorup v. Besanez 1029.
- Hill, H. B., Ueb. disubstituirte Acrylsäuren 658.
- s. a. Bennett, W. Z.
- Hinteregger, F., Diffusionsvers. an Lösungen sauer reagirender Salzgemische 1619.
- Hiortdahl, T., Krystallform des Zinnmethyls u. seiner Homolog. 1209. Salze von Piperidinbasen. Ueb. Blei- und Quecksilberbromid. Selen- u. schwefelsaures Chinin 1730. Anal. norweg. Bergarten 1731.
- Hirand, Neues galvan. Element 379.
- Hirschwald, Kryst. Best. v. α -anthracendisufos. Natrium 184, von Tolantetrachlorid 1972.
- Hochreutiner s. Brunner, H.
- Hönig, M. u. Rosenfeld, M., Z. Kenntniss einiger Zuckerarten 45.

- von Hörmann, J., Ueb. die Einw. v. Blausäure auf Epichlorhydrin 23.
 —, O. s. Liebermann, C.
 Hof, Einw. von Ammoniak u. Aminen auf Phenanthrenchinon 1642.
 Hofmann, A. W., Nekrolog auf H. Buff 1, auf H. Geissler 147, auf F. L. Sonnenschein 401, auf W. G. Valentin 1041. Z. Kenntniss des Piperidins und Pyridins 984. Ueb. Angelylsenfö 990. Vorlesungsver. 1119. Einw. des Phosphorpentachlorids auf Senföle und verwandte Körper 1126. Bild. u. Oxyd. des Dimethylcedirets 1103. Ueb. die Methylpyrogallussäure und über die Bild. des Pittakalls 1371. Ueb. Pittakall u. Eupittonsäure 2216. Einw. des Schwefels auf Phenylbenzamid 359.
 Holst, L. s. Post, J.
 Homeyer, J. s. Liebermann, C.
 Hoogewerff, S. u. v. Dorp, W. A., Oxyd. v. Chinin 158. 1287. Oxyd. von Chinolin 747.
 Hoppe-Seyler, F., Einf. Vers. zur Demonstration der Sauerstoffausscheidung durch Pflanzen im Sonnenlichte 701. Ueb. Lecithin u. Nuclein in der Bierhefe 702. 2251. Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff 1551. Ueb. das Chlorophyll 1555. 2250. Ueb. Gährungsprocesse, Synthese bei Gärungen 2250.
 Horstmann, A., Ueb. d. relat. Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff u. Kohlenoxyd 64.
 L'Hôte, Methode Phosphate mit kohlen säurehaltig. Gangarten anzureichern 671.
 Houzeau, Vol. Meth. z. Best. d. Schwefels. im Wasser 366.
 Hübner, H., Nitrosalicylsäuren u. die Isomerieen d. Benzolabkömml. 663.
 —, Babcock, S. M. u. Schaumann, H., Ueb. Nitrosalicylsäuren und Dinetrophenole 1345.
 Hübner u. Mügge, F., Ueb. Jodsalicylsäuren und andere Abkömmlinge von Hydroxybenzoësäuren 1347.
 — u. Simon, E., Ueb. Diäthyl- und Diamylanhydrobenzoyldiamidbenzolverb. 1342.
 Hübner, G., Ueb. d. Best. des Hämoglobin- u. Sauerstoffgehaltes im Blute 702. Zur Chemie der Galle 1206.
 Humpidge, T. S., u. Burmey, W. Notiz üb. Erbium u. Yttrium 135.
- I.
- Hes, M. W. s. Fahlberg, C.
 Ingenhoes, P. H. B., Ueb. das Bestehen von Doppelsalzen in Lösungen (Bariumacetonitrat, Calciumacetochlorür und Bariumformionitrat) 1678.
 Ireeman, L. R., Spec. Gew. von oxalsaurem Mangan- und Kobaltoxyd 1398.
 Isambert. Zers. des Ammoniumsulfids 2154.
- J.
- Jaarsveed u. Stockris, Einfl. von Nierenaffectionen auf die Hippursäureausscheidung 2164.
 Jackson, Hydratropasäure 460.
 —, C. L., Ersetzbarkeit des Broms in den Brombenzylbromiden 2243.
 — u. White, I. F., Synth. des Anthracens 1965.
 Jacobsen, O., Ueb. Isocymol 429. Ueb. Oxy-*p*-xylylsäure 434. Ueb. Mesitylensulfaminsäuren und die zweite Oxymesitylensäure 604. Ueb. d. Prod. d. Kalischmelze v. mesitylensulfos. Kalium 664. Verh. des Cymols im Thierkörper 1512. Oxyd. der *p*-Toluylsulfaminsäure 2316.
 Jaffe, M., Ueb. die nach Einführung von Brom- u. Chlorbenzol im Organismus entstehenden schwefelhaltig. Säuren 1092.
 Jahns, E., Ueb. das aether. Oel von *Origanum hirtum* 2015.
 James, J. W., Ueb. Aethylenchlor-

- sulfosäure 1360. Ueb. Aethylenchlor-sulfocyanid und β -Chloräthylsulfosäure 2180.
- Japp, F. R., Einw. von Organozinkverb. auf Chinone 1218, 1306.
- von Jarmersted, E., Ueb. Scillain 2165.
- Jawein, L., Ueb. Hexylene aus tert. Hexylalkoholen 663.
- s. a. Beilstein, F.
- Jobst und Hesse, O., Ueb. Cotorinden 2254.
- Jörgensen, S. M., Ueb. Bromopurpureokobaltsalze 1010. Neue Klasse von Chromammoniumverbindungen 1727. Verh. des Platinchlorids zum Silber-salz 1729. Ueber Chloropurpureochromsalze 2019.
- Jolin, S., Bromderivate des Naphtalins 1715.
- Jolly, Vertheilung der phosphorsauren Salze im Blut 1213. Verh. der Phosphorsäure im Organismus 2381.
- de Jonge, D., Ueb. das Secret der Talgdrüsen der Vögel u. s. Verhältniss zu den fetthaltigen Hautsecreten der Säuger, besonders der Milch 2165. Verh. des Phenols im Thierkörper 2248.
- Joulié, Rückverw. der Superphosphate 2086.
- Jousselin, Darst. des Nitrosoguanidins 1707. Darst. von Guanidinsalzen 2078.
- de Jussieu, F., Darst. von Legirungen von Blei und Antimon 2085.
- Jungfleisch, Darst. d. inact. Aepfelsäure 370.
- und Lecoq de Boisbaudran, Darst. v. Gallium 382.
- s. a. Lecoq de Boisbaudran.
- K.**
- Kade, R., Einw. von Chlor auf Dibenzyl 2013.
- Kahlbaum, G. W. A., Ueb. einige Methyläther aus d. Propion- u. Buttersäuregruppe 343. Ueb. einfach gechlorte Crotonsäuren 2335.
- Kappeler, Ueb. gemischte Azoverb. 2285.
- Kapusstin, M., Kohlensäurebest. in der Luft 2376.
- Karetnikoff, Ueb. β -Clorbuttersäurealdehyd 1488.
- Kehrer, E., Einw. v. Jodwasserstoff auf Laevulinsäure 338.
- Kekulé, A. u. Schrötter, H., Umw. von Propylbromid in Isopropylbromid 2279.
- Kelly, O., Einw. v. Chlorkohlensäureäthyläther auf sauerstoffhalt. Halogenderiv. d. Fettsäuren 370.
- Kessel, F., Verh. von Schwefelwasserstoff zu rauch. Salpetersäure (Vorl.-Vers.) 2305.
- Kessler, F., Trennung des Mangans vom Eisen 128. Atomgew. des Antimons 1044.
- Kingzett, Entwicklung von Sauerstoff aus manganhaltigem Bleichkalk 846.
- Kinnicutt, L. P. s. Anschütz, R.
- Klein, J., Const. der Desoxalsäure 2020. Reactionen des Mannits in Gegenwart von wolframsauren Salzen 2267.
- Klinger, H. s. Bernthsen, A.
- Knecht, W., Dampfdichte des Tetramethylharnstoffs 1164.
- s. a. Graebe, C.
- Koch, A., Ueb. schwefelhaltige Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin 592. Ueb. den schwefelhaltig. Farbstoff aus *p*-Phenylendiamin 2069.
- Kochs, W., Methode d. Best. der Topographie des Chemismus im Thierkörper 2167.
- Köhler, H., Ueb. d. Bestandth. der äther. Oele einiger Ericen 246. Ueb. Quecksilberjodid 608. 1187. 1234. Beitrag zur Kenntniss der substituirten Chlorstickstoffe 770. App. zur Best. der Löslichkeit 1134. Ueb. substituirte Chlorstickstoffe 1869. React.

- des Aethylamins 2208. Ueb. äthylirte Mercuraminverb. 2321.
- König, H., Ueb. die Einw. von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Methylacetessigäther 768.
- Königs, W., Oxyd.-Prod. des Cinchonins 97. 252. Ueb. Nitrochinolin 348. Synth. d. Chinolins aus Allylanilin 353. Oxyd. des Cinchonin- chinolins 983. Ueberf. von Piperidin in Pyridin 2341.
- Köttsdörfer, J., Unters. der Butter auf fremde Fette 1133.
- Kolbe, H., Glycocholsäure, Gew. aus Galle 1206. Zus. und Basicität der Unterschwefelsäure 2013.
- Konigel-Weisberg, J., Einw. v. Chlorgas auf Barium und Strontiumhydrat 346, 511.
- de Koninck, L. L., Angreifbarkeit des Platins durch schmelzende Alkalicarbonate 2257.
- Kopp, A., Correspondenzen aus Paris 274. 359. 376. 667. 837. 1015. 1208. 1706. 2077. 2085. 2148. 2156. 2257. 2265. 2377.
- s. a. Michael.
- , H., Ueb. Atomgewichtsfeststellungen u. die Verwerthung des Isomorphismus für dieselben 868.
- Kossel, A., Ueb. d. chem. Zus. der Peptone 703. Ueb. das Nuclein der Hefe 2167. Chem. Wirk. der Diffusion 2249.
- Krafft, F., Ueb. Laurinsäure und ihre Umw. in Undecylsäure 1664. Ueb. Tridecylsäure, Pentadecylsäure und Margarinsäure 1668.
- Krause, A., Z. Gesch. d. *p*-Phenylendiamins 47.
- , H. und Salomon, G., Ueb. die Bild. v. Xanthinkörpern aus Eiweiss 95.
- Kraut, K., Zu Köhler's Beob. über Quecksilberjodid 1076. Schnelligkeit des Filtrirens durch Papier 2256.
- Kressner, M. G. s. Dietzell, B. E.
- Krestownikoff, Ueb. β -Chlorpropionsäurealdehyd 1487.
- Krestownikoff s. a. Markownikoff.
- Kretschy, M., Ueb. Kynurensäure 1673.
- Kurbatoff, A. s. Beilstein, F.
- Kutscheroff, M., Oxyd. der Cholsäure 2325. 2376.

L.

- Laar, C., Ueb. Sulfanilsäure 2176.
- Labhardt, E., Nitrirung v. Bromnaphtalin 679.
- de Lacerda s. Conty.
- Lachmann, G., Ueb. Tolylenföle 1349.
- Ladenburg, A., Künstliches Atropin 941. Ueb. das Tropicin 944. Ueb. einige Derivate der Tropasäure 947. Ueb. das Diisobutylamin 948.
- u. Rügheimer, L., Derivate des Orthotoluyldiamins 951.
- Lagermark, G., Synth. d. Tetrolsäure 853.
- u. Eltekoff, A., Einw. von Schwefelsäure auf Acetylen 693. Synth. einer Säure von der Zus. $C_6 H_{10} O_2$ 854.
- Landolph, F., Einw. d. Fluorbor- kohlenwasserstoffe auf sauerstoffhalt. org. Verb. 286. Einw. von Borfluorid auf Aceton 1578. Ueb. zwei neue Fluorwasserstoffborsäuren und über Fluorborsäureäthylen 1583. Anal. organ. fluor- und borhaltiger Verb. 1586.
- Landrin, E., Ueb. d. Brennen d. Gypses 366.
- Landshoff, L., s. Tiemann, F.
- von Lang, Kryst. Best. von resorcin- disulfosaurem Barium 1270.
- Lange, A., Ueb. Diphenylsulfohydantoin 595.
- s. a. Liebermann, C.
- Latschenberger und Schumann, Nachw. des Chlors in thierisch. Flüssigkeiten 2248.
- Latschinoff, P., Oxydation der Cholsäure 852. 1022. 1518. 2096.

- Laube, G., Ueb. Diäthylsulfid-
säure 1355.
- Laubenheimer, A. s. Will, H.
- Lauterbach, P., Nitrierung v. Fett-
körpern 677.
- Lawrance, A. s. Frankland, E.
- Lebel, Scheidungsgrenze des Alkohols
vom Wasser 1709.
- Lechartier, Best. von organ. Sub-
stanzen im Wasser 2160. Einw. von
pyrogallussaurem Kalium auf Stick-
oxyd 2162.
- Lecoq de Boisbaudran, Ueb. Sa-
marium 2160. Identität des Didyms
aus Samarskit und aus Cerit 841.
Spectr. des salpetersauren Erbiums
2080, des Ytterbiums 2087.
- u. Jungfleisch, Ueb. Extraction
d. Galliums 276.
- s. a. Jungfleisch, Smith, L.
- Leeds, A. R., Lösl. des Ozons in
Wasser 1831. Red. der Kohlensäure
durch Phosphor bei gewöhnl. Temp.
1834. 2131. Oxyd. von Kohlenoxyd
durch über feuchtem Phosphor befind-
liche Luft bei gewöhnl. Temp. 1836.
Best. der Nitate in sehr verd.
Lös. 2098. Ueb. den Einfluss von
Volumen und Temp. bei der Darst.
von Ozon 2103. Entdeckung und
Best. der Salpetrigsäure im Trink-
wasser 2256.
- Lefort, J., Ueb. wolframs. Salze 362.
1706.
- Lehmann J. s. Wein, E.
- , O., Kryst. Unters. d. Tetramethyl-
diamidotriphenylmethans 798.
- Lenz, W., Ueb. Fluorbenzolsulfosäure
und Schmelztemperaturen substituier-
ter Benzolsulfoverb. 580.
- Leonard, H. W., Spec. Gew. von
Bariumjodid und Cadmiumkalium-
jodid 1398.
- v. Lepel, F., Neues Universalstativ f.
Benutzg. d. Taschenspectroskops 263.
- Lescoeur, Einw. v. Chlor auf Aethyl-
bromid 283.
- Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
- Lescoeur u. Morell, Ueb. d. versch.
Inulinsorten 372.
- u. Rigaut, Ueb. feste Cyanwasser-
stoffsäure 2162.
- Letts, E. H., Zwei neue Kohlenwasser-
stoffe aus Terpentin 135. Ueb. das
Phtalein des Hämatoxylin 1651.
- Lewkowitsch, J., Darst. von Nitro-
fettsäuren 2020.
- Lieben, A., Ueb. die Dichte des Chlors
bei hoher Temp. 2259.
- u. Zeisel, S., Ueb. Crotonaldehyd
u. Homolog. 570.
- Liebermann, C., Ueb. d. der Chrysa-
zinreiche angeh. Anthracenverb. 182.
Ueb. Red. v. Anthrachinonsulfosäuren
189. Exsiccator für Schwefelkohlen-
stoff, Aether, Chloroform und Benzol
1294. Nekrolog auf C. T. L.
Neubauer 1931; auf K. F. Mohr
1932.
- u. Dehnst, J., Const. des Anthra-
rufins u. Oxyanthrarufins 1287. Nach-
trag zur Kalispaltung der Oxyan-
thrachinone 1597.
- u. Hamburger, S., Ueb. die For-
mel des Quercitrins u. des Quer-
cetins 1178.
- u. Hörmann, O., Ueb. Anthrol 589.
- u. Homeyer, J., Ueb. eine eigen-
thümliche Bild. von Tolantetrachlorid
1971.
- u. Lange, A., Ueb. die Formeln
der Sulphydantoine 1588.
- Liepmann, H. s. Fittig, R.
- Lindemann, O., Volumetrische Best.
des freien Sauerstoffs in Gasgemischen
mittels Phosphor 1014.
- Lindström, G., Thaumazit, neues
Mineral von Areskutan 1723. Anal.
der Meteorsteine von Ställdalen 1724.
- Lionet, Reinig. des Wasserstoffs 2266.
- von Lippmann, E. O., Ueb. den
Zucker des Populins 1648. Ueb. d.
Vork. von Tricarballoylsäure und
Aconitsäure im Rübensaft 1649.
- u. Hawliczek, J., Ueb. d. Eiko-

- sylen, ein Deriv. d. Braunkohlen-
theerparaffins 69.
- von Lippmann, E. O. u. Strecker,
W., Ueb. Amylidenanilin 74. Ueb.
Nitrocuminol u. Deriv. 76.
- u. Vortmann, Ueb. Verb. d. Ko-
balt- u. Nickelchlorürs mit Theer-
basen 79.
- Lisson, C. s. de Poncy, C.
- Lockyer, J. N., Ueb. Nichteinfachheit
der Elemente 304. 1220.
- v. Lösecke, A., Ueb. Bild. und Be-
deutung d. salpetrigs. Ammoniums
667.
- Lösekan, G., Verb. alkal. Thonerde-
lösungen gegen Schwefelwasserstoff 56.
- Löw, O., Ueb. die Quelle der Hippur-
säure im Harn der Pflanzenfresser
1207. 2387. Nachw. des Lecithins
1703.
- Loir, Verhältniss der Anhydride zu
den Aldehyden 1706; doppelte chem.
Wirk. einbas. organ. Säuren 2377.
- Lorin, Wärmetönung bei Einw. von
Säuren auf Salze 1712.
- Losanitsch, Einw. von Salpetersäure
auf gechlortes Diphenylguanidin 2378.
- Lourencou, Einw. v. Salzs. auf Gly-
cerin 284.
- de Luca, Ueb. Cyclamin 374.
- Lübawin, N., Ueb. Nuclein aus der
Kuhmilch 1021.
- Luff, A. P. s. Wright, C. R. A.
- Luginin, W., Ueb. d. Einfluss der
Substitution auf Wärmetönungen bei
der Salzbildung 695.
- Lunge, G., Ueb. d. Exist. d. Salpetrig-
säureanhydrids im Dampfzustande 357.
Ueb. Antichlor 404. Ueb. Salpetrig-
säure und Antichlor 681. Gehalt des
Weines an Schwefelsäure 928. Ueb.
das Verh. der Säuren des Stickstoffs
zur Schwefelsäure 1058. Unters. üb.
Salpetrig- und Untersalpetersäure
2099.
- M.**
- Magatti, G., Einw. v. Benzotrichlorid
auf Benzol 1468. Ueb. Aethylenäther
der Pyrogallussäure 1860.
- Mahn, M. s. Birnbaum, K.
- Mainzer, Chlordinitrobenzol und Na-
tracetessigäther 1925.
- Mallard s. Le Chatellier.
- Mallet, J. W., Chlorzinnssäure 1218.
- Maltschewsky, Ueb. dithionsaures
Anilin 1487.
- Maly, R., Ueb. Nitrososulphydantoin
967.
- Mandelin, K. F., Citronensaure Salze
des Chinins 2016.
- Mann, C., Neue Methode der Zink-
bestimmung 1014.
- F., Benzolbest. in der Doppelverb.
der Base $C_{19}H_{18}N_2$ 977.
- Maquenne s. Millot.
- Marcano u. Müntz, A., Zus. d. Frucht
d. Paradiesfeigenbaumes 668.
- Marchand, Auffind. des Lithiums im
Meerwasser 2078.
- Marignac, Ueb. d. Ytterbin 363.
- Markownikoff u. Krestownikoff,
Ueb. Homoitakousäure 1489.
- Martius, C. A., Färbevers. mit Hexa-
methoxy-*p*-rosanilin 1382.
- Marx, Vorrichtung zum Versetzen des
Reiters beim Wägen 2099.
- Masino, F. s. Schiff, H.
- Matthews s. Armstrong, H. E.
- Maumené, Ueb. Diepin- u. Triepin-
säure 372. Ueb. die Oxysäuren des
Schwefels. Zus. der Schiefer 2264.
- Mauro, F., Anal. v. Spinell 685.
- Maxwell, T., Ueb. *p*-Nitrophenyllessig-
säure 1764.
- Maydl, K., Ueb. Glycogen 2248.
- Mazzara, G., Benzylcymol 384. Toly-
phenol 2366. Phenol- und Kresol-
diazobenzol. Ueb. *m*-Amidozim-
säure 2367.
- s. a. Paternò, E.
- Medicus, L. u. Schwab, C., Quant.
Best. von Stärkemehl in Würsten
1285.

- Méhu, Best. des Harnstoffs 2159.
 Meier, F. s. Ador, E.
 Meldola, R., Ueb. Di- und Trideriv. des Naphtalins 1961. Einw. von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten 2065.
 Melikoff, P., Einw. von Unterchlorigsäure auf Acrylsäure 2227.
 — s. a. Werigo.
 Menke, A. E. s. Wright, C. R. A.
 Menozzi, A. s. Musso, G.
 Menschutkin, N., Ueb. d. Einfluss d. Isomerie d. Alkohole u. d. Säuren auf die Bild. zusammenges. Aether 665. 2168.
 v. Mering s. Musculus.
 Merling, G., Verb. des Lithiums mit Phosphorsäure 2257.
 Mermet s. Delachanal.
 Merz, V. u. Weith, W., Aetherification einwerthiger Phenole 1925.
 —, —, Zetter, G., Ruoff, G., Moë, F. u. Ezweiler, F., Perchlorirungsversuche 677.
 — u. Zetter, G., Darst. v. Styphninsäure u. Trinitroorein 681. Deriv. des Resorcins und Orcins 2035.
 van der Meulen, B., Ein neues Kupfernitrit 758.
 Meyer, A., Absorpt.-Spectr. d. Lös. v. Brucin, Morphin, Strychnin, Veratrin u. Santonin 271.
 —, C. s. Meyer, V.
 v. Meyer, E., Ueb. Knallplatine 130. Ueb. Kyanäthin 2013.
 Meyer, G., Einw. d. Kohlens. auf einige Cyanamide 272.
 —, H. s. Schmiedeberg, O.
 —, K. s. Michler, W.
 —, L., Reinig. d. Quecksilbers 437.
 —, R., Deriv. der Oxypropylbenzoësäure 1071. Verh. des Hämatoxylin bei der trocknen Destillation 1392.
 — u. Bauer, A., Ueb. Hydroxylierung durch directe Oxyd. 2238.
 — u. Rosicki, J., Derivate der Oxypropylbenzoësäure 1075.
 —, V., Dampfdichtebest. 681. Antw. auf Seelheim's Kritik der Vers. üb. Chlor 2202.
 Meyer, V. u. C., Dampfdichtebest. einiger unorg. Körper bei sehr hoher Temperatur 609. 1112, einiger Metallechloride 1195, von Antimonigsäure, Kupferchlorür und Cadmiumbromid 1282. Verh. des Chlors bei hoher Temperatur 1426.
 — u. Züblin, H., Best. der Dichte v. Dämpfen, die Porzellan angreifen 2204.
 Michael, A., Synth. des Phenolglucosids u. des Helieins 2260.
 — u. Kopp, A., Einw. v. Salzen auf Aldehyd 2091.
 — s. a. Gabriel, S.
 Michaelis, A., Ueb. ein Homologes des Phosphenylchlorids 1009.
 — u. Dittler, F., Z. Kenntniss d. Phenylphosphins 338.
 Michler, W., Correspondenzen aus Zürich 674. 1924.
 — u. Blattner, G., Ueb. Nitrirung v. Benzolsulfanilid 1167.
 — u. Escherich, C., Ueb. mehrfach substituirt Harnstoffe 1162.
 — u. Meyer, K., Verh. von Sulfochloriden zu Aminen 1791.
 — u. Moro, G., Verh. von Aminen gegen Sulfochloride 1168.
 — u. Salathé, F., Verh. von Sulfochloriden gegen Amine 1789.
 — u. Zimmermann, R., Ueb. mehrfach substituirt Harnstoffe 1165.
 von Miller, H., Ueb. Malonsäure 1470.
 Miller, O., Prod. der trocknen Dest. des phtalsäuren Calciums.
 von Miller, W., Ueb. Hydroxyisobutylameisensäure 1542. Ueb. Hydroxyäthylmethyleisensäure 1544.
 Millot u. Maquenne, Vol. Best. d. Arsens 279.
 Mills, E. J. u. Campbell, J., Ueb. Färben 850.
 — u. Hogarth, J., Ueb. Lactin; Ueb. chem. Aequivalenz 303.

- Mills, E. J. u. Pratt, J. W., Einw. von Oxyden auf Salze 852.
- Miquel, P., Ueb. Bernsteinsäuregärung 672. Ueb. d. Gegenw. d. Harnstoffferments in d. Luft 294. Neues Harnstoffferment 2090. Ueb. Schwefelwasserstoffgärung 2152.
- Moë, F. s. Merz, V.
- Möhlau, R., Ueb. *o*-Diamidodiphenol 1471.
- Moissan, Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt- u. Nickelamalgame. Neue Methode der Darst. d. Chroms. 667. Unreinheit des mit Wasserstoff reducirten Eisens des Handels 2159.
- Moitessier u. Engel, Dissociationsgesetze 1707.
— s. a. Engel.
- Moleschott, J., Wassergehalt und Wachsthum v. menschl. Horngebäuden 136. 139.
- Monnet, P., Reverdin, F. u. Nöling, E., Gegenw. d. *m*-Nitrotoluols im technisch. Nitrotoluol 343. Rolle d. *m*-Toluidins bei der Fuchsinbild. 345. Ueb. Dimethylnaphtylamin u. Naphtochinon 2305.
- de Montgolfier, J., Ueb. Deriv. d. Terpinols 375. Umw. der Camphersäure in Campher 1710. Ueb. Isomere des Borneols. Ueb. Zweifachchlorwasserstoffterpentinöl 2155.
— u. Girand, E., Ueb. verschiedene Alkoholbromide und -jodide 1211.
- Morawski, T. s. Stingel, J.
- Morel u. Plicque, Ersatz d. Bestandth. im Ultramarin durch andere Elemente 279.
- Morell s. Lescoeur.
- Moritz, J., Schwefel als Mittel gegen die Traubenkrankheit 1938.
- Morley, H. F., Einw. der Salpetersäure auf Mono- und Diäthylendiphenyldiamin 1793.
— s. a. Wurster, C.
- Moro, G. s. Michler, W.
- de la Motte, H., Einw. von Phosphor-pentachlorid und Jowasserstoffsäure auf Zuckersäure 1571.
- Mügge, F. s. Hübner, H.
- Mühlhäuser, O. s. Hell, C.
- Müller, F. C. G., Ueb. d. Bessemerprocess 82. Ueb. die in Eisen und Stahl eingeschlossenen Gase 93.
—, F. H. S. u. Wiesinger, F., Darst. von Sulfoverb. aus Diazoverb. mit Schwefligsäure 1348.
- Müller-Erbach, W., Ueb. d. Leuchten des Phosphors. Red. der Metalloxyde durch Wasserstoff 2130.
- Müntz, A. s. Marcano, Schlösing.
- Muir, M. M. P., Das Gleichgewicht chemischer Verb. beeinflussende Bedingungen. Einw. wässriger Salzs. auf Wismuthoxyd 851.
- Mulder, E., Zur Kenntniss d. Ureide, Synth. v. Dimethylbarbiturs. 465. 2309.
- Musculus u. Gruber, Ueb. Stärke 287.
— u. v. Mering, Ueb. die Umw. von Stärke und Glycogen durch Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment 379. 672. 700.
- Musso, G., Menozzi, A. u. Bignamini, A., Ueber Michwirthschaftliches 1928.
- Mustapha, I., Glucosid aus Ammi Wisnaga 2266.
- Mylius, E., Unters. v. Butter m. d. Polaris.-App. 270. Zinkbest. in Brunnenwässern 271.

N.

- Naumann, A., Ueb. Chloralhydrat 738.
- de Negri, A., Verbesserung inländischer Tabake 2369.
— u. G., Rother Farbstoff aus Wassermelonen 2369.
—, G. s. de Negri, A.
- Nemes s. Hankó, W.
- Nencki, M., Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff 1470. Zus. des Skatols 2387.
— u. Giacosa, P., Giebt es Bacterien

- oder deren Keime in den Organen gesunder, lebender Thiere? 2018.
- Nencki, M. u. Schaffer, F., Einw. v. Chloralhydrat auf sulfocyan. Ammonium 273. Chem. Zus. der Fäulnissbakterien 2386.
- Nessler, J., Berichtigung (Gypsen des Weins) 1161.
- Nevile, R. H. C. u. Winter, A., Ueb. *o*-Tolylurethan, *o*-Tolylisocyanat und Di-*o*-tolylharnstoff 2324.
- Névolé, M. s. Tscherniak.
- Niaudet, A., Elektrische Kette mit Hilfe von Bleichkalk 2381.
- Nietzki, R., Ueb. Derivate d. Hydrochinone 38. Zur Chinhydrinformel 1979. Ueb. Toluyldiamine 2236.
- u. Witt, O. N., Ueb. Amidoderivate des Diphenylamins 1399.
- Nilson, L. F., Ueb. Ytterbinerde 550. Ueber Scandium 554. Trennung des Arsens vom Antimon 1014.
- Nobel und Abel, Verbrennung des Pulvers 2156.
- Nölting, E. u. Reverdin, F., Const. des Naphtalins 2188.
- s. a. Monnet, P.
- Nordenskiöld, A., Ueb. die in Schweden 1876 und 1877 gesehenen Feuermeteore 1724.
- Nordström, T., Vanadinit, selenhaltiges Mineral von Fahlun 1723.
- Norton s. Tscherniak.
- Nowak, J. s. Seegen, J.
- Nye, G. C., Spec. Gew. von unterphosphorigsaurem Kobalt, Nickel und Zink 1398.
- O.**
- Oechsner, Reinig. von Dimethylresorcin 2149.
- Ogier, J., Verflüssigung des Siliciumwasserstoffs 668. Verbrennungswärme dess. 1709. Thermische Untersuchung über den Siliciumäther 1711. Ueb. Phenylcumarin 2367.
- Oglialoro, A., Ueb. Phenylzimtsäure, Glycosid aus *Teucrium fruticosum*. 296. Ueb. Pikrotoxidhydrat 1698. Verb. des Phosphorwasserstoffs mit den Hydraciden u. ihre Verb.-Wärme 2380.
- Oglialoro s. a. Paternò, E.
- Ohl, W., Elektrolyt. Best. von Kobalt, Kupfer und Nickel 2256.
- Ohm, B., Unters. von Milch 2100.
- Onimus, klinische Resultate über Schwefelbäder 2092.
- OSSIPOFF, J., Ueb. Aether der Fumar- und Maleinsäure 2095. Oxyd. der Fumarsäure 2096.
- Ost, H., Ueb. Pyromekonsäure 273. 1135.
- Ostwald, Affinität der Säuren zu d. Alkalien 132.
- Otto, R., Bildung von Sulfosäuren v. Sulfonen 214. Ueb. Darst. v. Schwefelwasserstoff bei ger.-chem. Unters. 215. Const. des Sulfotoluids 1175.
- Oudemans, A. C., Ueb. Chinamin 2101.
- P.**
- Pabst s. Girard.
- Pagliani, S., Einfl. v. Minerals. auf die Eisenreact. d. Salicyls., Ueb. Naphtylharnstoffe 385.
- s. a. Schiff, H.
- Pahl, C. N., Nahrungswerth der essbaren Pilze 1725.
- Panebianco, R., Dimorphism. d. Acetotoluids 295. Krystallmessungen 1928.
- Papasogli, G., React. auf Kobalt 297.
- Partier, Einw. v. Aluminiumchlorid auf Butyrylchlorid u. Benzol 373.
- Paternò, E., Butylnaphtalincarbonsäure aus Lapacho 2369.
- und Canzoneri, F., Deriv. d. Campherthymols 383. Oxyd. der Aether des Thymols und Campherthymols 2368.
- u. Mazzara, G., Cumophenolcarbonsäure 294.
- u. Oglialoro, A., Limonin u. Columbin. Pikrotoxinderiv. 685.

- Paternò, E. u. Spica, P., Thymole aus Cumocymol 384. Cymol aus Cumylchlorür, Cymolcarbonsäure 2366.
- Pattinson, J., Best. v. Mangan 1025.
- Pawel, O., Ueb. Roussin'sche Salze 1407. 1949.
- Paykull, S. R., Ueb. Zirkonverb. 1719.
- von Pechmann, H., Const. des Anthrachinons 2124.
- Pellegrini, N., Ueb. Kieselmalachit 1927.
- Pellet, Verh. d. Rübensaftes geg. Salze stark. Säuren unter dem Einfl. d. Lichtes 372.
- Penzoldt, F., Ueb. Quebrachorinde 1563.
- v. Perger, H. R., Ueb. α -Diamidoanthrachinon 1204.
- u. Dittrich, E., Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäure 1566.
- Perkin, W. H., Ueb. d. Wirk. v. Isobuttersäureanhydrid auf aromat. Aldehyde 298.
- Petersson, O., Latente Wärme des Wassers unter 0°. Krystallisationswärme von Ameisen- u. Essigsäure 1718. Veränderlichkeit der spec. Wärme des Quecksilbers mit der Temp. 1718.
- u. Hedelius, E., Ueb. die spec. Wärme des Eisens u. Quecksilbers 1718.
- Petri, J., Nachweis von Mutterkorn im Mehl 1134.
- , R., Ueb. Chondrin 267.
- Pfaundler, L., Ueb. Dampfdichtebest. b. hohen Temp. an Substanzen, welche Quecksilber angreifen 165.
- Philipp, J., Erstarrungspunkt des Broms 1424.
- u. Schwebel, P., Ueb. Wolframbronze 2234.
- Phipson, Ueb. den Farbstoff der *Pal-mella cruenta* 2164.
- Piccard, J., Ueb. Cantharidinderiv. u. deren Bezieh. zur Orthoreihe 577.
- Piccini, A., Napfaräometer m. arbitr. Scala 385. Nachweis von salpetersauren neben salpetrigsauren Salzen 1928.
- Piccini, A. s. a. Fileti, M.
- Pickering, S. W., Einw. von Salzsäure auf Manganhyperoxyd 1216.
- Pictet, R., Ueber Thermochemie 2149. — s. a. Cailletet.
- Pierre u. Puchot, Dest.-Prod. der Alkohole 1706.
- Pillitz, Anal. d. Zsadányer Meteoriten 128.
- Pinner, A., Auszüge aus d. in d. neuest. deutsch. Zeitschr. ersch. chem. Abhandl. 128. 270. 663. 1010. 1133. 1204. 1352. 1469. 2012. 2016. 2097. 2100. 2173. 2176. 2253. 2383. Zur Kenntniss des Cyanallyls und seiner Verseifungsprod. 2053.
- Pirath, P. s. Wallach, O.
- Piria, R., Ueb. Dijodnitrophenole 2174.
- Piutti, A., Molybdänsäure und Phosphorchlorid 1926.
- Plicque s. Morel.
- Plimpton, Einw. von Ammoniak und Aminen auf Naphtochinon 1644.
- Plugge, P. C., Zers. von Quecksilbercyanid durch verd. Säuren und Einfluss von Natriumchlorid auf diese Zers. 2098.
- von Podwyssotzki, Ueb. Emetin 2165.
- Pöhl, Ueb. Pilocarpin 2185.
- Poleck, T., Anal. des Oberbrunnens in Flinsberg am Iserkamm 1902.
- Pollacci, E., Gärung d. gegypsten Mostes 386.
- de Poncey, C. u. Lisson, C., Lokalisation des Arsens im Gehirn 2082.
- Popper, R., Quant. Best. v. Niederschlägen ohne Filtriren u. s. w. 128.
- Portius, C., Ueb. Dichlorhydrin und üb. die Einw. von Natriumamalgam u. Phosphorchloriden auf Epichlorhydrin 1356.
- Post, J., Zus. des Weldonschlammes und ähnlicher Verb. 1454. Einfluss der Nitro- und Amidogruppe auf eine in das Benzolmolekül neu eintretende Sulfogruppe 1460. Freiwillig

- lige Oxyd. des Manganmonoxyds im Hinblick auf die Braunsteinregeneration 1537.
- Post, J. u. Hardtung, E., Diamidobenzolsulfosäuren 1460.
- u. Holst, L., Ueb. Amidophenolsulfosäuren 1460.
- Potilitzin, A., Ueb. Einw. des Sauerstoffs auf Haloidsalze und üb. Verdrängung von Brom durch Chlor aus wasserfreien Metallbromiden 695. Einw. von Chlor auf einige wasserfreie Metallbromide. Einw. v. Selen auf Metallsulfide 697. Einw. trocknen Wasserstoffs auf wasserfreie Haloidsalze 2170. Gegenseitige Verdrängung der Haloide in Abwesenheit von Wassr 2369. Ueb. Grenzen und Geschwind. chem. Reactionen 2370.
- Pouchet, Unters. des Speichels von Kranken 2161.
- Power, F. B., Anal. der Mineralquelle zu Rosheim 1204.
- Prätorius-Seidler, G., Ueb. Cyanamid 1472.
- Pratt, J. W., s. Mills, E. J.
- Prazmowski, Ident. von *Bacillus amylobacter* mit dem Buttersäureferment 2087.
- Precht, H., Bestandth. d. brennbaren Gase in d. Kalisalzbergwerken bei Stassfurt 557. Volumetr. Best. des Kaliums 1134. Maassanalyt. Best. des Magnesiums 2098. Best. des Kaliums als Kaliumplatinchlorid 2255.
- Preis, K., u. Raymann, B., Einw. v. Jod auf aromat. Verb. mit langen Seitenketten 219. Z. Kenntniss d. Cholesterins 224.
- Preusse, C. s. Baumann, E., Tiemann, F.
- Prunier, L., Ueb. Quercit. 288. Ueb. im amerikanisch. Petroleum enthaltene Kohlenwasserstoffe 843.
- u. David, R., Ueb. Nebenprod. b. Raffiniren d. Petroleums 366.
- Puchot s. Pierre.
- R.**
- Rabuteau, Bestandth. d. Fuselöle 367. Physiolog. Eig. d. methylsulfosauren Natriums 672.
- von Rad, Gew. von Benzoësäure aus Benzylchlorid und Benzotrichlorid 1353.
- Ramme, G., Ueb. Phosphorsulfide 940. 1350.
- Rammelsb'erg, Kryst. Best. bleihaltig. Kaliumjodidkrystalle 157. Best. d. Lithions, Anal. v. Lithionglimmer 272.
- Ramsay, W., Berechnung des Siedepunktvolums von Flüssigkeiten aus d. Volumeinheiten der sie constituirenden Gase 1024. 1556. Bildungswärme von Anilin, Picolin u. s. w. 1359.
- s. a. Dobbie, J. J.
- Rathke, B., Ueber aromatische Thioharnstoffe 772. Einw. von Phenylsenföl auf Diphenylguanidin 774. Ueb. Biguanid 776.
- Raymann, B. s. Preis, K.
- Reichardt, C., Verbreitung der Pilze als Gährungserreger 2013. Verh. von Blei gegen Wasser 2015. Unters. v. Erdproben eines Friedhofes 2254.
- Reichert, E., Prüf. d. Butter auf Verfälsch. 129.
- Reimann, M., Ueb. Chromschwarz auf Wolle 180.
- Reimer, C. L. s. Tiemann, F.
- Reiset, Best. des Kohlensäuregehalts der Luft 1712.
- Rémont, A., Stickstoffbest. in Dünger 1015.
- Remsen, J. u. Coale R. D., Ueb. d. Anhydrosulfaminisophtalsäure 1436.
- s. a. Fahlberg, C., Hall, L. B.
- Rennis, E. H. s. Wright, C. R. A.
- Reverdin, F. s. Monnet, P., Nöling, E.
- Rhalis, Ueb. *o*-Brombenzoësäure 2105.
- Riabinin, K., Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols 2374.

- Riabinin und Saytzeff, A., Ueber Diallylisopropylcarbinol 689.
- Riban, Umw. d. Stärke in Glycose 380. Ueb. Borneocampher 673. Verb. von Phosphorwasserstoff mit Kupferchlorür u. Best. dieses Gases in Gemengen 673. 1208.
- Ricciardi, L., Tabakanal. 683.
- Rice, C., Erwiderung an Hrn. O. Hesse (Ueb. Chinaalkaloide) 42.
- Richardson, Darst. u. Eig. v. *m*-Nitrobenzoylchlorid 351.
- Richet, Bedingungen der Milchsäuregährung 1213.
- von Richter, V., Einw. von Salpetersäure auf Epichlorhydrin 2021.
- Riedel, C. s. Wurster, C.
- Rigaut s. Lescœur.
- Rilliet, A. A. s. Ador, E.
- Rinne, A., Zur Kenntniss des Ultramarins 1323.
- Rissler, Ueb. dem Chromeisenstein analoge Verb. 361.
- Robinet, Derivate des Mesitylens 1015.
- Rodwell, G. F. u. Elder, H. M., Einw. v. Hitze auf Quecksilberjodid 387.
- Römer, H. s. Schunck, E.
- Rösch, L. s. Wein, E.
- Rössler, C., Neue Best. des Mangans mit d. Volhard'schen Silbertitrierverfahren 925.
- Roscoe, H. E., Vincent's Meth. der Verwerth. d. Rübenvinasse 392.
- Rosenberg, J. O., Ueb. die Nitroschwefeleisenverb. u. ihr Verb. zu Nitroprussiden 1715.
- Rosenfeld, M., Z. Kenntniss des Kupferchlorürs 954.
— s. a. Hönig, M.
- Rosenstiehl, Const. des Rosanilins 381. Absorpt.-Spectr. des Alizarins und sich von dems. abl. Farbstoffe 2080.
- Roser, L. s. Wurster, C.
- Rosetti, F., Temperatur der Sonne und Temperatursbest. 138. Temp. des Kohlenspitzenlichtes 1700.
- Rosicki, J. s. Meyer, R.
- Roster, G., Lithofellinsäure und Lithobilinsäure 1925. Schmelzp.-Best. 1926.
- Roussin, Anw. v. Zinn und Salzsäure 2149.
- Rudneff, W., Ueb. Amidverb. tertiärer Kohlenwasserstoffradikale 1023.
- Rudolph, C., Ueber Derivate des *o*-Nitralinins 1295. Ueb. Benzylamin 1297. Einw. von Eisenchlorid auf *o*-Diamidobenzol 2211.
- Rüdorff, F., Ueb. d. Best. des spec. Gew. pulveriger Körper 249.
- Rügheimer, L. s. Ladenburg, A.
- Ruoff, G. s. Merz, V.

S.

- Saarbach, L., Ueb. Oxyphenylenpropionsäure 1013.
- Sabatier, Bild.-Wärme verschiedener wasserfreier Metallsulfide 1211, thermochem. Unters. über die Alkalisulfide 2088. 2161.
- Sänger, R., Darst. einiger Metallalkoholate 1355.
- Salathé, F. s. Michler, W.
- Salkowski, E., Verhalten des Salmiaks im Organismus und über die Chlorbest. im Harn. 700. Z. Kenntniss d. Pankreasverdauung 701. Ueb. die Verb. d. Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat 704.
— u. H., Bild. v. Hydrozimmtsäure bei der Pankreasverdauung 107. Z. Kenntniss der Fäulnisprod. d. Eiweiss 648. Verh. d. Phenyllessigsäure u. Phenylpropionsäure im Organismus 653.
—, H., Verh. d. *m*-Nitroanisols geg. Ammoniak 155. Ueb. d. *p*-Oxyphenyllessigsäure 1438. Ueb. die arsensauren Salze des Zinks und Cadmiums. (Erwid. an Herrn Demel) 1446.
— s. a. Salkowski, E.
- Salomon, G. s. Krause H.
- , W., Ueb. Hippursäurebild. beim Pflanzenfresser 2251.

- Sarauw, Einw. v. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat auf Chinon 680.
- Sarrassin s. Friedel.
- Sarrau u. Vieille, Zers. der Schiessbaumwolle in geschlossenen Gefässen 2157.
- Saytzeff, A. s. Riabinin, K., Semljanizin, A.
- Schaer, E., Verh. d. Haloidsalze des Quecksilbers 675.
- Schaffer, F. s. Nencki, M.
- Schalfeef, Ueb. Melissinsäure 696.
- Schall, C., Ueber die mittelst der Tetrachlorkohlenstoffreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylsäuren u. die Oxyd. der letzteren zu Oxyphthalsäuren 816.
- Schaumann, H. s. Hübner, H.
- Scheibe, A. s. Wurster C.
- Schering, E., Verh. bleihaltiger, conc. Kaliumjodidlös. gegen Schwefelwasserstoff u. über bleihaltige Kaliumjodidkrystalle 156.
- Schertel, A., Ueb. die graue Modific. des Zinns 1469.
- Scheurer-Kestner, Anal. des Weinstein 280.
- Schiel, J., Ozonbild. durch Kohlenwasserstoffe 507. Ueb. Gährung 508.
- Schiff, H., Correspondenzen aus Turin 136. 294. 298. 383. 682. 1698. 1925. 2366. Ueb. Gerbsäure 33. 386. Zur Anal. von Halogen oder Stickstoff enth. organ. Verb. 664. Reactionsfähigkeit alten Blutes 684. Acetylbest. mittelst Magnesia 1531. Const. d. Ellagsäure 1533. Bild. mehrgliedriger Glycoside 2032. Ueb. Oxychloride u. Chloride des Wolframs 2103.
- u. Masino, F., Ueb. isomere Nitrosalicylsäuren 1701, 2174.
- u. Pagliani, S., Schmp. d. Gallussäure 36.
- R., Deriv. des Aldehydammoniaks 297. Ueb. Piperidinderiv. 1930.
- u. Speciale, S., Einw. von Kaliumcyanid auf Amidoderiv. des Chlorals 1930.
- Schirokoff, Ueb. β -Dipropyl- und β -Diäthyläthylenmilchsäure und Oxyd. des Allyldimethyl- und Diallylcarbionols 2375.
- Schischkoff, L., Chem. Zus. der Milch 1490.
- Schlickum, O., Best. der Phosphorsäure 2253.
- Schlösing u. Müntz, Nitrification d. organischen Fermente 294.
- Schmidt, E., Zur Kenntniss d. Methylcroton- u. Angelicasäure 252.
- G. A., Ueb. Nitrophenanthren u. Derivate 1153.
- H. u. Schultz, G., Ueb. Azo-, Azoxy- und Hydrazoverb. 482. Ueb. Diphenylbasen 486. Ueb. Diphenole 490.
- von Schmidt, M. s. Barth. L., Weidel, H.
- Schmiedeberg, O., Ueb. ein neues Kohlehydrat 704.
- u. Meyer, H., Ueb. Stoffwechselproduktenach Campherfütterung 2252.
- Schmitt, R., Const. des Dichlorazophenols 1207.
- u. Goldberg, A., Einw. von Bleichkalk auf Methylalkohol 1472.
- Schmöger, M., Zur Frage üb. die Möglichkeit, der chlorophyllführenden, weder als saprophytisch noch als parasitisch bekannten Pflanze durch Darbietung von organ. Substanz die Kohlen. d. Luft entbehrl. zu machen 753. Ueb. Isoäpfelsäure 1013.
- Schneider, R., Atomgew. d. Antimons 133. Darst. v. arsenfreiem basisch salpetersauren Wismuthoxyd aus arsenhaltig. Wismuth 2386.
- Schobig, E. s. Wurster, C.
- Schöffel, R., Best. des Chroms u. Wolframs im Stahl und den Eisenlegierungen 1863.
- Schöne, E., Ueb. das atmosph. Wasserstoffhyperoxyd (Berichtig.) 346. Ueb. Wasserstoffhyperoxyd 664. Ueb. die quant. Best. dess. 1014.
- Schoop, P. s. Hell, C.

- Schorlemmer, C., Ueb. die normal. Paraffine 2383.
 — s. a. Dale, R. S.
 Schreder, J. s. Barth, L.
 Schreiner, L., Ueb. d. Siedep. d. Aether d. Oxysäuren 179.
 v. Schröder, Bild. d. Hippursäure im Organismus 2249.
 Schröder, H., Beiträge z. Volum- u. Sterengesetz 119. Dichtigkeitsmessungen fester organ. Verb. 561. 1611. Volumconst. der chrom-, schwefel- u. selensauren Salze der Magnesiumreihe 1206. Ueb. die Sauerstoffstere 2185. Ueb. Volumgesetzmässigkeiten 2191.
 —, W., Ueb. Stickstoffbest. im Harn 704.
 Schrötter, H., Ueb. eine im Fuselöl enthaltene Base 1431.
 — s. a. Kekulé, A.
 Schützenberger, P., Allotr. Modif. v. Kupfer u. Blei 277. Ueb. d. Wolle 293. Essigsaures Chlor und Jod 837. Ueb. allotropisches Kupfer 1016. Einw. v. Sauerstoff und Stickstoff auf Aethylen 2091. Ueb. Siliciumstickstoff 2271.
 — u. Destrem, A., Zus. der Bierhefe 670. 843.
 Schulerud, L., Ueb. chromsaure Salze 274.
 Schultz, G., Const. d. Phenanthrens 235.
 — s. a. Schmidt, H.
 Schulz, H., Wirkungsweise der Mono- u. Diphenylarsinsäure und der Kakodylsäure auf den thierischen Organismus 21. 22.
 — s. a. Binz, C.
 Schulze, E., Ueb. d. spec. Drehungsvermög. d. Isocholesterinsäure 249. Ueb. ein neues Glucosid 681.
 — u. Barbieri, J., Amidosäuren in Lupinenkeimlingen 1924. Ueb. die Eiweisszers. in Kürbiskeimlingen 2386.
 Schumann s. Latschenberger.
 Schunck, E., Ident. des Indigpurpurins mit Indirubin 1220. Ueb. d. Purpur der Alten 1358.
 Schunck, E. u. Roemer, H., Ueb. α - u. β -Nitroalizarin u. β -Amidoalizarin 583. Ueb. Nitroalizarin 1008. Zers. des Pflanzenindicans bei Luftabschluss 2311. Zers. d. Rubiansäure durch Salzsäure u. Quecksilber 2312.
 Schwab, E. s. Medicus, L.
 Schwarz, H., Zus. des Pyropissits 1353. Ueb. Homofluorescein 2183.
 Schwarzenbach, T., Schüttelapp. 2256.
 Schwebel, P. s. Philipp, J.
 Seegen, J., Umw. von Glycogen durch Speichel- u. Pankreasferment 1701. Ueb. den vermeintlichen Zucker- gehalt des normalen Harns 1705.
 — u. Nowak, J., Ueb. die Ausscheidung von gasförmig. Stickstoff aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen 1703.
 Seelheim, F., Flüchtigkeit des Platins im Chlorgas 2066.
 Seelig, E., Ueb. Abkömmlinge der Schleimsäure 1081.
 Sell, W. J., Volumetr. Best. des Chroms 847.
 Sella, G., Krystallformen des natürl. schwefelsauren Bleis 1701.
 Selmi, F., Verh. v. Zink in Lösungen von Phosphor, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Eisensalzen 138. Giftig. Alkaloid aus Eiweiss 297. Nachw. des Arsens 1698.
 Semljanizin, Ueb. Allylmethylpropylketon 2375.
 — u. Saytzeff, A., Umwandl. d. Oxyvaleriansäure aus Allyldimethylcarbinol in Angelicasäure 689.
 Sendtner, R., Ueb. d. Einw. v. Oxalsäureäthyläther auf Dimethyl-*p*-phenylendiamin 530. Ueber einige neue Salze des Uranyls 665.
 — s. Wurster, C.
 Setschenoff, J., Ueb. die die Kohlen-

- säure absorbirenden Blutbestandtheile 855. 1705.
- Sestini, F., Neutrale Ammoniumsalze der Citronen-, Photosanton- und Phosphorsäure 1927.
- Shadwell, J. s. Claisen, L.
- Sicherer s. Franchimont, N.
- Sieber, N., Ueb. antisept. Wirk. der Säuren 2012.
- Siegfried, L. s. Albert, H.
- Siemens, W., Herst. und Anw. starker galvan. Ströme 2190.
- Silva, Ueb. Diphenylpropylen 380. Synth. des Diphenylpropans u. neue Bild.-Weise des Dibenzyls 2270.
- Simon, E. s. Hübner, H.
- , S. E., Verb. von Lithium- und Magnesiumchlorid mit Alkoholen 2181.
- Sjögren, A., Vork. des Mangans in Norbergs Grube in Wermland 1723.
- , H., Wismuth, Bjelkit, Galenowismuth von Norbergs Grube in Wermland 1723.
- Skalweit, Mechan. Vorrichtung an Mikroskopen 2186. Ueb. Verfälschung von Lebensmitteln 2189.
- Skraup, Z. H., Oxyd.-Prod. und Const. d. Chinabasen 230. 1104. 1107. Ueb. d. dritte Pyridincarbonsäure 2331.
- Smith, A. J., Ueb. Halogenderiv. d. β -Naphtols 680.
- , J. W., Ueb. einige Verb. von Benzol und Naphtalin mit Antimontrichlorid 852.
- , L., Krystalle aus dem Stahl 1709.
- u. Lecoq de Boisbaudran, Spectr. des salpetersauren Didymoxyds 2080.
- , R. A., Absorpt. v. Gasen d. Holzkohle 388.
- , W., Best. d. Dampfd. d. drei isom. Dinaphtyle 356. Darst. v. Isodinaphtyl 499. 674. Ueb. Antimonnaphtyl 675. Einw. von Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid auf Naphtalin und andere aromat. Kohlenwasserstoffe 720. Synth. des Phenylnaphtalins 1396. 2049. Durch Einw. von Antimon- oder Wismuthtrichlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzeugte, charakteristische Farberscheinungen 1420. Erschöpfende Chlorirung des Isodinaphtyls 2131.
- Smorawski, S., Ueb. die Kalischmelze des Rhamnetins 1595.
- Sohnke, Verwitterungsvers. 2190.
- Sokoleff, N., Explodirbarkeit d. Nitromannits 688. 698.
- v. Sommaruga, E., Molekulargröße des Indigos 664. Einw. des Ammoniaks auf Chinone 979
- Soret, Ueb. die Absorptionsspectr. des Didyms und einiger anderer Erden des Samarskits 1019. Fluorescenz von Erdmetallösungen 2078. Spectrum der der Yttriagruppe angehörenden Erden 2267.
- Sorokin, W., Oxyd. d. Diallyls u. d. Hexylalkohols 383. 2096. Structur des Diallyls. Entstehung von β -Methoxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol 2374.
- Sotnischewsky, Ueb. Phosphorvergiftung 2252.
- Soxhlet, Best. d. Milchfettes 1354.
- Speciale, S., Gesteinsanal. 1928.
- s. a. Schiff, R.
- Speck, Einfluss der Athemmechanik und des Sauerstoffdrucks auf den Sauerstoffverbrauch 1702.
- Spica, P., Isomere Propylphenole 295. Körper aus *Satureja juliana* 1927. Ueb. Cumolsulfosäure und Cumophenol 2367.
- s. a. Paternò, E.
- Spring, W., Nichtexistenz der Pentathionsäure. Ueb. Quecksilbersulfid-salze 2254.
- Stadelmann, E., Umw. der Chinsäure in Hippursäure im Organismus 2165.
- Städel, W., Hologensubstitutionsprod. d. Aethans 663.
- u. Hahn, E., App. zur Regulirung u. Variirung des Luftdruckes bei Dest., Siedep.-Best. u. s. w. 663

- Stahlschmidt, C., Ueb. Polyporsäure 665.
- Stahre s. Dragendorff.
- Stallo, H., Spec. Gew. von dreibasisch chromsaurem Quecksilber 1398.
- Stein, G., Anal. des Türkischrothöls 1174. Ueb. die Säure der Drosera intermedia 1603.
- Stenberg, S., Einfluss der Verunreinigungen des Branntweins auf die physiolog. Wirk. dess. 1726.
- Stenhouse, J. und Groves, C. E., Ueb. Gardenin 1356.
- Stephan, A., Spec. Gew. von überchlorsaurem Ammonium und unterschwefelsaurem Barium 1398.
- Stillman, J. M., Ueb. Bernardinit, ein harzart. Mineral aus San Bernardino 567.
- Stingl, J. u. Morawski, T., Gew. von Schwefel aus Schwefligsäure u. Schwefelwasserstoff 2018.
- Stintzing, R., Ueb. die Kohlensäure der Muskeln 2167.
- Stockvis s. Jaarsveed.
- Stohmann, F., eine calorimetrische Methode 1012.
- Strecker, W. s. Lippmann, E.
- Stromeyer, A., Quant. Best. d. Wolframs 270. Werthbest. des rohen, holzessigsäuren Calciums 1135.
- Stünkel, C., Ueb. Daphnetin 109.
- Sugiura, S. u. Cross, C. F., Darst. v. überjods. Barium 135.
- Suida, W., Ueb. Isatin u. seine Derivate 1326. Einw. von Oxalsäure auf Carbazol 1403.
- T.
- Takács, A., Lehre von d. Oxyd. im Organismus 699.
- Tanatar, S., Maleinsäure aus Dichlor-essigsäure 1563. Ueb. Dioxyfumar-säure 2293.
- Tanret, Ueb. Ergotin u. Pelletierin 291. Ueb. die Alkaloide der Granat-wurzel 1212.
- u. Villiers, Ueb. Inosit. 287.
- Tappeiner, H., Oxyd. der Cholsäure 1627.
- Tatarinoff, Vergleich. von Methyluramin aus Kreatin mit Methylguanidin aus Cyanamid und Methylchlorammonium 1985. Einw. von Cyanamid auf salz. Dimethylanilin 2270.
- Tauber, E., Verhalten des Phenols im Thierkörper 699.
- Tawildaroff, Ueb. einige React. des Acroleins und Glycerins 1487.
- Tedeschi, V., Ueb. Resorcindisulfosäure 1267.
- Terreil, Anal. v. in peruvianischen Gräbern gefund. Metallfragmenten. Ueb. d. Aequivalent d. Aluminiums 673.
- Textor, O. s. Gabba, L.
- Thalén, R., Spectr. d. Scandinerde 555.
- von Than, C., Vorl.-Versuche: Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs 1411. Leitungsvermögen für Electricität, Verbrennen des Sauerstoffs im Schwefeldampf 1412. Unzerstörbarkeit der Materie 1413. Verbreitung der Gase durch Diffusion 1414. Diffusion der Gase durch Colloidmembranen 1415. Wirk. hoher Temp. und der Dämpfe des Phenols auf organ. Substanzen 2174.
- Thörner, W., Ueb. den im Ag. atromentosos vork. chinonartigen Körper 1630. Ueb. eine neue, im Ag. integer vork. organ. Säure 1635.
- Thomas, J. W., Anal. brennbar. Gase u. erford. Apparate 498.
- Thompson, C. M., Darst. u. Anal. v. Phenylglyoxylsäureäthern 629.
- s. a. Claisen, L.
- Thomsen, J., Bildungswärme der Schwefelmetalle 273. Thermochem. Unters. üb. die Oxyde u. Säuren des Stickstoffs 1727. 2062. Ueb. die allotrop. Zustände des Wasserstoffs 2030. Thermochem. Unters. üb. die kohlen-sauren Salze 2031.
- , Th., Chemische Unters. üb. die Zus. des Holzes 1012.

- Thomson, J. M., Kryst. in übersättigt. Lös. durch isomorph. Salze 499.
- Thorpe, T. E., Heptan von *Pinus sabiana* 850. 2175. Theorie der fractionirten Destillation 1217.
- Tidy, C. M., Best. d. organ. Verunreinig. im Trinkwasser 133. Ueb. Wasseranalyse 302.
- van Tieghem, Ident. von *Bacillus amylobacter* mit dem Buttersäureferment 2087.
- Tiemann, F., Wechselseitige Beziehungen der bis jetzt bekannten Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluylaldehyd, Oxytoluylsäuren, Alkoholoxybenzoësäuren, Aldehydoxybenzoësäuren und Oxyphthalsäuren 1338.
- u. Helkenberg, E., Ueb. Aldehyde aus Orcin u. Abkömmlinge ders. 999.
- u. Landshoff, L., Ueb. Aldehydoxybenzoësäuren aus *m*-Oxybenzoësäure 1334.
- u. Preusse, C., Quant.-Best. des in Wasser gelösten Sauerstoffs 1768. Nachw. der organ. Substanzen im Wasser 1906.
- u. Reimer, C. L., Ueb. Umbelliferon und einige seiner Derivate 109. 993.
- s. a. Baumann, E.
- Tilden, W. A., Terpin und Terpinol 848.
- u. Harrow, G., Einw. von Chlorwasserstoff auf Terpene 1131.
- s. a. Armstrong, H. E.
- Tönnies, P., Einw. v. Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 169. Ueberführung der Furfurangelicasäure in Azelainsäure 1200. Beziehungen der Dibrombrenzschleimsäure zur Mukobromsäure 1202.
- Tollens, B., Ueb. d. Oxyd. d. Lactulinsäure 334.
- s. a. Dieck, E.
- Tommasi, D., Färbung d. Silberchlorids im Sonnenlichte 136. Zers. v. Chlorallösungen durch Metalle 137.
- Red. von überchlorsaurem Kalium 1701. Ueb. Eisenoxydhydrate 1929. 2334.
- Topsøe, H., Kryst. Unters. über Platonitrite 1730.
- Tornøe, H., Ueb. die im Seewasser enthaltene Luft 1472. Ueb. die Kohlensäure im Seewasser 2018.
- Tribe, A. s. Gladstone, J. H.
- Troost, Neue Verb. von Salzsäure mit Ammoniak 1208. Dest. heterogener Körper 2160. Unbrauchbarkeit der Diffusion als Beweis der Dissociation von Körpern 2162. Dichte einiger organ. Subst. mit hohen Siedepunkten 2259. Maximalspannung des Alizarindampfes 2266.
- Trümpler, E., Einw. v. Sodalösung auf Pikraminsäure 681.
- Tschaplowitz, F., Neues Volumenometer. App. zur Fettbest. 2099.
- Tschelzoff, J., Stickstoffbest. in den explos. Salpetersäureäthern 1486.
- Tscherniak, J., Freiwillige Zers. des Dichloräthylamins 2129.
- u. Névolé, M., Darst. v. Aethylencyanür 285.
- u. Norton, Ueb. Glycolid 284. Ueb. Chloräthylacetamid 285. Ueb. d. Aethoxacetonitril. Neue Darst.-Meth. d. Glycolsäureäthyläthers 369. Einw. von sulfocyanurem Ammonium auf Chloraceton 1020.
- s. a. Grimaux, Norton.
- Tugolessof, Ueb. den aus Diamylen entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ 1486.

U.

- Urech, F., Einw. v. kohlen. Kalium auf Isobutylaldehyd 191. 1744. Verb. des *p*-Isobutylaldehyds gegen Reagentien 1747. Ueb. die Polymeren des Isobutylaldehyds 1749.

V.

- Vangel, Anal. der Adipinsäure 1599.
- Varenne, E., Ueb. Oenolin 291. Verb.

- von Chromsäure mit Kaliumfluorid. Bild von kryst. Metalloxyden mit Hilfe von Kaliumcyanid 2261. Passivität des Eisens 2382.
- Vaughan s. Bolckon.
- Vieille s. Sarrau.
- Vielhaber, H. C., Best. d. Blausäure im Bittermandelwasser, Anwend. d. Phenolphthaleins als Indicator 271.
- Villiers, A., Zus. einer Honigsorte aus Aethiopien 671.
— s. a. Tanret.
- Vincent, C., Verwerth. d. Rübenvinasse 392. Ueb. d. Gegenw. d. Nitrile unter d. Zers.-Prod. d. trocknen Dest. d. Rübenmelasse 673. Dest. der Melasseschlempe 2161.
— u. Delachanal, Rectif. v. roh. Benzol 290. Dichte und Ausdehnungscoeff. d. Methylchlorids 381.
- Vischer s. Brunck.
- Vitali, D., Hämkristalle aus altem Blutrückstand 684.
- Völkers, Physiolog. Vergleich v. synth. u. natürlichem Atropin 943.
- Vogel, H. W., Photogr. Beob. d. Sauerstoffspectrums 332. Die Wasserstoffflamme in der Spectralanal. Erk. d. Kobalts neben Eisen u. Nickel 2313.
- Volhard, J., Scheidung und Best. des Mangans 2175. Einw. von Jod auf unterschwefligsaures Natrium und Salpetersäure 2186. Darst. reinen Quecksilberoxyds und dessen Anw. in d. Anal. Ueb. Manganhyperoxyd 2187.
- Vortmann, G. s. Lippmann, E.
- Vulpinus, Nachw. von Quecksilber im Harn 2014.
- W.**
- Waage, P., Ueb. das Ebulioskop 2098.
— s. a. Goldberg, C. H.
- Wagner, A., Bild. von Stickoxyd aus Salpeter. Red. der Kohlensäure zu Kohlenoxyd 2256.
— G., Correspondenzen aus St. Petersburg 686. 689. 696. 852. 1021. 1480. 2093. 2168. 2369.
- Wallach, O., u. Bischof, O., Spalt. d. Dichloracrylsäure durch Alkalien 57.
— u. Bleibtreu, H., Zur Kenntniss organ. Thioverb. 1061.
— u. Pirath, P., Ueb. Thiamide der Oxalsäurereihe 1063.
- Wallin, K., u. Claesson, P., Ueb. die isom. Toluolsulfosäuren 1848.
— s. a. Claesson, P.
- Wanklyn, Ueb. Wasseranalyse 303.
- Warrington, R., Best. d. Salpetersäure durch das aus Quecksilber durch dieselbe entwickelte Stickoxyd 1025. Ueb. Nitrification 1213. Best. der Salpetersäure durch Indigo 1358.
- von Wasowick, Ueb. die Knollen v. Aconitum heterophyllum Wall. 2013.
- Wassermann, Deriv. des Methyl-eugenols 2081.
- Watson, W. H., Einw. von Alkohol auf Speichel 1217.
- Weber, W., Nachw. von Indican im Harn 271.
- Weidel, H., Ueb. Berberin 410. Ueb. Verb. aus dem animalischen Theer 1989.
— u. v. Schmidt, M., Bild. d. Cinchomeronsäure aus Chinin u. deren Identität mit Pyridindicarbonsäure 1146.
- Weigert, L., Essigsäurebest. im Wein 1134.
- Wein, E., Superphosphate aus chem. reinem Material 2175.
— Rösch, L. und Lehmann, J., Ueb. Superphosphate des Handels 2174.
- Weith, W., Const. u. Synth. d. Carbtriphenyltriamins 101.
— s. a. Merz, V.
- Werigo und Melikoff, Ueb. Chlormilchsäure und Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure 178.
- Wernich, A., Desinfection mittelst

- trockener Hitze und Schwefligsäure 1705.
- Weselsky, P. u. Benedikt, R., Ueb. einige Azoverb. 226.
- Westphal, G., Neue Wage 2185.
- Weyl, Th., Spalt. v. Tyrosin durch Fäulniss 354. 2249.
- Weyr, F., Vork. von Tircarballylsäure im Rübensaft 1651.
- White, J. F. s. Jackson, C. L.
- Wichelhaus, H., Formel des Chinhydrons 1500.
- Widmann, O., Einw. des Chlors auf Naphtalin- β -sulfochlorid u. üb. ein neues Trichlornaphtalin 959. Ueb. eine Dichlornaphtalin- β -sulfosäure u. Salze 963. Einw. von Chlor auf Chlornaphtalin. Ueb. Nitroderiv. von α - u. β -Dichlornaphtalin 1713. Einw. von Chlor auf Naphtalin- α -sulfochlorid und über γ -Trichlornaphtalin 2228. Ueb. Dichlornaphtalin- α -sulfosäure u. Salze 2231.
- Wiebe, H. F., Ueb. die wärmemechanische Beziehung zwischen dem Siedep. und dem Schmp. der Elemente 788. Absolute Ausdehnung der flüssigen und starren Körper 1761.
- Wiesinger, F. s. Müller, F. H. S.
- Wigman s. Franchimont, N.
- Will, A., Ueb. Fettresorption 2168.
- , H., u. Laubenheimer, A., Ueb. das Glucosid des weissen Senfsamens 2384.
- Wilgerodt, C., Einw. alkoholischer Kalilauge auf α -Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart. Darst. der α -Dinitrophenylethyläther, des α -Dinitrophenylallyl-, -glycerin- und -phenyläthers 762. Einw. basischer Körper auf α -Dinitrochlorbenzol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff. Darst. von Dialphadinitrophenylsulfid 768. Ueb. Pikrinsäureäther 1277. Harnsäureformel 1557.
- Williams, W. C., Ueb. Diisobutylabkömml. 302.
- Williams, W. C. s. a. Carnelley, T.
- Willm, E., Unters. v. Mineralwässern aus d. Auvergne 380.
- Wills, T., Bild. v. Stickstoffoxyden d. d. elektr. Bogen 135.
- Wilm, T., Oxyd. des Chromoxyds an der Luft 2172. Best. des Chroms 2223.
- Wilson, H. B., Spec. Gew. von schwefelsaurem Ammonium; oxalsaurem Nickel-, Cadmium-, Zink- und Zinnoxyd; Oxalsäure; jodoschwefelsaurem Roseokobalt 1398.
- Winogradoff, W., Einw. des Aluminiumchlorids auf Acetylchlorid 1486.
- Winther, A. s. Nevile, R. H. C.
- Wischnegradsky, A., Ueb. einige Deriv. des Cinchonins 1480. Ueb. Aldehydcollidin 1506.
- u. Butlerow, A., Neue Base aus Chinin 2093.
- Witt, O. N., Ueb. Azoderivate d. Diphenylamins u. Diphenylnitrosamins 258. Ueb. v. Diazokörpern abst. Farbstoffe 392. Neue Farbstoffe 931. 1025. Darst. u. Const. d. Salpetersäuredämpfe 2188.
- s. a. Nietzki, R.
- Witz, Ueb. Druck mit Anilinschwarz 1707.
- Wolff, C. H., Beschreib. v. Spectralanal. 128. Neues Colorimeter 2257.
- , J., Trenn. von Fetten und Seifen 2257.
- , W. s. Doebner, O.
- Wolfram, G., Quant. Best. des Theobromins im Cacao u. der Chokolade 1135. Darst. der Perbromsäure 2105.
- Wright, C. R. A., Entwicklung von Sauerstoff aus manganhaltigem Bleichkalk 846.
- u. Luff, A. P., Alkaloide von *Veratrum album* und *viride* 1214. Zus. der japanesischen Aconitwurzel 1215.
- , — u. Rennis, E. H., Unters. über chem. Dynamik 1218.
- u. Menke, A. E., Zus. der japanesischen Aconitwurzel 1216.

- v. Wroblevsky, E., Strukturformeln aromat. Verb. 161. Trennung des Orthoxylols v. seinen Isomeren und über ein neues Xylidin 1226. Trenn. der isom. Xylole 1487. Ueb. Absorpt. der Gase 2189.
- Wulff, L., Krystallform des schweflig-sauren Iridiumammoniums 1547.
- Wurster, C., Ueb. Methylderiv. des *p*-Phenylendiamins 522. Ueb. das Nitrodimethylanilin 528.
- , Ueb. die durch Oxyd aus Di- und Tetramethyl-*p*-phenylendiamin entstehenden Farbstoffe 2071.
- u. Beran, A., Ueb. *p*-Brommethylanilin 1820. Einw. von Salpetersäure auf Tribrombenzol 1821.
- u. Morley, H. F., Ueb. Tetramethyl-*m*-phenylendiamin 1814.
- u. Riedel, C., Derivate des Dimethyl-*m*-toluidins 1796.
- u. Roser, L., Ueb. ferro- u. ferricyanwasserstoffsäure Salze einiger tertiären Basen u. deren Substitutionsprod. 1822.
- u. Scheibe, A., Ueb. Bromdimethylaniline 1816.
- u. Schobig, E., Einw. oxyd. Agentien auf Tetramethyl-*p*-phenylendiamin 1807.
- u. Sendtner, R., Ueb. Dimethyl-*p*-phenylendiamin 1803.
- Wurtz, A., Polymeris. Aethylenoxyd 282. Einfluss d. Wärme auf Aldol 368. Ueb. Basen des Aldolammoniaks 1710. 2080. Best. der Wärmeentwicklung beim Zusammentreffen von Chloral und Wasserdampf 2159.
- Wurtz, A. u. Bouchut, Das Verdauungsferment der *Carica papaya* 2265.

Z.

- von Zahn, Elektrizitätserreg. durch Metallcontact 2189.
- Zeidler, F. s. Zeidler, O.
- , O. u. F., Einw. von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ 2103.
- Zeisel, S. s. Lieben, A.
- Zetter, G. s. Merz, V.
- Zimmermann, C., Scheidung der Schwermetalle der Ammoniumsulfidgruppe 2254.
- , J., Darst. von Phenylbetaïn (Dimethylphenylglycocoll) 2206.
- s. a. Gabriel, S.
- , R. s. Michler, W.
- Zincke, Th., Einw. von Ammoniak u. von Aminen auf Chinone 1641.
- Zorn, W., Neue Bildungsweise der Untersalpetrigsäure u. des Hydroxylamins 1509.
- Züblin, H., Synth. der Isobernsteinsäure 1112.
- s. a. Meyer, V.

Sachregister.

A.

- Abgüsse v. Kunstwerken, Masse hierzu (Preisaufl. d. preuss. Cult.- u. Hand.-Min.) 311.
- Abiëtin, Zus., Eig. *T. E. Thorpe* 850.
- Abiëtinsäure, Reindarst., Eig., Acetylierung, Einw. von Brom, v. Zinkchlorid, von Jodwasserstoff, von Kali, Oxyd. *O. Emmerling* 1441.
- Acetal, Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* 1690.
- Acetamid, Dichte *H. Schröder* 562; Einw. von Benzylchlorid *C. Rudolph* 1297.
- Acetanilid, Dichte *H. Schröder* 1613.
- Acetbenzoësäureanhydrid, Bild., Eig. *Loir* 2378.
- Acetchloressigäther, Verh. geg. Metallsalzlösungen *F. Allihn* 1298.
- Acetdichloressigäther, Einw. von Metallsalzlösungen *F. Allihn* 1299.
- Acetessigäther, Vork. im diabetischen Harn *Hilger* 664; Einw. auf *o*-Toluyldiamin *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 953.
- Acetobromhydrin, Red. *Hanriot* 284.
- Acetochlorhydrose, Umw. in Phenolglucosamid, Helicin u. Saliretin *Michael* 2260.
- Aceton, Einw. von Salpeters. *G. Chancel* 287; von Zinkchlorid *Greene* 372; von Dimethylanilin *O. Döbner* 813; von Borfluorid *F. Landolph* 1578; Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
- von Methyl- u. Dimethylamin *T. Götschmann* 2100.
- Acetophenon, Einw. von Blausäure *A. Ladenburg* 947; von *o*-Toluyldiamin *ders.* u. *L. Rügheimer* 951.
- Acetophenoncarbonsäure, Darst., Eig., Const., Dest. mit Kalk, Methyläther, Salze (Ammonium, Silber) *R. Meyer* 1071.
- Acetopropionsäure *B. Tollens* 334.
- Acetotoluid, Dimorphism. *R. Panbianco* 295.
- Acetoxindol, Darst., Eig., Zus., Einw. von Natronlauge *W. Suida* 1327.
- Acetumbelliferon, Darst., Eig. *F. Tiemann* u. *C. L. Reimer* 995.
- Acetyl, Best. mittelst Magnesia *L. Barth* u. *G. Goldschmiedt* 1237; *H. Schiff* 1531.
- Acetyl-*o*-amidophenylessigsäure, Bild. *W. Suida* 1327.
- Acetylanthrol, Eig., Einw. von Chromsäure *C. Liebermann* und *O. Hörmann* 589.
- Acetylbenzidin, Bild., Eig. *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 488.
- p*-Acetylbenzoësäure s. Acetophenoncarbonsäure.
- Acetylchlorid, Einw. von Aluminiumchlorid *W. Winogradoff* 1486.
- Acetyldaphnetin, Darst., Eig., Einw. v. Brom, Oxyd. *C. Stünkel* 112.
- Acetyldimethyl-*p*-phenyldiamin, Bild., Eig. *C. Wurster* 525;

- Bild., Eig., Salze (pikrins., salzs., Platindoppel) *O. N. Witt* 935. 1025.
- Acetyldioxindol, Darst., Eig., Zus., Einw. von Barytwasser *W. Suida* 1326.
- Acetylen, Reindarst., Einw. v. Schwefelsäure *G. Lagermark* u. *A. Eltekoff* 693; Verflüss. *Cailletet* u. *R. Pictet* 274.
- Acetylendibromid, Darst., Eig., Einw. von Brom *R. Anschütz* 2074.
- Acetylendicarbonsäure, Reduct., Einw. von Brom, Salze (Kupfer, Silber) *E. Bandrowski* 2212.
- Acetylentetrabromid, Darst., Eig., Red., Einw. von Brom *R. Anschütz* 2073.
- Acetylhydrindinsäure, Bild. *W. Suida* 1327.
- Acetylinol, Darst., Eig., Zus. *A. Baeyer* 1314.
- Acetylierung *A. P. N. Franchimont* 2059.
- Acetyloxyanthrachinon, Darst., Eig., Einw. v. Kali *C. Liebermann* u. *O. Hörmann* 591.
- o*-Acetylphenylcumarsäure, Bild., Eig. *A. Ogliastro* 2367.
- Acetyltoluyldiamin, Bild., Eig. *O. N. Witt* 935. 1025.
- Achroodextrin, Bild. *H. T. Brown* u. *J. Heron* 1477; Bild., Eig. *Musculus* u. *Gruber* 288; Eig., Acetylierung *A. Herzfeld* 2120.
- Aconitsäure, Vork. im Rübensaft *E. O. von Lippmann* 1649.
- Aconitsäureäther, Bild. *J. Conen* 1655.
- Aconitum heterophyllum* Wall., Bestandth. der Knollen v. *Wasowick* 2013.
- Aconitwurzel, Alkaloide der japanesischen *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1215; *ders.* u. *A. E. Menke* 1216.
- Acrolammoniak, Bild. *R. Schluff* 297.
- Acrolein, Darst., Aufbewahr. *J. W. Brühl* 317; Molekularrefraction *ders.* 2181; Einw. von Alkohol u. Essigsäure *Tawildaroff*, von Salzsäure *Krestownikoff* 1487.
- Acrylsäure, Einw. von Unterchlorigsäure *P. Melikoff* 2227.
- Adipinsäure, Bild. *H. de la Motte* 1571; *M. Ballo* 1598; Anal. *Vangel* 1599.
- Aepfelsäure, Darst. *Jungfleisch* 370; Dichte *H. Schröder* 1611.
- Aepfelsaures Calcium, Gährung durch Spaltpilze *A. Fütz* 480.
- Aethan, Halogensubst.-Prod. *W. Städler* 663.
- Aethane, Berechnung des Siedepunktes normaler *M. Goldstein* 689. 857.
- Aethenyldiphenylamidin, Bild. *O. Wallach* u. *H. Bleibtreu* 1062.
- Aethenyl-*o*-toluyldiamin, Bild., Eig., Salze (salpeters., salzs., Platindoppel) *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 954.
- Aethenyltricarbonsäure, Bild., Eig., Aethyläther *C. Full* 752.
- Aetherbildung, *N. Menshutkin* 665. 2168. Rolle der nebenwirkenden Säuren *Berthelot* 2083.
- Aethoxacetonitril, Bild., Eig. *Tscherniak* u. *Norton* 369.
- Aethoxybuttersäure, Bild. *A. Pinner* 2057; Bild., Methyläther, Amid *E. Duvillier* 280. 370.
- Aethoxybuttersäureaethyläther, Siedep. *L. Schreiner* 179.
- Aethoxybutyronitril, Bild., Eig., Einwirk. von Salzsäure, Verseifung *A. Pinner* 2057.
- Aethoxyphenyllessigsäure, Bild., Eig. *H. Salkowski* 1440.
- Aethoxyvaleriansäure *E. Duvillier* 281.
- Aethylacetamid, Bild., Einw. von Brom, Chlor *Tscherniak* u. *Norton* 285.
- Aethyläther, neue Bildungsweise *C. Willgerodt* 1279; Verdunstung u. Absorpt. *C. Liebermann* 1294.

- Aethylalkohol, Vork. im Rohbenzol *Vincent* u. *Delachanal* 290; in der Milch, Leber, im Harn, Gehirn und Muskel *Béchamp* 2268; Bild. bei Gährungen *A. Fitz* 474; physiolog. Wirkung von unreinem *S. Stenberg* 1726; Verunreinig. *W. Cronquist* 1726; Einw. v. Zinkchlorid *W. Greene* 281; von Chlor *Byasson* 368; von Bleichkalk *R. Schmitt* u. *A. Goldberg* 1472, von Chlorsulfosäure u. deren Aether *P. Claesson* 1204; Verb. mit Lithium- und Magnesiumchlorid *S. E. Simon* 2181.
- Aethylallylamin, versuchte Umw. in Pyridin *W. Königs* 2343.
- Aethylamido- α -buttersäure, Darstell., Eig. *Duvillier* 1021.
- Aethylamidoisovaleriansäure, Darst., Eig. *Duvillier* 1021.
- Aethylamin, Darst., Trenn. von Di- und Tri- *E. Duvillier* u. *A. Buisine* 376. Einw. von Quecksilberchlorid *H. Köhler* 2208. 2321.
- , salzsaures, Zers. durch Hitze *M. Fileti* u. *A. Piccini* 1508.
- Aethylaminplatinchlorid, spec. Gew. *F. W. Clarke* 1399.
- Aethylbenzol, Bild. *Balsohn* 2093.
- Aethylbromid, therm. Werthe *Berthelot* 377. Einw. von Chlor *Lescoeur* 283.
- Aethylcamphothymol, Oxyd. *Paternò* u. *Canzoneri* 2368.
- Aethylchlorid, Bild. *Berthelot* 2084. Verflüssigung durch Druck u. Kälte *A. W. Hofmann* 1123.
- Aethylcrotonsäure, Bild. *Erlenmeyer* 1355.
- Aethyldiallylcarbinol, Darst., Eig. *Rjabinin* 2374.
- Aethylen, Oxyd. *O. u. F. Zeidler* 2103. Verflüss. *Caillétet* u. *R. Pictet* 274. Halogensubst.-Prod. *Denzel* 663. Einw. von Borfluorid *F. Landolph* 1586. *C. Counciler* 1967; von Sauerstoff, Stickstoff u. Kohlensäure bei hoher Temperatur *Schützenberger* 2091; von Benzol und Aluminiumchlorid *Balsohn* 2093.
- Aethylenbromid, therm. Werthe *Berthelot* 377. Einw. von Quecksilberchlorid *de Montgolfier* u. *E. Girard* 1211; von Pyrogallussäure *G. Magatti* 1860.
- Aethylenchlorid, Umw. in Dibenzyl *Silva* 2270. Einw. von Salpeters. *P. Lauterbach* 677.
- Aethylenchlorobromid, Bild., Eig.; Einw. v. Kali *de Montgolfier* und *E. Girard* 1211.
- Aethylenchlorsulfocyanid, Darst., Eig., Oxyd. *W. James* 2180.
- Aethylenchlorsulfosäure, Darst., Eig. *J. W. James* 1360.
- Aethylencyanid, Darst., Red. *Tscherniak* u. *Névolé* 285.
- Aethylendiphenyldiamin, Darst., Eig., Einw. von Salpetrigsäure *H. F. Morley* 1793.
- Aethylendiphenyldinitrosamin, Darst., Eig., Zus., Red. *H. F. Morley* 1794.
- Aethylendisulfosäure, Darst., Eig., Salze *J. Guareschi* 682.
- Aethylenoxyd, Bild. *W. Greene*, Polymeris. *Wurtz* 282.
- Aethylglycolamid, Einw. v. Ammoniak *Tscherniak* u. *Norton* 369.
- Aethylhydrochinon, Schmelzp. *H. Wichelhaus* 1502.
- Aethylidenchlorid, Einw. v. Salpeters. *P. Lauterbach* 677.
- Aethylidendisulfosäure, Darst., Eig., Salze *J. Guareschi* 682.
- Aethylisothiacetanilid, Darst., Eig., Einw. von Säuren, von Anilin *O. Wallach* u. *H. Bleibtreu* 1061.
- Aethylmalonsäure, Bild., Eig., Aethyläther. *M. Conrad* 749.
- Aethylmethylelessigsäure, Oxyd. *W. von Miller* 1544.
- Aethylmilchsäure, Bild. *A. Geuther* 1355.
- o*-Aethylphenol, Bild., Eig., Oxyd.,

- Red., Methyläther *G. L. Ciamician* 1658.
- Aethylphenylketon, Bild., Eig. *G. v. Bechi* 463.
- Aethylpiridin, Bild., Eig., Oxyd., Salze (Platin- u. Quecksilberdoppel) *A. Wischnegradsky* 1480.
- Aethylsalpetrigsäure, Darst. *G. Chancel* 287.
- Aethylsantonigsäure, Darst., Eig. *S. Cannizzaro* u. *G. Carnelutti* 1574.
- Aethylschwefelsäure, Bild. *P. Claesson* 1205. *E. Frankland* u. *A. Lawrance* 845.
- Aethylsenfö, Einw. von Phosphor pentachlorid *A. W. Hofmann* 1130.
- Aethylsulfid, Einw. von Schwefel, Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure *H. Böttger* 1469.
- Aethylthymol, Oxyd. *Paternò* u. *Canzoneri* 2368.
- m*-Aethyltoluol, Bild. *G. L. Ciamician* 1662.
- Aethylultramarin, Bild., Eig. *de Forcrand* 376.
- Aethylvinylbromür *Grosheintz* 282.
- Aetznatron s. Natriumhydrat.
- Aequivalenz, chem. *E. J. Mills* u. *J. Hagarth*.
- Affinität *C. H. Guldberg* u. *P. Waage* 1012.
- Agaricus atrotomentosus, Chinon aus dems. *W. Thörner* 1630.
- , integer, Säure aus dems. *W. Thörner* 1635.
- Alanin, Wärmetön. b. Salzbild. *W. Luginin* 696.
- β -Alanin, Bild. *J. Lewkowitsch* 2020.
- Alaun, Ueberwachsen über Chromalaun *H. Kopp* 901.
- Albumin s. Eiweiss.
- Aldehyd, Einw. v. Salzen *Michael* u. *A. Kopp* 2091.
- C_5H_8O , Darst. *A. Lieben* und *S. Zeisel* 570.
- $C_6H_{10}O$, Darst., Eig., Red. *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 570.
- Aldehydammoniak, Einw. v. Acrolein, Valeraldehyd *R. Schiff* 297.
- Aldehyde, ozonbildende Kraft *G. Bellucci* 1699. Beziehungen zu den Anhydriden *Loir* 1706.
- Aldehydoxybenzoësäuren *F. Tiemann* 1338.
- o*-Aldehydo-*m*-oxybenzoësäure, Darst., Eig., Zus., Oxyd., Const. Salze (Barium, Calcium, Silber) *F. Tiemann* u. *L. Landshoff* 1335.
- p*-Aldehydo-*m*-oxybenzoësäure, Darst., Eig., Oxyd., Salze *F. Tiemann* u. *L. Landshoff* 1336.
- Aldol, Einw. v. Wärme *Wurtz* 368.
- Aldolammoniak, Bild., Eig., Dest. *A. Wurtz* 1710. 2080.
- Alizarin Dampfd. *Troost* 2266. Absorpt.-Spectr. *Rosenstiehl* 2080. Einw. v. Salpeters. *E. Schunck* u. *H. Römer* 583.
- Alizarinblau, Const. *C. Gräbe* 1416.
- Alizarinorange, Zus. *E. Schunck* u. *H. Römer* 583.
- Alizarinsulfosäure, Bild., Eig., Einw. von Alkalien und Säuren, Salze *C. Gräbe* u. *Bourcart* 571.
- Alkaliamalgame, therm. Unters. *Berthelot* 2078. 2086.
- Alkalien, Trenn. von Magnesium *A. Classen* 2097.
- , phosphorsaure, Zustand in wässriger Lös. *J. M. van Bemmelen* 1675.
- Alkalimetrie, Phenolphthalein als Indicator *H. C. Vielhaber* 271. Blauholz als Indicator *E. Freise* 2257.
- Alkaloide, Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1422. Ueberchlorsäure als neues Reagenz *G. Fraude* 1558.
- der Granadwurzel *Tanret* 1212.
- Alkohole, ozonbildende Kraft *G. Bellucci* 1699. Trenn. vom Wasser durch Dest. *Lebel* 1709. Nachweis von prim., sec. u. tert. *H. Gutknecht* 622. Dest.-Prod. *Pierre* u. *Puchot* 1706. Einw. v. Oxalsäure auf prim., sec. u. tert. *Demarçay* 283.

- Alkohole, gesättigte, Wärmeerscheinungen beim Lösen in Wasser *W. Alexejeff* 2172.
- Alkoholdialyse *E. Drechsel* 1470.
- Alkoholferment, Nichtexistenz *Cochin* 2164.
- Alkoholoxybenzoësäuren *F. Tiemann* 1338.
- Alloxan, Synth. *E. Grimaux* 370. 378.
- Alloxantin, Synth. *E. Grimaux* 370. 378.
- Allyläther, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2141.
- Allylalkohol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2141. Einw. v. Borsäureanhydrid *C. Coucner* 132.
- Allylanilin, Umw. in Chinolin *W. Königs* 453.
- Allylbromid, Darst. *Grosheintz* 369. Einw. von Bromwasserstoff *Erlenmeyer* 1354.
- Allylchlorid, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2141. Umw. in Diphenylpropan *Silva* 2270.
- Allylcyanid, Darst., Verseifung *A. Pinner* 2053.
- Allyldiäthylcarbinol, Oxyd. *Schirokoff* 2376.
- Allyldimethylcarbinol, Oxyd. *Schirokoff* 2375.
- Allyldipropylcarbinol, Oxyd. *Schirokoff* 2375.
- Allylen, Const. *J. W. Brühl* 2147. Umw. in Tetrolsäure *Lagermark* 853.
- Allylisoethiacetanilid, Darst., Eig., Einw. von Säuren *O. Wallach* und *H. Bleibtreu* 1061.
- Allyljodid, Einw. von Quecksilberbromid *de Montgolfier* u. *E. Girard* 1211.
- Allylmethylchloroacetal *L. Henry* 368.
- Allylmethylpropylcarbinol, Darstell., Eig., Oxyd. *Semljanizín* 2375.
- Allylsenföhl, Einw. von Phosphorpentachlorid *A. W. Hofmann* 1130.
- Allyltribromür *Grosheintz* 282.
- Alshedit, Vork., Krystallform, Zus. *C. W. Blomstrand* 1721.
- Aluminium, Aeq. *Terreil* 673. Einw. v. Phosphor *O. Emmerling* 152. Trenn. von Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Phosphorsäure *A. Classen* 2097.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- Aluminiumchlorid, Vers. z. Dampfdichtebest. *V. u. C. Meyer* 1199. Anw. als Hilfsmittel z. Einführung v. Metalloiden in Kohlenwasserstoffe *Friedel* u. *Crafts* 289. *E. Ador* u. *A. Rilliet* 329.
- Amalinsäure *E. Mulder* 468.
- Ameisensäure, Bild. bei Gährungen *A. Fitz* 474. Dampfdichte d. constant sied. wässrig. *A. Calm* 613. Kryst.-Wärme *O. Petersson* 1718.
- Ameisensäuremethyläther, Darst., Eig. *Bardy* u. *Bordet* 668.
- Ameisensaures Ammonium, Verh. bei höherer Temperatur *R. Andreasch* 973.
- Cadmium, spec. Gew. *H. Breen* 1399.
- Cadmiumbarium, spec. Gew. *H. Breen* 1399.
- Zink, spec. Gew. *H. Breen* 1399.
- β -Amidoalizarin, Darst., Eig. *E. Schunck* u. *H. Römer* 588.
- α -Amidoanthraquinon, Bild., Eig., Zus., Einw. von Salpetersäure, von Essigsäureanhydrid *H. R. v. Perger* und *E. Dittrich* 1566.
- Amidobarbitursäure, Synth. *E. Grimaux* 370. 378. Einw. v. Thioharnstoff *E. Mulder* 2311.
- Amidobenzoësäure, Wärmetön. bei Salzbild. *W. Luginin* 696. Dichte *H. Schröder* 1612.
- o*-Amidobenzoësäure, Umw. in Benzoësulfosäure *F. Wiesinger* 1349.
- p*-Amidobenzoësäure, Bild., Eig., Einw. v. Salzs., salzs. Salz *W. Weith* 104. Einw. auf Helicin *H. Schiff* 2032.

- Amidobenzolsulfosäuren, Darst. Amide *J. Post* 1462.
- Amidobuttersäure, Bild., Eig., Kupfersalz *W. Heintz* 2103.
- Amidocaprylsäure, Darst., Eig. *Ca-hours* und *Demarçay* 2258.
- Amidochinolin *W. Königs* 448.
- p*-Amidochlorphenol, Darst. *R. Schmitt* 1208.
- Amidocuminsäure *E. Lippmann* u. *W. Strecker* 79.
- Amidodesoxybenzoin, salzs., Verb. mit Platinchlorid *P. Golubeff* 693.
- Amidodiimidoresorcin, Darst., Umw. in Trioxychinon *V. Merz* und *G. Zetter* 2039.
- p*-Amidodimethylphenyloxamid, Bild., Eig., Salze (salzs., schwefels.) *R. Sendtner* 530.
- Amidodiphenylamin, Darst., Eig., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Oxyd. schwefelsaures Salz *R. Nietzki* und *O. N. Witt* 1399.
- Amidoessigsäure, Wärmetön. bei Verb. mit Natron und Salzs. *W. Luginin* 696.
- Amidoglyoxylsäure *C. Böttinger* 244.
- Amidogruppe, Einfluss auf eine in das Benzolmolekül eintretende Sulfo-
gruppe *J. Post* 1460.
- Amidohydrocarbostyryl, Darst., Eig., Einw. v. Baryt, Brom, Salze (Platindoppel, salzs.) *S. Gabriel* und *J. Zimmermann* 600.
- Amidoimidoorcin, Darst., Einw. v. Salzsäure *V. Merz* und *G. Zetter* 2044.
- Amidoindigo, Darst., Eig., Zus. *A. Baeyer* 1317.
- Amidolepidin, Bild., Eig. *W. Königs* 448.
- β -Amidomesitylensäure, Umw. in *p*-Oxymesitylensäure *A. Jacobsen* 608.
- γ -Amidonaphtalinsulfosäure, Umw. in Naphtochinon *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nötting* 2306.
- Amidonitrohydrozimmtsäure, Darst., Eig. *S. Gabriel* u. *J. Zimmermann* 600.
- Amidoönanthylsäure, Darst. *Ca-hours* und *Demarçay* 2258.
- Amidooxyanthrachinon a. Anthrachinonsulfosäure, Acetylierung, Nitriren *R. Bourcart* 1418.
- Amidophenanthren (α -, β -, γ -), Darst., Eig., Salze (salzs., schwefels.) *G. A. Schmidt* 1153.
- p*-Amidophenetol, Einw. von Chlor-
kalk *R. Schmitt* 1208.
- o*-Amidophenol, Oxyd. *G. Fischer* 1208. Einw. von Benzoylchlorid *A. W. Hofmann* 2362.
- Amidophenolsulfosäuren *J. Post* und *L. Holst* 1460.
- o*-Amidophenylbenzoësäurean-
hydrid, Darst., Eig., Einw. von Mineralsäuren, von Brom, von Essig-
säureanhydrid, Kalium- und Platin-
verbindung *W. Suida* 1403.
- Amidophenyldisulfid, Bild., Eig., Red. *A. W. Hofmann* 2363.
- Amidophenylessigsäure, Bild. salz-
saures Salz *T. Maxwell* 1766.
- m*-Amidophenylglyoxylsäure s. *m*-Isatinsäure.
- Amidophenylmercaptan, Bild., Eig., Oxyd., Einw. von Benzoylchlorid *A. W. Hofmann* 2363.
- Amidophenylsenföhl, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 1129.
- o*-Amidophenylurethan, Bild., Eig., Verh. beim Erhitzen, Einw. von Sal-
petrigs., salzs. Salz *C. Rudolph* 1295.
- Amidopyromekonsäure, Darst., Einw. von Salpetrigs. *H. Ost* 273. 1136.
- Amidosäure, neue aus Lupinenkeim-
lingen *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1924.
- Amidosalicylsäure, Umw. in Oxy-
benzobetain *P. Griess* 2307. Einw.
auf Helicin *H. Schiff* 2033.
- Amidovaleriansäure, Bild., Eig., Salze (salzs., Kupfer, Silber, Platin-
doppel) *W. Heintz* 2104.

- m*-Amidozimmtsäure, Darst., Eig.,
sals. Salz *G. Mazzara* 2367.
- Ammi Wisnaga, Zus. *J. Mustapha*
2266.
- Ammoniak, Best. *H. Gerresheim* 666.
Umw. in Salpeter- u. Salpetrigsäure
R. Warrington 1213. Oxyd. durch
Pyrogallussäure und Aetzkali *E.*
Baumann 1553. Anw. als Antichlor
G. Lunge 404, neue Verbindungen mit
Salzsäure und Schwefelwasserstoff
Troost 1208.
- Ammoniakgummiharz, Dest. über
Zinkstaub *G. L. Ciamician* 1658.
- Ammonium, phosphorsaures, Darst.,
Anal. *F. Sestini* 1927. Best. von
Phosphors. in dems. *H. Gilbert* 271.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpeter-
säurehydrat *Ditte* 2268.
- , salpetrigsaures, Bild. u. Bedeutung
A. v. Lösecke 667.
- , schwefelsaures, spec. Gew. *H. B.*
Wilson 1398.
- , sulfocyanwasserstoffsäures, Anw. z.
Trenn. der Schwefelmetalle der Am-
moniumsulfidgruppe *C. Zimmermann*
2254.
- , überchlorsaures, spec. Gew. *A.*
Stephan 1398.
- Ammoniumchlorid, Verh. im Or-
ganismus *E. Salkowski* 700. Einw.
auf Metallsulfide *P. de Clermont* 1711.
- Ammoniummagnesiumchlorid.
Eig. *H. d'Arcy Power* 1216.
- Ammoniumsulfid, Zers. *Engel* u.
Moitessier 2081. 2087. *Isambert*
2154.
- Amydecylensäure, Darst., Eig., Einw.
v. Brom, Calciumsalz *C. Hell* u. *P.*
Schoop 193.
- Amygdalin, Red. *M. Fileti* 296;
ders. u. *A. Piccini* 1308. 1700.
- Amylalkohol (Gährungs-), Einw. v.
Zinkchlorid *W. Greene* 281, (rechts-
drehend.) Darst. *Le Bel* 366, (sec.)
Vork. im Fuselöl *Rabuteau* 367.
(Methylpropylcarbinol), Darst., Eig.,
Einw. von *Penicillium glaucum* *J. Le*
Bel 2163. (Iso-), Einw. v. Chloro-
form u. Natrium *A. Deutsch* 118.
- Amylamin, Bild. *P. Tönnies* 169.
Darst., Einw. von Chlorkohlensäure-
äther *E. Custer* 1328.
- Amylbenzoësäure, Dampfd. *Troost*
2299.
- Amylbromid, therm. Werthe *Ber-*
thelot 377.
- Amylcarbaminsäureäthyläther s.
Amylurethan.
- Amylchlorid, therm. Werthe *Ber-*
thelot 377.
- Amylcyanat, Darst., Eig., Einw. v.
Triäthylphosphin, Umw. in Harnstoffe
E. Custer 1329.
- Amylen, Darst. *Etard* 281. Mole-
kularrefraction *J. W. Brühl* 2141.
Oxyd. *O. u. F. Zeidler* 2103. Einw.
v. Nitrosylchlorid, Red. d. entst.
Add.-Prod. *P. Tönnies* 169, von Bor-
fluorid *F. Landolph* 1583.
- Amylenbromid, Umw. in Angelyl-
senföhl *A. W. Hofmann* 990.
- Amylharnstoff, Darst., Eig., Zus.
E. Custer 1330.
- Amylidenanilin, Darst., Eig. Salze
(salzs. Platin) *E. Lippmann* u. *W.*
Strecker 74. Kryst. Best. *Dit-*
scheiner 74.
- Amyljodid, therm. Werthe *Berthelot*
377; Nitrolsäurereact. *H. Gutknecht*
622.
- Amylsenföhl (tert.), Eig. *Rudneff* 1023.
- Amylurethan, Darst., Eig., Umw. in
Amylcyanat. *E. Custer* 1329.
- Analyse, quantit. Best. v. Nieder-
schlägen ohne Filtriren u. s. w. *R.*
Popper 128; Anw. von Schwefel-
wasserstoff auf trockenem Wege *Car-*
not 2158. — brennbarer Gase *J. W.*
Thomas 498. Gas— mit Palladium
W. Hempel 636. 1006; Modific. des
Bunsen'schen Verfahrens *Amato* und
Figuera 2366; — organischer fluor-
u. borhaltiger Körper *F. Landolph*
1586. — schwer verbrennlicher organ.
Körper *Gissmann* 1891. — von

- Metallfragmenten aus peruvian. Gräbern *Terreil* 673.
- Analytische Methoden s. a. d. einzelnen Substanzen.
- Anethol, Einw. v. Nitrosylchlorid, Red. d. entst. Add.-Prod. *P. Tönnies* 169; Einw. v. Borfluorid *Landolph* 286. Einw. v. Chlorchroms. *H. Etard* 373.
- Angelicasäure, Darst., Einw. von Brom, Jodwasserstoff, Red., Umw. in Methylcrotons. *E. Schmidt* 252. — aus Allyldimethylcarbinol *A. Semljanizin* u. *A. Saytzeff* 689.
- Angelylsenföhl, Darst., Eig., Einw. von Ammoniak *A. W. Hofmann* 990.
- Anhydride, Beziehungen zu den Aldehyden *Loir* 1706.
- Anhydrobenzoyldiamidobenzol, Einw. von Äthyljodid *H. Hübner* u. *E. Simon* 1342.
- Anhydro-*o*-sulfaminbenzoësäure, Bild. *C. Fahlberg* 1050; Darst., Eig., Einw. v. Phosphorpentachlorid, v. Salzs. *C. Fahlberg* u. *J. Remsen* 469.
- Anhydrosulfaminisophtalsäure, Bild., Eig., Kaliumsalz *J. Remsen* u. *R. D. Coale* 1436. *O. Jacobsen* 2316.
- Anhydrosulfaminterephtalsäure, Bild., Eig., Kaliumsalz *L. B. Hall* u. *J. Remsen* 1432.
- Anilidophenylsenföhl, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 1130.
- Anilin, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142; Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1359. Wärmetön. bei Verb. mit Salzs. *W. Luginin* 696; Sulfurirung *J. Post* 1462; Einw. v. Kobalt- und Nickelchlorür *E. Lippmann* u. *G. Vortmann* 79; von Benzalchlorid *C. Böttinger* 975; von Benzaldehyd *O. Fischer* 1693; Einw. v. Valeraldehyd *E. Lippmann* u. *W. Strecker* 74.
- dichloressigsäures, Darst., Eig. *M. Beamer* *F. W. Clarke* 1067.
- chlorsaures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1066.
- Anilin, dichloressigsäures *M. Beamer* und *F. W. Clarke* 1067.
- , dithionsäures, Darst., Eig. *Maltshewsky* 1487.
- , ferrocyanwasserstoffsäures, Darst., Eig. *L. J. Eisenberg* 2234.
- , fluorwasserstoffsäures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1067.
- , jodsaures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1066.
- , phtalsaures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1067.
- , salpetersäures, Dichte *H. Schröder* 1613.
- , salzsaures, Dichte *H. Schröder* 1613; Einw. v. Methyl- u. Aluminiumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 373.
- , schwefelsäures, Dichte *H. Schröder* 1613.
- , trichloressigsäures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1067.
- , überchlorsaures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1066.
- Anilinrückstand, Unters. *C. Hell* und *P. Schoop* 723.
- Anilinschwarz, Bild. *Grawitz* 845. Darst., Druck *Witz* 1707.
- Anilotinsäure, Bild., Eig. *H. Schiff* u. *F. Masino* 2174. Einw. v. Jod *R. Piria* 2174.
- Anisaldehyd, Bild. *H. Etard* 373.
- Anisol, Bild. *Landolph* 286.
- Anissäure, Dichte *H. Schröder* 1612.
- Anorthitolivinstein von Gron, Anal. *T. Hjortdahl* 1731.
- Anthracen, Reindarst., Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976. Synth., Const. *C. L. Jackson* u. *J. F. White* 1965. Const. *H. von Pechmann* 2124. Bild., Const. *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2298. Farbreactionen mit Antimon- und Wismuthtrichlorid *W. Smith* 1420. Einw. v. Schwefels. *C. Liebermann* 182.
- α -Anthracendisulfosäure, Darst., Kalischmelze, Salze (Barium, Calcium, Kalium, Natrium) *C. Liebermann*

182. Kryst. Best. d. Natriumsalzes *Hirschwald* 184.
- β -Anthracendisulfosäure, Darst., Kalischmelze, Salze (Barium, Calcium, Natrium) *C. Liebermann* 182.
- Anthracendisulfosäuren, Umw. in Anthrachinondisulfosäuren *C. Liebermann* u. *J. Dehnst* 1287.
- Anthracenhydrürmonosulfosäure, Darst., Eig., Kalischmelze, Salze (Barium, Calcium, Natrium) *C. Liebermann* 189.
- Anthracensulfosäure, Darst., Kalischmelze, Salze (Barium, Blei, Natrium) *C. Liebermann* u. *O. Hörmann* 589.
- Anthrachinon, Bild. *R. Fittig* 1739. Const. *H. von Pechmann* 2124. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976.
- Anthrachinondisulfosäure, Einw. von Ammoniak *R. Bourcart* 1418.
- Anthrachinondisulfosäuren (γ - u. ρ -), Bild., Kalischmelze, Natronsalze *C. Liebermann* u. *J. Dehnst* 1287.
- Anthrachinonsulfosäure, Red., Salze (Barium, Calcium, Natrium) *C. Liebermann* 189. Einw. von Ammoniak *R. Bourcart* 1418. *H. R. von Perger* und *E. Dittrich* 1566. Verh. in der Kalischmelze *C. Liebermann* u. *J. Dehnst* 1293.
- Anthrachinolin, Schmp. *C. Graebe* 1417. Siedep. *Crafts* 1418.
- Anthracit, Verh. zu Reag. *Fremy* 2077.
- Anthrarufin, Const. *C. Liebermann* und *J. Dehnst* 1287. Einw. rauch. Salpeters. *C. Liebermann* 188.
- Anthrol, Darst., Eig., Einw. v. Aethyljodid u. Natronlauge *C. Liebermann* u. *O. Hörmann* 589.
- Anthroläthyläther, Darst., Eig., Einw. von Ammoniak, Salpeters. *C. Liebermann* u. *O. Hörmann* 591.
- Anthropocholsäure, Bild., Eig., Verh. beim Erhitzen *H. Bayer* 2249.
- Antichlor *G. Lunge* 404. 681.
- Antimon, Atomgew. *F. Kessler* 1044. *J. P. Cooke* 2123. Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Legirungen mit Blei, Darst., Eig. *F. de Jussieu* 2085. Trennung von Arsen *F. Nilson* 1014.
- Antimonigsäure, Dampf. *V. u. C. Meyer* 1282.
- Antimonsulfür, Verh. zu Ammoniumsalsen *P. de Clermont* 2092.
- Antimontrichlorid, Farbreactionen mit aromat. Kohlenwasserstoffen u. Alkaloiden *W. Smith* 1420. Einw. auf Naphtalin und Benzol *ders.* 675. 720. 852. *B. Aronheim* 1160.
- Apparate, Aräometer mit arbitr. Scala *A. Piccini* 385. Calcimeter, Azotometer *A. Gawalowski* 1134. Colorimeter *C. H. Wolff* 2257. Compressionsfeuerzeug *A. W. Hofmann* 1126. Dampfdichtebest. *L. Pfaundler* 165. *J. W. Brühl* 197.; bei sehr hohen Temperaturen *V. u. C. Meyer* 1112; sehr kleiner Gas-mengen *von Babo* 2185; — zur Desinfection von Briefen *C. von Than* 2174. Dialysator *J. M. van Bemmelen* 1675. — zur Regulirung und Variirung des Drucks bei Destillationen u. s. w. *W. Städel* u. *E. Hahn* 663. Ebullioskop *P. Waage* 2098. Exsiccator für Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol *C. Liebermann* 1294; — zur Fettbest. *F. Tschaplowitz* 2099. Galvanisches Element mit const. Strom *Hirand* 397. Gasbürette u. -pipette, Apparat z. Gasanalyse durch Palladium *W. Hempel* 636. 1006; zur quantit. Best. von gelösten Gasen *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1769; zur Verflüss. der Gase durch Druck und Kälte *A. W. Hofmann* 1123. Gasofen mit Oxyd.-Vorrichtung *Hempel* 2098. — z. Kohlensäurebest. *A. Gawalowski* 2257; zur Best. der Löslichkeit *H. Köhler* 1134. Mikrorheometer *J. B. Hannay* 386. Vorrichtung am

- Mikroskop zum Absuchen von Präparaten *Skalweit* 2186; — zur Darst. von Ozon *A. R. Leeds* 1831. 2103; zur Best. der Feuergefährlichkeit des Petroleums *Engler* u. *Haass* 2185. — zur Quecksilberreinig. *L. Meyer* 437. *J. W. Brühl* 576; — z. Ueberführen d. Quecksilbers in den starren Zust. durch Methylchlorid *H. E. Roscoe* 393; zur Analyse der Salzsäure *A. W. Hofmann* 1120; zur volumetrischen Best. des Sauerstoffs mit Phosphor *O. Lindemann* 1014; zur Best. des Sauerstoffs in der Luft *F. Fischer* 1696; zur Titrierung des in Wasser gelösten Sauerstoffs *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1778; zur Schmp.-Best. *G. Roster* 1926; zum Schütteln *T. Schwarzenbach* 2256; z. specif. Gew. Best. pulverig. Körper *F. Rüdorff* 249; zur Stickstoffbest. *W. Hankó*, *A. Fleischer* u. *Nemes* 451; Universalstativ f. d. Taschenspektroskop *F. v. Lepel* 263; — zur Best. der Verbrennungswärme *F. Fischer* 1694; zur Best. der Verbrennungswärme von Nahrungsmitteln *F. Stohmann* 1012. Volumometer *F. Tschaplowitz* 2099. Neue Wagen *G. Westphal* 2185. Vorrichtung zum Versetzen des Reiters beim Wägen *Marx* 2099; — z. Wasserbildung *A. W. Hofmann* 1122. Wasserquecksilberluftpumpe *L. v. Babo* 667.
- Aräometer mit arbitr. Scala *A. Piccini* 385.
- Aragonit, Ueberwachung mit salpetersaurem Kalium *H. Kopp* 918.
- Aromatische Verbindungen, Structurformel *E. Wroblevsky* 161.
- Arsen, Nachw. *F. Selmi* 99.16 Abwesenheit im Speichel *Pouchet* 2161. Lokalisation im Gehirn *C. de Poncy* u. *C. Lisson* 2082. Vol. Best. *Millot* u. *Maquenne* 279. Trennung von Antimon *F. Nilson* 1014; von Metallen *P. de Clermont* u. *Frommel* 279.
- Arsenigsäure, Dampfdichte *V.* u. *C. Meyer* 1116. Ursache der Giftigkeit *C. Binz* u. *H. Schulz* 2199.
- Arsenmetalle *Descamps* 277.
- Arsensulfid, Zers. *P. de Clermont* u. *J. Frommel* 360.
- Arsenvergiftungen, Gegenmittel *P. de Clermont* u. *J. Frommel* 360.
- Arsenwasserstoff, Vork. im Schwefelwasserstoff *R. Otto* 215.
- Asparagin, spec. Gew. *F. Rüdorff* 252. Gährung *P. Miquel* 672. Einw. von Methyljodid *P. Griess* 2117.
- Aspidospermin, Darst., Zus., Eig., Reaction von Ueberchlorsäure, Salze (chroms., salzs., schwefels., überchlors.) *G. Fraude* 1558.
- Astrophyllit, Krystallsystem *W. C. Brögger* 1731.
- Atesine, Vork., Eig., Zus., Salze (essigs. jodwasserstoffs., salpeters., schwefels.) *v. Wasowick* 2013.
- Athemmechanik, Einfluss auf den Sauerstoffverbrauch *Speck* 1702.
- Atomgewichtsfeststellungen *H. Kopp* 868.
- Atropasäure, Polymer., Verh. beim Kochen mit Wasser *R. Fittig* 1739.
- Augit, Ueberwachung mit Borax *H. Kopp* 917.
- Atropin, Synth., Eig., Vergleich mit natürlichem *A. Ladenburg* 941; physiolog. Vergleich *Völkers* 943.
- Aurin, Bild., Const. *P. de Clermont* und *Frommel* 1211. Umw. in Trimethyl-*p*-rosanilin *R. S. Dale* und *C. Schorlemmer* 301. 850.
- Ausdehnung, absolute der flüssigen und starren Körper *H. F. Wiebe* 1761.
- Ausdehnungcoefficienten der Elemente, Bezieh. z. ihren Schmp. *T. Carnelley* 439.
- Australen, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* und *G. Harrow* 1131.
- Auszüge s. Correspondenzen.

- Avogadro'sches Gesetz *A. Naumann* 738.
- Azelainsäure, Darst., Eig., *P. Tönnies* 1200. Darst., Eig., Dest mit Kalk *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 2383.
- Azoamidoäthanbenzolsulfosäure, Darst., Eig., Red. *C. Kappeler* 2288.
- Azobenzol, Dichte *H. Schröder* 563. Darst., Einw. v. Zinnchlorür u. Salzs. *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 482. Einw. auf prim. u. sec. Monamine *C. Girard* und *Caventou* 290.
- Azobenzolalkohol s. Oxyazobenzol.
- Azobenzoldisulfosäure, Bild., Eig., Kaliumsalz *C. Laar* 2177.
- Azobenzolnaphtylamin, Darst., Eig., schwefels. Salz *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 228.
- Azobenzolnaphtylaminsulfosäure, Darst., Eig., *P. Griess* 426.
- Azobenzolphloroglucin, Darst., Eig., *P. Weselsky* und *R. Benedikt* 226.
- Azoisonitrobutanbenzolsulfosaures Kalium, Darst., Eig., *C. Kappeler* 2288.
- Azoisonitropropanbenzolsulfosaures Kalium, Darst., Eig. *C. Kappeler* 2287.
- Azokörper aus Nitrodiäthylhydrochinon *R. Nietzki* 38.
- Azonoäthan(methan)benzolsulfosaures Kalium, Darst., Eig., Red. *C. Kappeler* 2286.
- p*-Azophenol, Einw. von Salzsäure *R. Schmitt* 1208.
- p*-Azophenolnaphtylamin, Darst., Eig., schwefels. Salz *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 229.
- p*-Azophenolphloroglucin, Darst., Eig. *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 227.
- p*-Azotoluolnaphtylamin, Darst., Eig. schwefels. Salz *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 229.
- p*-Azotoluolphloroglucin, Darst., Eig. *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 227.
- Azotometer *A. Gawalowski* 1134.
- Azoxybenzol, Darst., Umw. in Azobenzol, Einw. v. Zinnchlorür *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 482. Einw. auf prim. u. sec. Monamine *C. Girard* u. *Caventou* 290.
- Azulmin, Bild., Eig., *Lescocour* u. *Rigaut* 2162.

B.

- Bacillus amylobacter*, Ident. mit dem Buttersäureferment *Prazmowski, van Tieghem* 2087.
- Bacteria communis*, Eig. *P. Miquel* 672.
- Bakterien, Vork. in Organen lebender Thiere *M. Nencki* u. *P. Giacosa* 2018. Verhinder. d. Bild. *J. Schiel* 508.
- Baldriansäure s. Valeriansäure.
- Barbitursäure, Bild. *E. Grimaux* 370. 378.
- Barium, Darst. aus Amalgam *J. Donath* 745.
- , arsensaures, Zus. *H. Salkowski* 1449.
- , chromsaures, Darst. *H. Bourgeois* 842.
- , überjods., Darst. *S. Sugiura* u. *C. F. Cross* 135.
- , überschwefelsaures, spec. Gew. *A. Stephan* 1398.
- Bariumacetat, Darst., Eig., Diffusion *P. H. B. Ingenhous* 1678.
- Bariumbromid, spec. Gew. *A. Harper* 1398. Einw. v. Chlor, v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695. 697.
- Bariumcadmiumbromid, spec. Gew. *A. Harper* 1398.
- Bariumchlorid, Einw. v. Sauerstoff *A. Politzin* 695.
- Bariumhydrat, Einw. v. Chlor *J. König-Weisberg* 346. 511.
- Bariumformionitrat, Darst., Eig., Diffusion *P. H. B. Ingenhous* 1678.
- Bariumjodid, spec. Gew. *H. W. Leonard* 1398.
- Bariumplatinchlorid. *H. Precht* 2255.
- Bariumsulfid, Bildungswärme *Sabatier* 1211.

- Base aus d. Hydrazokörper aus Nitrodiäthylhydrochinon, Darst., Eig., salzs. u. Platinsalz *R. Nietzki* 38.
- aus Oxycinchoninsäure *W. Königs* 101.
- aus Nitrosoäthylmethylketon, Darst., Eig., Platindoppelsalze *H. Gutknecht* 2292.
- $C_8 H_{10} N_2 S$ aus Benzylchloridthioharnstoff, Darst., Eig., Zers., Platinsalz *A. Bernthsen* u. *H. Klünger* 574.
- $C_8 H_{12} N_2$ aus dem Fuselöl *H. Schrötter* 1431.
- $C_8 H_{13} NO$ und $C_8 H_{15} NO_2$ aus Aldolammoniak, Bild., Eig. *A. Wurtz* 1710.
- $C_9 H_8 Br S NO_2$ aus Bromphenylmercaptursäure *E. Baumann* u. *L. Brieger* 809.
- $C_9 H_{10} Cl SNO_2$ aus Chlorphenylmercaptursäure, Darst., Eig. *M. Jaffe* 1092.
- $C_9 H_{10} Br S NO_2$ aus Bromphenylmercaptursäure, Darst., Eig. *M. Jaffe* 1092.
- $C_9 H_{14} N_2 O$ aus Kyanäthin *E. von Meyer* 2013.
- $C_{10} H_9 NO$ aus Chinin, Darst., Eig., Salze *A. Wischnegradsky* und *A. Butlerow* 2093.
- $C_{10} H_{16} N_2$ aus dem Fuselöl *H. Schrötter* 1431.
- $C_{12} H_9 N$ aus Cinchoninsäure *W. Königs* 99. 252.
- $C_{13} H_{18} N_2$ aus Benzalchlorid und Anilin, Darst., Eig., Oxyd., Benzoldoppelverb. *C. Böttinger* 975. Benzolbest. in d. Doppelverb. *F. Mann* 977.
- $C_{19} H_{26} N_2$, Synth., Eig., Const., jodwasserstoffsäures Salz *O. Döbner* 810.
- $C_{24} H_{18} N_6 O$ aus *o*-Diamidobenzol und Eisenchlorid, Darst., Eig., Salze (salzs., schwefels.) *Ch. Rudolph* 2211.
- $C_{40} H_{18} N_4 S_2$ aus Nicotin, Darst., Eig., salzsaures Salz *Cahours* und *Etard* 1712.
- Baumwolle, Einw. von Säuren *A. Girard* 2085.
- Begräbnissplatz, Unters. von Erdproben *E. Reichardt* 2254.
- Benzalchlorid, Einw. v. Anilin *C. Böttinger* 975.
- Benzaldehyd, Einw. v. Isobuttersäureanhydrid *W. H. Perkin* 298; von Dimethylanilin *O. Fischer* 1685; von Anilin *ders.* 1693.
- Benzalsulfid, Darst., Eig., Einw. v. Benzaldehyd, Salzsäure, Blausäure, Kalilauge *C. Böttinger* 1053.
- Benzamid, Dichte *H. Schröder* 1612.
- Benzanilid, Dichte *H. Schröder* 1613.
- Benzaurin, Darst., Eig., Red., Const., Acetylierung, Kalischmelze *O. Döbner* 1463.
- Benzenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig., Const., Einw. von Alkalien, von Säuren, Kalischmelze, Goldsalz *A. W. Hofmann* 2359.
- Benzenyl-*o*-toluylendiamin, Darst., Eig., Salze (salzs., Platindoppel) *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 951.
- Benzidin, Bild. *G. Schultz* 235. *R. Schmitt* 1208. Darst., Eig., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Salpetrigs., Salze (salzs., schwefels.) *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 482. 486.
- Benzil, Vers. zur Synth. *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1078. Bild., Eig., Einw. von Kali *C. Liebermann* und *J. Homeyer* 1975.
- Benzochinon, Einw. von Anilin, von Aethyl- u. Methylamin, von Diphenylamin *Th. Zincke* u. *Plimpton* 1647.
- Benzoëessigsäureanhydrid, Bild., Eig. *Loir* 2378.
- Benzoësäure, Vork. in den Preiselbeeren *O. Löw* 1207. Gew. v. *Rad* 1353. Bild. *Friedel* u. *Crafts* 289. Löslichk. *E. Bourgoin* 382. 2379. spec. Gew. *F. Rüdorff* 251. Dichte *H. Schröder* 562. Wärmetön. bei Salzbild. *W. Luginin* 696. Verb. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1256. Verb. im Orga-

- nismus v. *Schröder* 2249. Einw. v. Leucin *A. Destrem* 373.
- Benzoësäureäthyläther, Dampfd. *Troost* 2259.
- Benzoësäureanhydrid, Dichte *H. Schröder* 1612.
- Benzoësäures Ammonium, Dichte *H. Schröder* 1613.
- Barium, Dichte *H. Schröder* 564.
- Calcium, Dichte *H. Schröder* 1613.
- o*-Benzoësulfaminsäure Salze (Ammonium, Barium, Blei, Kalium, Magnesium, Natrium), Darst., Eig. *C. Fahlberg* u. *J. Remsen* 469.
- o*-Benzoësulfosäure, Bild., Bariumsalz *F. Wiesinger* 1349. Darst., Eig., Einw. v. ameisens. Natrium, Umw. in die Anhydrosulfamins, Salze (Barium, Kalium) *C. Fahlberg* u. *J. Remsen* 469.
- Benzol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Verdunstung u. Absorpt. *C. Liebermann* 1294. Destillation im Gemenge mit Schwefelkohlenstoff *F. D. Brown* 1218. Oxyd. mit Palladiumwasserstoff *F. Hoppe-Seyler* 1552. Rectif. v. rohem *Vincent* u. *Delachanal* 290. Einw. v. Aluminiumchlorid u. Sauerstoff, Schwefel, Kohlenst., Schwefligs. und Phtalsäureanhydrid *Friedel* u. *Crafts* 289, Aethylchlorid *Albright, Morgan* u. *Woolworth* 290; v. Aluminium- und Methylchlorid *E. Ador* u. *A. Rilliet* 329; v. Butyryl- u. Aluminiumchlorid *Partier* 373; v. Aluminium- u. Propylchlorid *Silva* 380; von Aluminiumchlorid *Gustavson* 853; von Phosphor und Aluminiumchlorid *A. Michael* 1009; von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 1080; von Aethylen und Aluminiumchlorid *Balsohn* 2093; von Amyl- und Aluminiumchlorid *A. Austin* 2148; v. Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid *W. Smith* 675. 720. 852. *B. Aronheim* 1160; v. Borchlorid *C. Counciler* 133; von Isatin u. Bromisatin, Nachweis geringer Mengen *A. Baeyer* 1311; von Bromnaphthalin in der Hitze *W. Smith* 1396. 2049; von Benzotrighlorid *G. Magatti* 1468.
- Benzolabkömmlinge, Isomerie *H. Hübner* 663.
- Benzoldisulfosäure (1. 3.), Einw. schmelz. Alkalien *P. Degener* 2180.
- Benzolschwefligsäure, Bild. *Friedel* u. *Crafts* 289.
- Benzolsulfanilid, Einw. von Salpetersäure *W. Michler* u. *G. Blattner* 1167.
- Benzolsulfochlorid, Einw. v. Dimethylanilin, v. Methyl-diphenylamin *H. Hassencamp* 1275; von Dimethylanilin *W. Michler* u. *K. Meyer* 1791.
- Benzolsulfoverbindungen, Schmp. *W. Lenz* 580.
- Benzoltrisulfosäure, Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 422.
- Benzonitril, Chlorirung u. Bromirung *F. Moë* u. *F. Ezweiler* 678.
- Benzophenonchlorid, Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* 1690.
- Benzothialdehyd, Eig., Einw. von Blausäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Kalilauge *C. Böttinger* 1053.
- Benzotrighlorid, Umw. in Benzoësäure v. *Rad* 1353; Einw. v. Kupferpulver *Hankart* 681; von Phenol *O. Döbner* 1462; von Benzol *G. Magatti* 1468.
- Benzotrioxychinon s. Trioxychinon.
- Benzoylamidocaprinsäureanhydrid, Bild., Eig. *A. Destrem* 290.
- o*-Benzoylbenzoësäure, Bild. *R. Fittig* 1740.
- β -Benzoylbenzoësäure, Bild. *Friedel* u. *Crafts* 289.
- Benzoylchlorid, Einw. auf Hydrochinon *O. Doebner* u. *W. Wolff* 661; auf Phenole *O. Döbner* 2186.
- Benzoylcyamid, Eig., Einw. von Phosphorpentachlorid, Schwefels.,

- Salze *L. Claisen* u. *Antweiler*; Kryst. Best. *Bodewig* 626.
- Benzoyldaphnetin, Bild., Eig. *C. Stünkel* 113.
- Benzylalkohol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Einw. v. Borchlorid *C. Counciler* 133.
- Benzylamin, Darst., Eig. Salze (salzs., schwefels., Platindoppel) *C. Rudolph* 1297.
- Benzylacetamid, Darst., Umw. in Benzylamin *C. Rudolph* 1297.
- Benzylchlorid, Umw. in Benzoësäure v. *Rad* 1353.
- Benzylchloridthioharnstoff, Darstell., Eig., Einw. v. Natronlauge, Ammoniak, Salze (Platindoppel, salzs.) *A. Bernthsen* u. *H. Klinger* 574.
- Benzylcymol, Darst., Eig., Oxyd., Einw. v. Schwefels. *G. Mazzara* 384.
- Benzylsulfid, Bild. *C. Böttinger* 1055.
- Benzylmalonsäure, Bild., Eig., Aethyläther *M. Conrad* 752.
- Benzylmercaptan, Bild. *A. Bernthsen* u. *H. Klinger* 574. *C. Böttinger* 1055.
- Benzylmethylglycolsäure, Darst., Eig., Einw. v. Schwefels., v. Jodwasserstoffsäure u. Phosphor, v. Phosphortrichlorid *S. Gabriel* u. *A. Michael* 814.
- Benzylnaphtylketon, Darst., Eig., Red. *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1078.
- Benzylphosphorchlorür, Darst. *A. Michaelis* 1009.
- Benzylpropionsäure, Darst. *S. Gabriel* u. *A. Michael* 814.
- Benzylsulfacettsäure, Darst., Eig., Silbersalz, Aethyläther, Amid *S. Gabriel* 1641.
- Benzyltoluole, Bild., Eig., Verh. gegen glüh. Bleioxyd *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2298.
- Berberin, Oxyd. *H. Weidel* 410.
- , salzsaures, spec. Gew. *F. W. Clarke* 1399.
- Berberinplatinchlorid, spec. Gew. *F. W. Clarke* 1399.
- Berberonsäure, Darst., Eig., Dest. m. Kalk, Kalischmelze, Salze (Cadmium, Calcium, Silber) *H. Weidel* 410; kryst. Best. *Ditscheiner* 413.
- Bergamen, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* u. *G. Harrow* 1131.
- Bergkrystall, Anw. zur organ. Anal. *Gissmann* 1891.
- Berichte über Patente s. Patentberichte.
- über physiolog. Chemie s. Correspondenzen.
- Bernardinit, Vork., Eig., Zus. *J. M. Stillmann* 567.
- Bernsteinsäure, thermochem. Verh. *Chroustchhoff* 2269. Bild. *B. Tollens* 334. *A. Fitz* 475. *E. u. H. Salkowski* 650. *P. Miquel* 672. *W. Sorokin* 2096. Einw. v. o- u. p-Toluidin *G. v. Bechi* 25. 320.
- Bernsteinsäureanhydrid, Bild. *R. Anschütz* 2281.
- Bernsteinsäureisoamyläther, Eig. *J. Guareschi* u. *Del-Zanna* 1699.
- Bernsteinsäure Salze, thermochem. Verh. *Chroustchhoff* 2269.
- Bessemerprocess *F. C. G. Müller* 82.
- Betulin, Darst., Eig., Formel, Einw. v. Phosphorpentasulfid *N. Franchimont* u. *Wigman* 7.
- Bienenwachs s. Wachs.
- Bier, Best. des Alkoholgeh. *P. Waage* 2098. Best. der Salicylsäure *Aubry* 1135.
- Bierhefe, Zus. *F. Hoppe-Seyler* 702. *P. Schützenberger* u. *A. Destrem* 843. Eig. u. Umw. *dies.* 670. Nachw. von Lecithin *O. Löw* 1703.
- Biguanid, Formel, Darst., Kupferverbindung, Salze (salpeters. salzs. schwefels. Platindoppel.) *B. Rathke* 776.
- Bilinsäure, Darst., Eig., Zus., Oxyd.

- Salze (Barium, Blei, Kalium, Silber) *E. Egger* 1068.
- Birkenrinde, Darst. v. Betulin *N. Franchimont* u. *Wigman* 7.
- Bittermandelölgrün, Darst., Zus., Identität mit Malachitgrün, Const. *E. u. O. Fischer* 791. 796. 2344. *O. Döbner* 1010. Const., Zus. der Base, Einw. von Methyljodid, Salze (schwefels., Zinkchloriddoppel) *O. Fischer* 1686.
- Bittermandelwasser, Best. d. Blausäure in dems. *H. C. Vielhaber* 271.
- Biuret, Einw. v. Hexabromaceton *J. Herzig* 176.
- Biverbindungen s. Diverbindungen.
- Blau, Nicholson's, Färben mit dems. *E. J. Mills* u. *J. Campbell* 850.
- Blauholztinctur als Indicator *E. Freise* 2257.
- Blausäure, Bild. *Berthelot* 2153. Bild. bei Oxyd., Nachw. *J. Guareschi* 1699. Entstehen bei Oxyd. *L. Henry* 1837. Nichtentstehen beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium *R. Andreasch* 973. Polymeris. *Lescoeur* u. *Rigaut* 2162. Best. im Bittermandelwasser *H. C. Vielhaber* 271. Einw. auf Epichlorhydrin *J. von Hörmann* 23; auf Diazokörper *S. Gabriel* 1637.
- Blei, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Lösl. in Petroleum *Engler* 2186. Best. gering. Mengen *G. Bischoff* 129. Legirungen mit Antimon, Darst., Eig. *F. de Jussien* 2085. Verh. gegen Wasser *Reichardt, E.* 2015. Nachw. im Speichel *Pouchet* 2161; im Harn *A. Annuschatt* 2164. Umw. in eine allotr. Mod. *P. Schützenberger* 277.
- , schwefelsaures, natürliches von Sicilien, Kryst. *G. Sella* 1701.
- Bleibromid, opt. u. kryst. Unters. *T. Hjortdahl* 1730. Red. durch Wasserstoff *A. Potilitzin* 2170. Einw. v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695.
- Bleichkalk, Entwicklung von Sauerstoff bei Manganengehalt *Wright, Kingzett* 846. Zers. durch Kobalt- oder Nickelhyperoxyd *A. W. Hofmann* 1119. Anwend. zur elektr. Kette *A. Nicaudet* 2381.
- Bleichlorid, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1361. Einw. von Sauerstoff *A. Potilitzin* 695. Red. durch Wasserstoff *A. Potilitzin* 2170.
- Bleisulfid, Einw. v. Selen *A. Potilitzin* 697.
- Bleitetraäthyl, Darst., Eig. *E. Frankland* u. *A. Lawrance* 845.
- Bleitetrachlorid, Bild., Eig. *W. W. Fisher* 849.
- Blumen, ozonbildende Kraft *G. Bellucci* 1699.
- Blut, Reactionsfähigkeit v. altem *D. Vitali, H. Schiff* 684. Bestandtheile, die die Kohlensäure absorbiren *Setschenoff* 855. 1705. Best. d. Hämoglobin u. Sauerstoffgehalts *G. Hüfner* 702. Spannung d. Sauerstoff *E. Herter* 704. Gehalt an phosphorsauren Salzen *Jolly* 1213. Verh. d. Kalisalze *G. Runge* 703. Nachw. von Harnstoff *E. Drechsel* 1470. Einw. v. Salpetrigsäureamyläther *P. Giacosa* 703.
- Blutfibrin, Fäulniss *E. u. H. Salkowski* 648.
- Blutlaugensalz, gelbes s. Ferrocyanwasserstoffs. Kalium.
- Bor, Anal. organ. bor- u. fluorhalt. Körper *F. Landolph* 1586.
- Borax, Ueberwachsung über Augit *H. Kopp* 918.
- Borfluorid, Einw. auf Aceton, auf Amylen, auf Anethol *F. Landolph* 1578. 1583; auf Aethylen ders. 1586. *C. Counciler* 1967.
- Borglyceryl *C. Counciler* 132.
- Borneocampher *Riban* 673.
- Borneol, Const. *M. Ballo* 1597. Isom. *J. de Montgolfier* 2155.
- Boroxychlorid *C. Counciler* 133.
- Borsäure, Vork. *Carnot* 2150.

- Borsäureaceton, Darst., Eig., Zus. *F. Landolph* 1582.
- Borsäureäther (Allyl-, Isobutyl-, Isopropyl-, Capryl-), Darst., Eig. *C. Counciler* 132.
- Branntwein, Verunreinig., Darst. *W. Cronquist* 1726.
- Braunkohlentheer, Zus. der Rectificationsrückstände *A. Adler* 1889.
- Braunstein, Darst. von künstl., *Gorgeu* 1706. Regener. *J. Post* 1454. 1537.
- Brechungsvermögen, Beziehungen zur chem. Const. *J. W. Brühl* 2135. 2183.
- Brennstoffe, Ausnutzung durch Zim-meröfen *F. Fischer* 2099.
- Brenntorfmoore Schwedens *W. Cronquist* 1726.
- Brenz- s. a. Pyroverbindungen.
- Brenzcatechin, Vork. im Harn *E. Baumann* u. *C. Preusse* 706. Bild. *L. Barth* u. *J. Schreder* 417. 503. Dichte *H. Schröder* 563. Einw. von Natriumhydrat *L. Barth* und *J. Schreder* 1258.
- Brenzcatechinsulfosäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Kalium, Natrium) *L. Barth* u. *M. v. Schmidt* 1260.
- Brenzcholesterinsäure, Bild., Eig., Zus. *H. Tappeiner* 1627.
- Brenztraubensäure, Bild. *Bouchar-dat* 2154. Umw. in Schwefeldimilch-säure *C. Böttinger* 1425.
- Brenzweinsäure, Darst. *A. Pinner* 2053.
- Briefe, Desinficirung *C. v. Than* 2174.
- Brom, Reindarst., Erstarrungspunkt *J. Philipp* 1424. Trennung von Chlor u. Jod *A. Guyard* 1018. Best. *H. Schiff* 664. Aufsaugung durch Kieselguhr *Frank* 2186. Verdrängung durch Chlor in wasserfreien Metall-bromiden *A. Potilitzin* 695. 2369. Einw. auf Wasser *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 846; auf Metalloxyde, -chloride, -jodide und Schwefelwasser-stoff *Berthelot* 1015. 1019.
- Bromamidohydrocarbostyryl, Bild., Eig. *S. Gabriel* u. *J. Zimmer-mann* 603.
- Bromanil, Bild. *Saraaw* 680.
- m-Bromanilin, Methylierung *C. Wur-ster* u. *A. Scheibe* 1816.
- o-Bromanthrachinon, Darst., Eig., Kalischmelze *H. von Pechmann* 2127.
- Brombarbitursäure, Bild., Einw. von Thioharnstoff, Zinksalz *E. Mul-der* 2309.
- o-Brombenzoësäure, Darst., Eig., Einw. von Salpetersäure, Salze (Ba-rium, Blei, Calcium, Kalium, Kupfer, Natrium, Silber), Methyläther *Rhalis* 2105.
- Brombenzol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Verb. im Organis-mus *E. Baumann* u. *C. Preusse* 806. *M. Jaffe* 1092. Einw. von Naphta-lin in der Hitze *W. Smith* 1396. 2049.
- o-Brombenzoylbenzoësäure, Darst.; Eig., Umw. in o-Bromantha-chinon *H. von Pechmann* 2126.
- o-Brombenzylbromid, Umw. in An-thracen *C. L. Jackson* und *J. F. White* 1965.
- Brombenzylbromide, Ersetzbarkeit des Broms *C. L. Jackson* 2243.
- Brombuttersäuremethyläther, Darst., Eig. *Duwillier* 1210.
- Bromcampher, Verb. beim Erhitzen *H. E. Armstrong* u. *Matthews* 1358.
- Bromcapronsäure, Bild. *Lagermark* und *Eltkoff* 854.
- Bromcaprylsäure, Darst., Einw. v. Ammoniak *Cahours* und *Demarçay* 2258.
- Bromcitronsäure, Darst., Eig. Einw. von Kalilauge *E. Bourgoïn* 1015. 2263.
- Bromcrotonsäure, Bild. *E. Bourgoïn* 1015.
- p-Bromcumol, Darst., Eig. Umw. in Isocymol *O. Jacobsen* 429.
- Bromdiazobenzol, Einw. von Blau-säure *S. Gabriel* 1637.
- m-Bromdimethylanilin, Darst., Eig.,

- Einw. v. Salpetrigsäure, Jodmethylat
C. Wurster und *A. Scheibe* 1818.
Salze (ferro- u. ferricyanwasserstoff-
saures) *C. Wurster* u. *L. Roser* 1825.
- p*-Bromdimethylanilin, Darst., Eig.,
Einw. v. Salpetrigsäure, Jodmethylat
C. Wurster und *A. Scheibe* 1816.
ders. u. *A. Beran* 1820.
- Bromdimethyl-*m*-toluidin, Darst.,
Eig., Red. Einw. von Salpetrigsäure
C. Wurster u. *C. Riedel* 1800. Salze
(ferro- und ferricyanwasserstoffsaures)
ders. und *L. Roser* 1825.
- Bromdinitronaphtalin, Bild., Einw.
von Salpeters. *E. Labhardt* 679.
- Bromfumarsäuredimethyläther.
Darst., Eig. *S. Anschütz* und *Asch-*
mann 2284.
- Bromhydrochinon, Darst., Eig. *W.*
Wichelhaus 1500.
- Bromhydrozimmtsäure, Darst., Eig.
R. Anschütz und *L. P. Kinnicutt*
537. Kryst. Best. *Bodewig* 538.
- Bromindigo, Darst., Eig., Zus. *A.*
Baeyer 1315.
- Bromindophenin, Darst., Eig., Zus.
A. Baeyer 1312.
- Bromisatin, Umw. in Bromindigo *A.*
Baeyer 1316. Einw. von Benzol
ders. 1312.
- Bromisatinchlorid, Darst., Eig. *A.*
Baeyer 1315.
- Bromjodacrylsäure, Bild. *H. B. Hill*
660.
- Brom-*o*-kresolphtalein, Darst.,
Eig., Einw. von Schwefels., Resorcin,
Pyrogallol, Phosphorpentachlorid, Bar-
iumsals *G. Fraude* 239.
- Brommaleinsäure, Bild. *E. Ban-*
drowski 344. Diäthyl- u. Dimethyl-
äther, Darst., Eig., Einw. v. Jod *R.*
Anschütz u. *Aschmann* 2284.
- Brommethylanilin, Bild., Eig., Verh.
beim Erhitzen, Einw. von Salpetrig-
säure *C. Wurster* und *A. Scheibe*
1817.
- Brommethyleugenol, Darst., Eig.,
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
Einw. von Chlorkohlensäureäther und
Natriumamalgam *Wassermann* 2081.
- Brommethyloxyanthrachinon,
Bild., Eig., Einw. v. Kali *G. Fraude*
241.
- Bromnaphtalin, *S. Jolin* 1715. Oxyd.
F. Beilstein und *A. Kurbatoff* 698.
Einw. v. Salpeters. *E. Labhardt* 679,
von Benzol in der Hitze *W. Smith*
1396. 2049.
- α -Bromnaphtalinsulfosäure, Dar-
stell., Const. *R. Meldola* 1964.
- Brom- β -naphtol, Bild., Eig. *A. T.*
Smith 680.
- Bromönanthylsäure, Darst., Einw.
von Ammoniak *Cahours* u. *Demarçay*
2258.
- Bromoxylbenzole *R. Benedikt* 2185.
- Bromoxyphenylessigsäure, Darst.,
Eig., Äthyläther, Salze (Barium,
Eisen, Kupfer, Natrium) *P. Fritzsche*
2179.
- p*-Bromphenylmercaptan, Bild.,
Eig. *E. Baumann* u. *C. Preusse* 808.
- Bromphenylmercaptursäure, Dar-
stell., Eig. Spaltung durch Alkalien
u. Säuren, Salze *E. Baumann* u.
C. Preusse 806. Vork., Darst., Eig.
Red., Einw. von Säuren, Salze *M.*
Jaffe 1092.
- o*-Bromphtalsäure. Darst., Eig.,
Umw. in Brombenzoylbenzoësäure *H.*
von Pechmann 2126.
- Brompikrin, Bild. *V. Merz* u. *G.*
Zetter 2047.
- Brompikrotoxid, Verh. *A. Ogialoro*
1698.
- Brompropionsäure, Darst., Einw. v.
Brom-, Chlor- u. Jodwasserstoff, Brom
H. B. Hill 658.
- Brompyridin, Bild., Eig., Platinsalz
A. W. Hofmann 990.
- Bromsaure Salze. Einw. von Oxal-
säure *A. Guyard* 1017.
- Bromstyrol, Bild. *F. Barisch* 2020.
Formel, Einw. von Schwefelsäure
Friedel u. *Balsohn* 2150.
- Bromterephthalsäure, Darst., Eig.,

- Natronschmelze, Salze (Blei, Kalium, Kupfer, Silber), Chlorid, Amid, Methyläther *H. Fischli* 619.
- Bromtoluol, Einw. v. Chorchroms. *H. Etard* 373.
- o*-Bromtoluol, Oxyd. *Rhais* 2105.
- Brom-*p*-toluylsäure. Oxyd. *H. Fischli* 619.
- Bromtrinitronaphtalin. Bild. *E. Labhardt* 679.
- Bromtrioxychinou, Darst., Eig. Salze (Blei, Silber) *V. Merz* u. *G. Zetter* 2043.
- Bromwasserstoffsäure, Darst. *G. Bruylants* 2059. Dampfdichte d. constant sied. wässrig *A. Calm* 613. Zers. durch Metalle, Sauerstoff *Berthelot* 359. 1018. Einw. von Phosphorwasserstoff *Ogier* 2380.
- Bromzimmtsäure *F. Barisch* 2020.
- Brosimum Galactodendron, Zus. d. Milchsaftes *Boussingault* 374.
- Brucin, Absorpt.-Spectr. *A. Meyer* 271. Reaction von Ueberchlorsäure *G. Fraude* 1559. Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1422.
- Brunnenwasser, Best. der organ. Substanzen *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1919.
- Butter, Unters. im Polaris. App. *E. Mylius* 270. Prüf. auf Verfälsch. *E. Reichert* 129. Unters. auf fremde Fette *J. Köttsdörfer* 1133.
- Butteressigsäure, Nichtexistenz *A. Fitz* 476.
- Buttersäure, Bild. bei Gährungen *A. Fitz* 474. Oxyd. *R. Meyer* u. *A. Baur* 2240. Einw. von saurem schweflign. Natrium *Loir* 2377.
- Buttersäureäther. Siedep. versch. *L. Schreiner* 179.
- Buttersäuremethyläther, Darst., Eig. *G. W. A. Kahlbaum* 343.
- Butylaldehyd (norm.), Einw. von kohlen. Kalium *W. Brühl* 317.
- Butylalkohol (norm.), Vork. im Fuselöl *Rabuteau* 367. Einw. von Zinkchlorid *Le Bel* u. *Greene* 281. 2262. (Iso-) Einw. v. Chloroform u. Natrium *A. Deutsch* 118. Einw. von Borsäureanhydrid *C. Counciler* 132.
- Butylamin (tert.), Bild. *B. Brauner* 1874.
- Butylchloralhydrat, Dichte *H. Schröder* 562.
- Butylen, Darst., *Le Bel* u. *W. Greene* 281. Bild. *B. Brauner* 1874.
- Butylendiamin *Tscherniak* u. *Norton* 285.
- Butylnaphtalincarbonsäure s. Lapachosäure.
- Butylsenföhl (tert.), Eig. *Rudneff* 1023.
- Butylthioharnstoff, Eig. *Rudneff* 1023.
- Butyrofuronsäure, Darst., Eig., Red. *P. Tönnies* 1200.
- Butyron, Einw. von Salpeters. *G. Chancel* 287.
- Butyronitril, Vork. *C. Vincent* 673.
- Butrylchlorid, Einw. v. Benzol u. Aluminiumchlorid *Partier* 373.
- C.
- Cacao, quant. Best. des Theobromins *G. Wolfram* 1135.
- Cadmium, quantitative Best. *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 759. Einw. v. Phosphor *O. Emmerling* 152.
- , arsensaures, Darst., Eig., Zus. Formel *W. Demel* 1279. 1949. *H. Salkowski* 1446. 1449.
- , schwefelsaures, kryst. Vergleich mit schwefelsaurem Didym und Yttrium *H. Kopp* 909.
- Cadmiumbromid, Dampfd. *V. u. C. Meyer* 1284. Red. durch Wasserstoff *A. Potilitzin* 2170. Einw. von Sauerstoff *ders.* 695.
- Cadmiumchlorid, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Red. durch Wasserstoff *A. Potilitzin* 2170. Einw. von Sauerstoff *ders.* 695.
- Cadmiumkaliumjodid, spec. Gew. *H. W. Leonard* 1398.

- Cadmiumsulfid, Einw. von Ammoniumsalsen *P. de Clermont* 2092.
- Calimeter *A. Gawalowski* 1134.
- Calcium, arsensaures, Zus. *H. Sal-kowski* 1449.
- Calciumacetochlorür, Darst., Eig., Diffusion *P. H. B. Ingenhoves* 1678.
- Calciumbromid, Einw. v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695.
- Calciumchlorid, Einw. v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695.
- Calciumoxyd, Verh. gegen Kohlen-säure *K. Birnbaum* u. *M. Mahn* 1547.
- Calciumsulfid. Bildungswärme *Sa-batier* 1211.
- Caliaturholz, Farbstoff dess. *N. Franchimont* u. *Sicherer* 14.
- Calomel, Einw. von Joddämpfen *E. Schaer* 675.
- Calorimeter, neues *F. Stohmann* 1012. Bunsen'sches Eis calorimeter *J. Donath* 744.
- Camillenöl, Zus. *C. Schmidt* 252.
- Campher, Bild. *J. de Montgolfier* 1710. Const. Bild. *H. E. Armstrong* 1756; *ders.* u. *W. A. Tilden* 1756. Zus. *H. E. Armstrong* 1357. Const. *M. Ballo* 1597. Isom. *J. de Mont-golfier* 2155. Verh. im Organismus *O. Schmiedeberg* u. *H. Meyer* 2252. Einw. v. Fluorboräthylen *Landolph* 286, v. Natrium u. Jodecyan od. Cyan *A. Haller* 374.
- Campherchlorid, Oxyd. *M. Ballo* 328.
- Camphercyanid, Bild., Eig., Einw. v. Brom, Kali *A. Haller* 374.
- Campherol, Bild., Eig., Oxyd. *O. Schmiedeberg* u. *H. Meyer* 2252.
- Camphersäure, Bild. *H. E. Arm-strong* u. *Matthews* 1358. Umw. in Campher *J. de Montgolfier* 1710. Amide, Einw. wasserentzieh. Mittel *M. Ballo* 324.
- Camphoglycuronsäure (α - u. β -), Bild., Eig., Verh. geg. Säuren, Salze (Barium, Silber) *O. Schmiedeberg* u. *H. Meyer* 2252.
- Camphol, Bild. *H. E. Armstrong* u. *W. A. Tilden* 1755.
- Campholen, Bild., Eig., *M. Ballo* 324.
- Camphoterpen, Bild., Eig. *M. Ballo* 324.
- Camphren, Bild. *J. de Montgolfier* 1710.
- Cantharen, Darst., Oxyd. *J. Piccard* 577.
- Cantharidin, Einw. v. Natron, Jod-wasserstoff, Phosphorpentasulfid, Dest. mit Kalk *J. Piccard* 577.
- Capejutöl, Zus. *W. A. Tilden* 848.
- Capronsäure, Bild. *F. Hoppe-Seyler* 2250. Darst., Eig., Aethyl- u. Methyläther *Cahours* u. *Damarçay* 2257.
- Caprylalkohol (sec.), Einw. v. Bor-säureanhydrid *C. Counciler* 132.
- Caprylsäure, Darst., Eig., Einw. von Brom, Aethyl- u. Methyläther *Cahours* u. *Demarçay* 2258.
- Carbamid s. Harnstoff.
- Carbaminthioessigsäure, Const. *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Carbazol, Lösl. in Alkohol u. Toluol *G. von Bechi* 1976. Einw. von Oxalsäure *W. Suida* 1403.
- Carbonylchlorid s. Chlorkohlen-oxyd.
- Carbostyryl *A. Baeyer* 460.
- Carbotetradimethylanilin *Han-hart* 680.
- Carbotriphenyltriämin, Synth., Const. Spalt. in *p*-Amydobenzoës. u. Anilin *W. Weith* 101.
- Carboxytartronsäure, Bild., Eig., Natriumsalz *M. Gruber* 514.
- Carica papaya, Verdauungsferment *Wurtz* u. *Bouchut* 2265.
- Carlstad, Anal. der Eisenwasser *A. Almén* 1724.
- Carminapht, Darst., Eig. *A. Guyard* 382.

- Carnaubawachs, Nachweis im Bienenwachs *M. Buchner* 1352.
- Carvaerol, Vork., Einw. von Phosphorpentachlorid *E. Jahns* 2015.
- Carvacrolsulfosäure. Darst., Salze (Barium, Kalium, Magnesium, Silber) *E. Jahns* 2015.
- Carven, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* u. *G. Harrow* 1131.
- Casein. Eig., Zus. *N. Lübbwin* 1022.
- Caseinpepton *Henninger* 292.
- Catechine. Const. *Gautier* 2093.
- Cellulose, Auflösbarkeit in Kupferchlorür *M. Rosenfeld* 954. Einw. von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1721. 2017. Einw. von Säuren *A. Girard* 2085.
- Cer, Vork. *Cossa* 362. Fluorescenz der Salzlös. *Soret* 2078.
- Cerchlorid, Doppelsalz mit Zinnchlorid *P. T. Cleve* 837.
- Cerebrin, *A. Gamgee* u. *E. Blankenhorn* 1229. Const., Umw. in Cetylid *Geoghegan* 2250.
- Ceresin, Nachweis im Bienenwachs *M. Buchner* 1352.
- Cergruppe, spec. Gewichts- und Atomvolumen der Metalle und Oxyde *R. Herrmann* 1013.
- Ceritmetalle. Verbreitung *A. Cossa* 683.
- Cetylid. Darst., Eig. *Geoghegan* 2250.
- Cevadin, Darst., Eig. *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1214.
- Châtel Guyon, Quellenanal. *E. Willm* 380.
- Chemische Constitution, Beziehungen zu den physikal. Eig. *J. W. Brühl* 2135. 2183.
- Chinaalkaloide *C. Rice* 42. *O. Hesse* 426. *Z. H. Skraup* 1107.
- Chinamin, Formel, Drehungsvermög., Reactionen. Salze (ameisens., chlors., jodwasserstoffs., salpeters., überchlors., Platindoppel) *A. C. Oudemans* 2101.
- Chinasäure. Vork. im Wiesenheu *O. Löw* 1207. Umw. in Hippursäure im Organismus *E. Stadelmann* 2165.
- Chinhydron, Formel *H. Wichelhaus* 1500. *R. Nietzki* 1979. *O. Hesse* 2188.
- Chinidin, Oxyd. *S. Hoogewerff* und *W. A. v. Dorp* 160. *C. Rice* 42. — s. a. Conchinin.
- Chinin, Oxyd. *Z. H. Skraup* 232. 1104. 1107. 2333. *J. J. Dobbie* u. *W. Ramsay* 392. *H. Weidel* und *M. v. Schmidt* 1146. *S. Hoogewerff* u. *W. A. v. Dorp* 158. 1287. Zus., Const., Platindoppelsalz *Z. H. Skraup* 1104. 1107. Einw. v. Bariumhydrat. v. Schwefels. *C. Girard* u. *Caventon* 291.
- , citronensaure Salze *K. F. Mandelin* 2016.
- , schwefelsaures, opt. und kryst. Unters. *T. Hjortdahl* 1730. Prüf., Einw. v. sulfocyan. Kalium *O. Hesse* 272.
- , selensaures, opt. und kryst. Unters. *T. Hjortdahl* 1730.
- Chininsäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Calcium, Kupfer, Silber) *Z. H. Skraup* 1106. 2333.
- Chininsulfosäure, Einw. v. Bariumhydrat *C. Girard* u. *Caventon* 291.
- Chinolin, Bild. *W. Königs* 98. 448. 453. *A. Baeyer* 460. 1320. *M. Kretschy* 1673. Oxyd. *W. Königs* 983. *S. Hoogewerff* u. *W. A. v. Dorp* 747. *Z. H. Skraup* 1107. Oxyd., Red., Const. *A. Wischnegradsky* 1480. Einw. v. Salpeters. *W. Königs* 448. 453.
- Chinolsäure, Bild. *W. Königs* 448. Einw. von Salpetersäure *H. Weidel* u. *M. v. Schmidt* 1152.
- Chinon, Einw. v. Brom, Essigsäureanhydrid u. essigs. Natrium *Sarawo* 680; von Dimethylanilin *P. Greiff* 1610; von Phenol, von Resorcin, Verh. beim Kochen mit Wasser *R. Nietzki* 1981; von Schwefligsäure, von Bromwasserstoffsäure, von Hydrochinonäthern und Chlor- und Brom-

- hydrochinonen *H. Wichelhaus* 1500. *R. Nietzki* 1979.
- $C_{16}H_9NO_2$ aus Phenylnaphtylcarbazol *C. Graebe* und *W. Knecht, Brunck* u. *Vischer* 341.
- Chinonartiger Körper $C_{11}H_8O_4$ aus *Agaricus atrotomentosus*, Eig., Oxyd., Red., Const., Einw. von Brom, Ammoniak, Benzoësäureanhydrid, Acetylierung, Nitrirung, Bariumlack *W. Thörner* 1630.
- Chinone, Eintheilung in Gruppen *E. v. Somnaruga* 980. Einw. von Ammoniak und Aminen *Th. Zincke* 1641.
- Chitenin, Darst., Eig., Zus., Salze (Schwefels., Silber, Platindoppel) *Z. H. Skraup* 1104.
- Chlor, Dampfd. bei hohen Temperaturen *V. Meyer* 2202, *ders.* u. *C. Meyer* 1426. *F. Seelheim* 2066. *A. Lieben* 2259. Volum. Aequivalenz mit Sauerstoff *A. W. Hoffmann* 1119. Best. *H. Schiff* 664. Best. im Harn *E. Salkowski* 700. Nachw. in thier. Flüssigkeiten *Latschenberger* u. *Schumann* 2248. Trennung von Brom und Jod *A. Guyard* 1018. Unschädlichmach. *G. Lunge* 404. Verdrängung von Brom in wasserfreien Metallbromiden *A. Potilitzin* 695. 697. 2369. Einw. auf Jod *J. B. Hannay* 302; auf Barium- u. Strontiumhydrat *J. König-Weisberg* 346. 511; auf Metalloxyde, -bromide, -jodide und Schwefelwasserstoff *Berthelot* 1015. 1019.
- , essigsäures *B. Aronheim* 26. *P. Schützenberger* 837.
- Chloraceton, Einw. von sulfocyan-saurem Ammonium *Norton* u. *Tscherniak* 1020.
- Chloracetylchlorid, Einw. von Benzol u. Aluminiumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 1080.
- Chloracetylen *O. Wallach* u. *O. Bischof* 57.
- Chloräthylacetamid, Darst., Eig. *Tscherniak* u. *Norton* 285.
- β -Chloräthylsulfosäure, Darst., Eig., Umw. in Taurin *W. James* 2180.
- Chloral, Einw. von Kaliumcyanid auf Amidoderid. *R. Schiff* u. *S. Speciale* 1930.
- Chloralhydrat, spec. Gew. *F. Rüdorff* 252. *H. Schröder* 562. Zers. *Moitessier* u. *Engel* 669. 1707. *A. Naumann* 738. Zers. *Wurtz* 2159. *Troost* 2160. 2162. Einw. von Metallen auf wässrige Lösungen *D. Tommasi* 137; v. sulfocyan. Ammonium *M. Nencki* u. *F. Schaffer* 273.
- Chloranil, Bild. *A. Krause* 52. Einw. von Dimethylanilin *P. Greiff* 1610.
- Chloraniline, Wärmetön. bei Salz-bild. *W. Luginin* 696.
- Chlorbenzol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Verh. im Organismus *M. Jaffe* 1092.
- Chlorbromacrylsäure. Bild. *H. B. Hill* 658.
- Chlorbromäthylen, Formel *L. Henry* 1836.
- Chlorbromanilsäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Kalium, Natrium) *A. Krause* 54.
- Chlorbuttersäure, Bild., Silbersalz *A. Pinner* 2056.
- β -Chlorbuttersäurealdehyd, *Karretnikoff* 1488.
- Chlorchromsäure, Einw. auf Brom-toluol, Anethol, Cymol *H. Etard* 373. 380.
- Chlorcinchoninsäure. Bild., Eig. *W. Königs* 100.
- Chlorcrotonsäure, Darst., Eig., Einw. von Kalilauge, Nichtident. mit Chlor-triacrylsäure *G. W. A. Kahlbaum* 2338.
- Chlorcrotonsäuremethyläther, Darst., Eig. *G. W. A. Kahlbaum* 343.
- Chlordiallyl, Bild., Eig. *L. Henry* 368.
- Chlordinitrobenzol, Verh. zu Natriacetessigäther *Mainzer* 1925.

- Chloressigsäure. Wärmetön. bei Verb. mit Natron *W. Luginin* 696. Umw. in Glycolid *Tscherniak* u. *Norton* 284, in Malonsäure *M. Conrad* 749, in Cyanessigsäure u. Malonsäure *Grimaux* u. *Tscherniak* 2082. Einw. von Diphenylthioharnstoff *A. Lange* 595, von Phenol und Pyrogallol *P. Giacosa* 1472, von Thioresorcin, von Toluylendisulhydrat, von Resorcin, von Benzylmercaptan *S. Gabriel* 1639, von Dimethylanilin *J. Zimmermann* 2206.
- Chloressigsäureäther, Einw. auf Natriummalonsäureäthyläther *C. Full* 752.
- Chlorhydratropasäure. Darst., Eig., *A. Ladenburg* 947.
- Chlorhydrin, Darst., Einw. v. Trimethylamin *Hanriot* 284. Umw. in Glycid *ders.* 844. Einw. v. Kali *ders.* 369.
- Chlorhydroxybuttersäure, Eig., Nitril *ders.* *J. v. Hörmann* 23.
- Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ und $C_{20}H_{40}Cl_2$ aus Paraffin *E. Lippmann* u. *J. Hawliczek* 71.
- Chlorirungsversuche *V. Merz, W. Weith, G. Zetter, G. Ruoff, F. Moë* u. *F. Ezweiler* 677.
- Chlorisocrotonsäure, Darst., Eig., Einw. von Kalilauge *G. W. A. Kahlbaum* 2339.
- Chlorkalk s. Bleichkalk.
- Chlorkohlenoxyd, Bild. *L. Henry* 1844. Bildungswärme *Berthelot* 839. Einw. auf Phenylphosphin *A. Michaelis* u. *F. Dittler* 338, auf Dimethylamin *W. Michler* u. *C. Escherich* 1162. Einw. auf Methylanilin *W. Michler* u. *R. Zimmermann* 1165.
- Chlorkohlensäureäther, Einw. auf sauerstoffhalt. Halogenderiv. d. fettreihe *O. Kelly* 370, auf Natriummalonsäureäthyläther *M. Conrad* 752, auf *o*-Toluidin *R. H. C. Nevole* u. *A. Winther* 2324.
- Chlormilchsäure, Bild. *V. von Richter* 2021. Darst., Eig. Bariumsalz, Äthyläther *Werigo* u. *Melikoff* 178. Bild., Eig., Const., Einw. von Ammoniak, Salze (Barium, Calcium, Zinn) *P. Melikoff* 2227.
- Chlormuconsäure, Bild. *C. J. Bell* 1272. *H. de la Motte* 1571.
- Chlornaphtalin (α - u. β -) Einw. v. Chlor *O. Widman* 1713.
- Chloroform, Verdunstung u. Absorpt. *C. Liebermann* 1294. Einw. v. Alkoholen u. Natrium *A. Deutsch* 115.
- Chlorophyll, Zus. *F. Hoppe-Seyler* 1555. 2250. *Gautier* 2381.
- Chlorophyllan, Darst., Eig., Zus. *F. Hoppe-Seyler* 1555.
- Chloroxaläthylin, Bild., Umw. in Thiodiäthylloxamid *O. Wallach* und *P. Pirath* 1063.
- Chloroxindolchlorid, Darst., Eig., Einw. von Kalilauge, Natriumamalg., Schwefels., Zinkstaub, Jodwasserstoff *A. Baeyer* 457. 1313.
- Chloroxyknallplatin, Darst., Eig. *E. v. Meyer* 130.
- Chlorpentabromäthan, Darst., Eig. *J. Denzel* 2207.
- Chlorphenylmercaptursäure, Darstell., Eig., Einw. v. Säuren, Salze (Ammonium, Barium) *M. Jaffe* 1092.
- Chlorphenylsenföhl, Darst., Eig., Zus., Verb. zu Reag., Einw. von Alkohol, von Ammoniak, von Anilin *A. W. Hofmann* 1126.
- Chlorpikrin, Einw. v. Äthylalkohol, und Natrium *A. Deutsch* 119.
- Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$ des *p*-Phenylendiamins, Darst., Eig., Red., Einw. von Salzs., Bromwasserstoffs., Brom *A. Krause* 47.
- Chlorpropionsäure *O. Wallach* und *O. Bischof* 57.
- α -Chlorpropionsäure, Einw. von Phenolnatrium *L. Saarbach* 1013.
- Chlorpropionsäureäther, Einw. v. Thioharnstoff, von Kaliumsulfocyanid *B. Freytag* 2181.
- β -Chlorpropionsäurealdehyd,

- Darst., Eig., Einw. von Phosphorpen-
tachlorid *Krestownikoff* 1487.
- α -Chlorpropionsäuremethyl-
äther, Darst., Eig. *G. W. A. Kahl-*
baum 343.
- Chlorquartenylsäures. Chlorcroton-
säure *G. W. A. Kahlbaum* 2339.
- Chlorquercit, Bild., Eig. *L. Prunier*
288.
- Chlorquercitan, Bild., Eig., Einw.
von Baryt *L. Prunier* 288.
- Chlorsaure Salze, Einw. v. Oxalsäure
A. Guyard 1017.
- Chlorstyrol, Const. *E. Erlenmeyer*
1609.
- Chlorsulfosäure, Einw. auf Methyl-
und Aethylalkohol *P. Claësson* 1204.
- Chlortetrabromäthan, Umw. in
Chlorpentabromäthan *J. Denzel* 2207;
in Chlortribromäthylen *ders.* 2208.
- Chlortetracrylsäure, Darst., Eig.,
Umw. in Tetrolsäure, Nichtident. mit
Chlorcrotonsäure *G. W. A. Kahl-*
baum 2335.
- Chlortribromäthan, Umw. in Chlor-
pentabromäthan *J. Denzel* 2207.
- Chlortribromäthylen, Darst., Eig.
J. Denzel 2208.
- Chlorwasserstoff s. Salzsäure.
- Chlorzinnsäure, Bild. *J. W. Mallet*
1218.
- Chokolade, quant. Best. des Theo-
bromins *G. Wolfram* 1135.
- Cholalsäure, Darst., Aether, Amid *G.*
Hüfner 1207.
- Cholansäure, Bild. *P. Latschinoff*
1518. *H. Tappeiner* 1627.
- Cholecamphersäure, Darst., Eig.,
Zus., Salze (Ammonium, Barium, Blei,
Calcium, Kalium, Kupfer, Magnesium,
Natrium, Silber) *P. Latschinoff* 1518.
- Cholesterin, Gew. aus Halle *G. Hüf-*
ner 1206. Einw. von Salpeters. *K.*
Preis und *B. Raymann* 224.
- Cholesterinsäure, Bild. *P. Lat-*
schinoff 1022. 1518. Bild., Verh.
beim Erhitzen, Salze (Barium, Silber)
H. Tappeiner 1627.
- Cholesterophan, Spalt. mit Salzs.,
Formel *A. Calm* 624.
- Cholesterylchlorid, Einw. v. Sal-
peters. *K. Preis* u. *B. Reimann* 224.
- Cholin, Gew. aus Galle *G. Hüfner*
1206.
- Choloidansäure s. Cholecampher-
säure.
- Cholsäure, Oxyd., Formel *P. Latschi-*
noff 852. 1022. 1518. 2096. *H.*
Tappeiner 1627. *E. Egger* 1068.
M. Kutscheroff 2325. 2376. Dest.
über Zinkstaub, Oxyd. *A. Destrem*
373.
- Chondrin, Darst., Einw. v. Schwefels.
u. Wasserdampf *R. Petri* 267.
- Chrom, Darst. *Moissan* 667. Best.
W. J. Lell 847. *T. Wilm* 2223.
Best. im Stahl und in Eisenlegirun-
gen *R. Schöffel* 1863. Verh. zu
Ammoniumsalzen *P. de Clermont*
2092.
- Chromalaun, Ueberwachsung mit ge-
wönl. Alaun *H. Kopp* 901.
- Chromalkoholat *R. Sänger* 1356.
- Chromamalgam, Darst. *Moissan* 667.
- Chromammoniumverbindungen
S. M. Jörgensen 1727. 2019. *C.*
W. Blomstrand 1728.
- Chromchlorid, Einw. von Glycerin,
Salmiak und Ammoniak *A. Guyard*
2084.
- Chromoxyd, Oxyd. *T. Wilm* 2172.
Verh. alkal. Lösungen gegen Schwe-
felwasserstoff *G. Lösekann* 56.
- Chromsäure, Red. durch Leim u.
Kohlehydrate im Licht *J. M. Eder*
1206. Nachw. freier neben ihren
Salzen und von Mono- neben Di-
chromaten *E. Donath* 129. Anw.
zur Quecksilberreinigung *J. W. Brühl*
576. Einw. von Kaliumfluorid *Va-*
renne 2261.
- Chromsaure Salze *L. Schulerud*
274. Doppelsalze $K_2CrO_4, Fe_2(CrO_4)_3,$
 $4H_2O$ und $(NH_4)_2CrO_4, Fe_2(CrO_4)_3,$
 $4H_2O$ *C. Hensgen* 1300. 1656.

- Chromschwarz auf Wolle *M. Reimann* 180.
- Chrysamminsäure, Darst., Eig., Salze (Kalium, Magnesium) *C. Liebermann* 187.
- Chrysanilin, Geh. an *p*-Leukanilin *C. Gräbe* u. *Diehl* 2241.
- Chrysazin, Darst., Eig., Umw. in Chrysamminsäure *C. Liebermann* 187.
- Chrysazol, Darst., Eig., Acetylir. *C. Liebermann* 185.
- Chrysen, Synth., Const. *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1078. Gew., Eig. *A. Adler* 1889. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976. Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1421.
- , isomer., Bild. *Ador* u. *Crafts* 2087.
- Chrysochinon, Bild., Eig., Einw. von Brom, von Salpetersäure *A. Adler* 1891. Einw. von Kalilauge *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1078.
- Chrysochinondisulfosaures Barium, Darst., Eig. *A. Adler* 1892.
- Chrysotil von Reichenstein *R. Hare* 1895.
- Cinchomeronsäure, Darst., Eig., Zus., Umw. in Pyrocinchonsäure, Ident. mit Pyridindicarbonsäure, Salze, (Calcium, Natrium) *Z. H. Skraup* 230. 1106. 2332. *H. Weidel* und *M. v. Schmidt* 1146.
- Cinchonidin *C. Rice* 42. Oxyd., Const. *Z. H. Skraup* 232. 1107. *J. J. Dobbie* u. *W. Ramsay* 392.
- , schwefels., Einw. v. sulfocyan. Kalium *O. Hesse* 272.
- Cinchonin, Oxyd. *W. Königs* 97. 252. *S. Hoogewerff* u. *W. A. v. Dorp* 160. *J. J. Dobbie* u. *Ramsay* 392. *Z. H. Skraup* 230. 1107. 2331. 2333. *A. Wischnegradsky* 1480. Einw. von Chlor, Brom *M. Fileti* 423.
- , schwefels., Einw. v. sulfocyan. Kalium *O. Hesse* 272.
- Cinchoninsäure, Bild., Eig., Dest. m. Kalk, Einw. v. Aetzkali *W. Königs* 97. Kryst. Best. *P. Friedländer* 98. Darst., Eig., Oxyd., Dest. mit Kalk, Einw. v. Salzs., Methyläther *Z. H. Skraup* 230. 1107. 2331.
- Cinchonsäure, Bild., Eig. *H. Weidel* u. *M. v. Schmidt* 1146.
- Cinchotenidin, Oxyd. *Z. H. Skraup* 232.
- Citraconsäureanhydrid, Entsteh. *R. Anschütz* 2281.
- Citradibromweinsäure, Umw. in Bromcitraconsäure oder Bromcrotonsäure *E. Bourgoin* 1015.
- Citren, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* u. *G. Harrow* 1131.
- Citronenöl, Zus. *W. A. Tilden* 848.
- Citronensäure, Vork. in *Drosera intermedia* *G. Stein* 1603.
- Citronensäuretetraäthyläther, Darst., Eig., Zus. Verseif. *J. Conen* 1653.
- Citronensäuretriäthyläther, Darstell., Eig., Einw. von Aethyljodid, von Phosphortri- und pentachlorid *J. Conen* 1653.
- Citronensaft, Werthbest. *F. Dotto-Scribani* 384.
- Citronensaures Ammonium, Darst., Anal. *F. Sestini* 1927; (zweifach saures), spec. Gew. *J. R. Blakemore* 1399.
- Natrium (dreifach saures), spec. Gew. *J. R. Blakemore* 1399.
- Cocceen, Lebensfähigkeit bei Luftabschluss *M. Nencki* 1470.
- Collidin, Bild. *A. Wurtz* 1710. Const., Oxyd. *A. Wischnegradsky* 1506.
- Colorimeter *C. H. Wolff* 2257.
- Columbin, Darst., Eig. *E. Paternò* u. *A. Ogliarolo* 685.
- Compressionsfeuerzeug, Verw. v. Schiessbaumwolle u. Pulver *A. W. Hofmann* 1126.
- Conchinamin *O. Hesse* 426.
- Conchinin *C. Rice* 42. *O. Hesse* 426. Oxyd. *S. Hoogewerff* u. *W. A. v. Dorp* 160. *Z. H. Skraup* 232. *J. J.*

- Dobbie* u. *W. Ramsay* 392. Const.
Z. H. Skraup 1107.
- Conchinin, schwefelsaures, Verh. einer Chloroformlös. *O. Hesse* 425. Prüf., Einw. von sulfocyan. Kalium *ders.* 272.
- Coniin, Synth. *A. W. Hofmann* 990.
- Copaivaöl, Anw. zur Darst. von Brom- und Jodwasserstoffsäure *G. Bruylants* 2059.
- Correspondenzen *E. Baumann* Bericht über physiolog. Chemie 699. 1701. 2164. 2248. Naturforscherversammlung in Baden-Baden *A. Bernthsen* 2182. *C. W. Blomstrand* aus Lund 1713. *R. Gerstl* aus London 133. 298. 386. 498. 845. 850. 1023. 1213. 1217. 1356. 1473. *A. Kopp* aus Paris 274. 359. 376. 667. 837. 1015. 1208. 1706. 2077. 2085. 2148. 2156. 2257. 2265. 2377. *A. Pinner*, Auszüge aus d. in d. neuest. deutsch. Zeitschr. ersch. chem. Abhandl. 128. 270. 1010. 1133. 1204. 1352. 1469. 2012. 2016. 2097. 2100. 2173. 2176. 2253. 2383. *H. Schiff* aus Turin 136. 294. 388. 482. 1498. 1925. 2366. *G. Wagner* aus St. Petersburg 686. 689. 696. 852. 1021. 1480. 2093. 2168. 2369.
- s. a. Patentberichte.
- Cotorinden *Jobst* u. *Hesse* 2254.
- Crotonaldehyd, Bild., Eig. *G. Lagermark* u. *A. Eltekoff* 693. Red. *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 570. Einw. von Ammoniak *Wurtz* 2080.
- Crotonamid, Bild. *A. Pinner* 2056.
- Crotensäuremethyläther, Darst., Eig. *G. W. A. Kahlbaum* 343.
- Crotonylamin, Darst., Eig., Einw. von Methyljodid, Platinsalz *A. W. Hofmann* 992.
- p-Cumarsäure, Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1259. Einw. von Ammoniak auf das Bromwasserstoffadditionsprod. *E. Er-lenmeyer* u. *A. Lipp* 1609.
- Cuminaldehyd, Einw. v. Isobuttersäureanhydrid *W. H. Perkin* 298.
- Cuminol, Reindarst., Einw. v. Salpeters. *E. Lippmann* u. *W. Strecker* 76. Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* 1688.
- Cuminsäure, Bild. aus Cuminursäure, Eig., Salze (Barium, Calcium) *O. Jacobsen* 1516. Dichte *H. Schröder* 1612. Const. *R. Meyer* 1074. Bild., Eig., Zus., Verh. zu Metallsalzlös., Einw. von Salzs., Salze (Ammonium, Barium, Calcium, Kalium) *O. Jacobsen* 1512.
- Cumol, Vork. im Petroleum *Engler* 2187. Darst., Einw. v. Brom *O. Jacobsen* 429.
- Cumolsulfosäure *P. Spica* 295. Darst., Eig., Bariumsalz *A. Oglialoro* 2367. Oxyd., Amid. *R. Meyer* u. *A. Baur* 2238.
- Cumophenolcarbonsäure, Darst., Eig., Einw. v. Phosphorchlorid, Salze (Barium, Blei, Silber) *E. Paternò* u. *G. Mazzara* 294. *P. Spica* 295.
- Cumophenole, Darst., Eig. *A. Oglialoro* 2367. Const. *P. Spica* 295.
- Cumylchlorür, Umw. in Cymol *E. Paternò* u. *P. Spica* 2366.
- Curare aus Strychnos triplinerva *Conty* u. *de Lacerda* 2269.
- ähnliches Alkaloid aus faul. Eiweiss *F. Selmi* 297.
- Cyamidokohlensäure, Bild., Salze (Barium, Calcium, Kalium, Natrium, Strontium) *G. Meyer* 272.
- Cyan, Einw. von Wasserstoff und Metallen *Berthelot* 2153.
- Cyanacetyldimethylharnstoff, Darst., Eig., Einw. von Brom, Salpeters. *E. Mulder* 466.
- Cyanacetylharnstoff, Darst., Eig. *E. Mulder* 466.
- Cyanamid, Einw. v. Kohlens. *G. Meyer* 272; von Guanidin *B. Rathke* 776; von Hydroxylamin, von Salicylsäure, von Milchsäure *G. Prätorius-Seidler* 1472; v. salzsaurem o-Tolui-

- din *F. Berger* 1859. *E. Erlenmeyer* 1984; v. Dimethylanilin *Tatarinoff* 2270.
- Cyanessigsäure, Darst., Umw. in Malonsäure *Grimaux* u. *Tscherniak* 2082. Einw. v. Phosphorpentachorid *E. Mulder* 466.
- Cyanmelamidin, Bild., Eig. *S. Byk* 2180.
- Cyanschweifigsaurer Kalium, Darstell., Eig. *Etard* 1210.
- Cyanursäure, Bild. *B. Brauner* 1876. Darst., Eig., Verh. zu Acetylchlorid, Aethyljodid, Brom, Phosphor-pentachlorid, rauch. Salpeters., Salze (Barium, Kupferammon, Silberammon) *J. Herzig* 170. Kryst. Best. *Ditscheiner* 174.
- Cyanverbindungen, Herst. aus Sulfo-cyan. (Preisauflage des Vereins f. Gewerbfl.) 311.
- Cyanwasserstoff s. Blausäure.
- Cyclamin, Bild., Eig. *de Luca* 374.
- Cymol, Bild. *H. E. Armstrong* 1756; *ders.* u. *W. A. Tilden* 1754. *O. Jacobsen* 434. Darst., Sulfos., Const. *E. Paternò* und *P. Spica* 384. 2366. Bild. aus Terpentinöl, Einw. v. Jod *K. Preis* u. *B. Raymann* 219. Verh. im Thierkörper *O. Jacobsen* 1512. Verb. mit Aluminiumchlorid und -bromid *G. Gustavson* 694. Einw. von Chlorchroms. *H. Etard* 373. 380.
- Cymolcarbonsäure, Darst., Eig. *E. Paternò* und *P. Spica* 2366.
- Cymolsulfamid, Oxyd. *L. A. Hall* u. *J. Remsen* 1432.
- Cymolsulfosaures Barium, Natrium, Eig., *O. Jacobsen* 432.
- D.
- Dampfdichtebestimmung *J. T. Brown* 392. *V. Meyer* 681. Grenze d. Anwendbarkeit in d. Barometerleere *J. W. Brühl* 197; b. sehr hohen Temperaturen *V. u. C. Meyer* 1112. 1426; hochsied. Subst. *Troost* 2259; bei hohen Temp. an Substanzen, d. Quecksilber angreif. *L. Pfaunder* 165; von Dämpfen, d. Porzellan angreifen *V. Meyer* u. *H. Züblin* 2204. App. zur Best. sehr kleiner Gasmengen v. *Babo* 2185.
- Daphnetin, Darst., Eig., Einw. von Acetanhydrid, von Benzoylchlorid, Salzs., Oxyd., Red. *C. Stünkel*-109.
- Darmsaft, Gew., Wirkung *Demant* 1705.
- Decipium *M. Delafontaine* 364.
- Dehydroschleimsäure, Darst., Einw. von Natriumamalgam Barytsalz *E. Seelig* 1082.
- Desinfection mit Hitze und Schwefligsäure *A. Wernich* 1705; von Briefen *C. von Than* 2174.
- Desoxaläther (α - u. β -), Einw. v. Acetylchlorid, Ammoniak, Umw. in Tartronsäure *H. Brunner* 543.
- Desoxalamid, Bild., Eig. *H. Brunner* 544.
- Desoxalsäure (α - u. β -), Formel, Nachw. in Früchten *H. Brunner* 542. Const. *J. Klein* 2020.
- Desoxybenzoin, Synth. *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1079; *Friedel* u. *Crafts* 1080.
- Destillation unter vermindertem Luftdruck *F. Krafft* 1664. —, fractionirte *T. E. Thorpe* 1217; *F. D. Brown* 1218.
- Dextrin, Bild. *Musculus* u. *Gruber* 287. Einw. von chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206; von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1720. 2017; von Kalilauge *A. Herzfeld* 2120.
- Dextrose im normal. Harn *Abeles* 1704. *Seegen* 1705. Bild., Eig. *Musculus* u. *Gruber* 288. Bild aus Populin *E. O. von Lippmann* 1648. Ursachen d. Zers. *Durin* 371. Acetylierung *A. Herzfeld* 2127. Verb. mit Kupferoxydhydrat *E. Salkowski* 704. Einw. von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1721. 2013; von Bariumhydrat *Gautier* 2092.

- Diacetonamin, Oxyd. *W. Heintz* 2103.
- Diacetylalizarin, Darst., Eig., Umw. in α -Nitroalizarin *E. Schunck* u. *H. Römer* 583.
- Diacetylbenzidin, Bild., Eig. *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 488.
- Diacetylchryszin, Darst., Eig., Kochen mit Kali *C. Liebermann* 186.
- Diacetylchryszol, Bild., Eig., Oxyd. *C. Liebermann* 186.
- δ -Diacetyldiamidodiphenyl, Bildung, Eig. *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 489. |
- Diacetylleupiton, Darst., Eig., *A. W. Hofmann* 1382. 2217.
- Diacetylhydrazobenzol, Darst., Eig. *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 485.
- Diacetylhydrochinon, Darstellung *Sarauw* 680.
- Diacetyl-*o*-kresolphtalein, Darst., Eig. *G. Fraude* 238.
- Diacetyl-*o*-kresolphtalin, Darst., Eig. *G. Fraude* 244.
- Diacetylnitroalizarin, Darst., Eig. *C. Schunck* u. *H. Römer* 583.
- Diacetylquercetin, Darst., Eig., Zus. *C. Liebermann* u. *S. Hamburger* 1183.
- Diacetylresorcin, Einw. von Salpetersäure *V. Merz* u. *G. Zetter* 2035.
- Diacetyl-*p*-toluylendiamin, Bild., Eig. *C. Hell* u. *P. Schoop* 723.
- β -Diäthyläthylenmilchsäure, Darst., Eig., Salze (Calcium, Silber) *Schirokoff* 2375.
- Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzol, Darst., Eig., Trijodid, Jodid, Hydroxyd, Salze (salpeters., salzs., schwefels. Platindoppel) *H. Hübner* und *E. Simon* 1342.
- Diäthylbenzol, Bild. *Balsohn* 2093.
- p*-Diäthylbenzol, Darst., Eig., *H. Aschenbrandt* 1303.
- p*-Diäthylbenzolsulfosäure, Darstell., Eig., Salze *H. Aschenbrandt* 1303.
- Diäthylendiphenyldiamin, Darst., Einw. von Salpetersäure *H. F. Morley* 1793.
- Diäthylendiphenyltetramin, Darst., Eig., Zus. *H. F. Morley* 1796.
- Diäthylessigdisulfosäure, Darst., Salze *G. Laube* 1355.
- Diäthylglycolsäure, trockene Destillation *Erlenmeyer* 1354.
- Diäthylhydrochinon, Schmelzp. *H. Wichelhaus* 1502. Einw. v. Salpeters. *R. Nietzki* 38.
- Diäthylmalonsäure, Bild., Eig. Äthyläther *M. Conrad* 749.
- Diäthylloxamid, Dichte *H. Schröder* 1611. Umw. in Thiodiäthylloxamid *O. Wallach* u. *P. Pirath* 1063.
- Diäthylschwefligsäure, Bild. *E. Frankland* u. *A. Lawrance* 845.
- Diallyl, Const. *L. Henry* 369. *W. Sorokin* 2374. Bild., Eig., Oxyd. *ders.* 383. 2096. Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142.
- Diallylcarbinol, Oxyd. *Schirokoff* 2375.
- Diallylen, Darst., Eig. *L. Henry* 368.
- Diallylisopropylcarbinol, Darst., Eig. *K. Rjabinin* u. *A. Saytzeff* 689.
- Diallylmethylcarbinol, Oxyd *W. Sorokin* 2374.
- Dialursäure, Umw. in Chlorbarbitursäure *E. Mulder* 2309.
- Dialysator, *J. M. van Bemmelen* 1675.
- α -Diamidoanthrachinon, Darst., Eig., Einw. von Schwefelsäure *H. von Perger* 1204.
- o*-Diamidobenzol, Einw. von Eisenchlorid *Ch. Rudolph* 2211.
- Diamidobenzolsulfosäuren *J. Post* und *E. Hardtung* 1460.
- Di-*p*-amidodimethylphenylloxamid, Darst., Eig., Salze *R. Sendtner* 530.
- o*-Diamidodiphenetol, Darst., Eig., Salze (salpeters., salzs., schwefels. Platin- und Zinndoppel) *R. Möhlau* 1471.
- Di-*m*-amidodiphensäure, Darst., Eig., Dest. m. Kalk *G. Schultz* 235.

- δ -Diamidodiphenyl, Darst., Eig., Einw. von Essigsäureanhydrid, Salpetrigs., Salze (salzs., schwefels.) *H. Schmidt* und *G. Schultz* 482. 486.
- Diamidodiphenylamine, Darst., Eig., Acetylierung, Salze (salzs. Platindoppel) *R. Nietzki* u. *O. N. Witt* 1399.
- Diamidofluoren *G. Schultz* 235. *G. Schmidt* und *G. Schultz* 486.
- Diamidohydrozimmtsäureanhydrid s. Amidohydrocarbostyryl.
- Diamidoisatin, Formel *E. v. Sommaruga* 980.
- Diamidophtalophenon, Darst., Eig. *A. Baeyer* 642.
- Diamidotriphenylmethan, Darst., Eig., Oxyd., Einw. von Methyljodid *O. Fischer* 1692.
- Diamylamin, Eig., Zus., Einw. von Chlorkohlensäureäther, Salze (salzs., Platindoppel) *E. Custer* 1328.
- Diamylanhydrobenzoyldiamidobenzol, Darst., Eig., Trijodid, Hydroxyd, Salze (salpeters., salzs., Platindoppel) *H. Hübner* u. *E. Simon* 1342.
- Diamylbenzol, Darst., Eig. *A. Austin* 2142.
- Diamylcarbamisäureäther s. Diamylurethan.
- Diamylen, Verdampfungswärme *Berthelot* 2156.
- Diamylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *E. Custer* 1331.
- Diamylidendiphenamin *H. Schiff* 298.
- Diamylurethan, Darst., Eig., Zus. *E. Custer* 1334.
- Diastase, Verh. bei der Verzuckerung der Stärke *M. Baswitz* 1827. Einw. auf Stärke u. Glycogen *Musculus* u. *v. Mering* 279. 672. 700; auf Stärke und Kleister *A. Herzfeld* 2120. Umw. von Glycogen *J. Seegen* 1701.
- Diazoamidobenzol, Einw. auf Phloroglucin *P. Weselski* u. *R. Benedikt* 226.
- Diazoamidotoluol, Einw. auf Phloroglucin, Naphtylamin *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 227.
- Diazobenzol, Einw. von Phloroglucin, Naphtylamin *P. Weselsky* und *R. Benedikt* 226; v. Blausäure *S. Gabriel* 1637; v. Cyanverb., v. Uebermangansäure *P. Griess* 2119.
- Diazobenzolamidonaphtol s. Azobenzolnaphtylamin.
- Diazobenzolchlorid, Einw. auf Diphenylamin *O. N. Witt* 258.
- Diazobenzolsulfosäure, Einw. v. Naphtylamin *P. Griess* 426. Einw. von Nitroäthan, -methan, -isopropan u. -isobutan *C. Kappeler* 2285.
- p*-Diazophenol, Einw. auf Phloroglucin, Naphtylamin *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 227.
- p*-Diazosalicylsäure, Umw. in *p*-Oxysalicylsäure *A. Goldberg* 1471.
- Diazotoluol, Einw. von Blausäure *S. Gabriel* 1637.
- Dibenzanilid, Darst., Eig. *Higgin* 678.
- Dibenzohydrochinon, Darst., Eig., Dibenzyläther *O. Doebner* u. *W. Wolff* 661.
- Dibenzoyllepittonsäure, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 2219.
- Dibenzoyl-*o*-kresolphtalein, Darstell., Eig. *G. Fraude* 238.
- Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther, Darst., Eig., Einw. v. Kali *R. Anschütz* u. *L. P. Kinnicut*; Kryst. Best. *Bodewig* 538.
- Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther, Darst., Eig. *R. Anschütz* u. *L. Kinnicut*; Kryst. Best. *Bodewig* 538.
- Dibenzyl, Neue Bildungsweise *Silva* 2270. Einw. von Chlor *R. Kade* 2013.
- Dibenzylcarbonsäure, Bild., Eig. *A. Oglialoro* 296.
- Dibromabiëtinsäure, Darst., Eig., Zus. *C. Emmerling* 1443.
- Dibromacetophenon, Einw. v. Salzs.

- u. Blaus. *O. Wallach* u. *O. Bischof* 60.
- Dibromacetylendicarbonsäure s. Dibromfumarsäure.
- Dibromacetylquercetin, Eig., Zus. *C. Liebermann* und *S. Hamburger* 1184.
- Dibromacrylsäuren. Const. *H. B. Hill* 658.
- Dibromäthylen, Darst., Eig., Einw. von Brom *R. Anschütz* 2074. Formel *L. Henry* 1836. Const., Einw. v. Benzol u. Aluminiumchlorid *E. Demole* 2245.
- Dibromamidohydrocarbostyryl, Bild., Eig. *S. Gabriel* u. *J. Zimmermann* 603.
- Dibrombarbitursäure, Einw. von Zink und Wasser *E. Mulder* 2309.
- p*-Dibrombenzol, Dichte *H. Schröder* 563. Umw. in *p*-Diäthylbenzol *H. Aschenbrandt* 1303.
- Dibrombernsteinsäure, Verh. geg. Wasser *E. Bandrowski* 344. Einw. von Brom *R. Anschütz* 2074.
- Dibrombernsteinsäurediäthyl- (u. -dimethyl-) äther, Bild., Eig. *R. Anschütz*; kryst. Best. *Bodewig* 2281.
- Dibrombreuzschleimsäure, Einw. von Brom *P. Tönnies* 1202.
- Dibromcampher, Verh. beim Erhitzen *H. E. Armstrong* u. *Matthews* 1358.
- Dibromcaprinsäure, Bild., Eig., Einw. v. Ammoniak, Baryt, Natron *C. Hell* u. *P. Schoop* 193.
- Dibromchrysochinon, Darst., Eig., Zus. *A. Adler* 1892.
- Dibromdimethylphenylmethan, Darst., Eig. *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2303.
- Dibromdurol *Friedel, Crafts* u. *Ador* 1708.
- Dibromfumarsäure, Darst., Eig., Zus., trockne Dest., Salze (Blei, Silber) *E. Bandrowski* 2213.
- Dibromhydrozimmtsäure, Eig., Aether (Aethyl-, Methyl-, Normalpropyl-) *R. Anschütz* u. *L. P. Kinnicutt* 537. Kryst. Best. *Bodewig* 538.
- Dibrom-*o*-kresolphtalein, Darst., Eig., Einw. v. Schwefels. u. Phtalsäureanhydrid, v. Zinkstaub *G. Fraude* 239.
- Dibrom-*o*-kresolphtalin, Darst., Eig., *G. Fraude* 243.
- Dibrommaleinsäure, Bild. *E. Bandrowski* 2214.
- Dibrommesitylen, Darst., Eig. *Robinet* 1015.
- Dibrommethylpyrogallussäure-dimethyläther, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 1375.
- $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalin, Darst., Eig., Const. *R. Meldola* 1962.
- Dibromnaphtaline *S. Jolin* 1715.
- $\alpha\beta$ -Dibromnaphtylamin, Darst., Eig., Const., Einw. von Salpetersäure *R. Meldola* 1961.
- Dibromnitroäthylen, Bild., Eig., Red., Einw. von Brom *V. Merz* u. *G. Zetter* 2047. Kryst. Best. *Groth* 2048.
- Dibromphenylendioxacetsäure, Darst., Eig., Zus. *S. Gabriel* 1640.
- Dibrompyridin, Darst., Eig., Oxyd., Red., Platinsalz *A. W. Hofmann* 988.
- Dibromquercetin, Darst., Eig., *C. Liebermann* u. *S. Hamburger* 1184.
- Dibromtetramethyl-*m*-phenylen-diamin, Darst., Eig., Einw. von Salpetersäure, salzsaures Salz *C. Wurster* u. *H. F. Morley* 1814.
- Dibutylthioharnstoff, Eig. *Rudneff* 1023.
- Dicamphenhydrür *J. de Montgolfier* 375.
- Dicarbopyridinsäure s. Pyridindicarbonsäure.
- Dichloracrylsäure, Bild., Eig., Einw. v. Baryt, Brom, Salze (Barium, Calcium, Kalium, Silber) *W. Z. Bennet* u. *H. B. Hill* 655. Spalt.

- durch Alkalien *O. Wallach* u. *O. Bischof* 57.
- Dichloräthylamin. Darst., Eig. *H. Köhler* 770. Zers. beim Aufbewahren *ders.* 1869; freiwillige Zers., Aufbewahrung *J. Tscherniak* 2129.
- Dichlorazophenol, Const. *R. Schmitt* 1207.
- Dichlorazoxybenzol, Bild. *C. Willgerodt* 767.
- p*-Dichlorbenzol. Dichte *H. Schröder* 563.
- Dichlorchinolin, Darst., Eig., Zus., Red. *A. Baeyer* 1320.
- Dichlordibenzyl, Bild. *R. Kade* 2013.
- α -Dichlordibromäthan, Umw. in α -Dichlortetrabromäthan *J. Denzel* 2207.
- Dichlordibromchinon, Darst., Eig., Einw. v. Natronlauge *A. Krause* 53.
- Dichlordinitronaphtalin (β -), Darst. *C. Widman* 1714.
- Dichlordiphenyl, *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 490.
- Dichlordiphenylguanidin, Darst., Einw. von Salpeters. *Losanitsch* 2378.
- Dichlordiphenylthiocarbamid, Darst., Einw. von Salpeters. *Losanitsch* 2378.
- Dichlordizinnpropyl, Darst., Eig. *Cahours* u. *Demarçay* 2079.
- Dichloressigsäure, Umw. in Maleinsäure *S. Tanatar* 1563.
- Dichlorglycid, Bild. *Krestownikoff* 1488.
- Dichlorhydrin, Bild. *C. Portius* 1356. Einw. von Brom *Grimaux* u. *Adam* 2148.
- Dichlorknallplatin, Darst., Eig. *E. v. Meyer* 130.
- Dichlormesitylen. Darst., Eig., *Robinet* 1015.
- Dichlormethylamin, Darst., Eig. *H. Köhler* 770.
- Dichlornaphtalin (α - u. β -), Einw. von Chlor *O. Widman* 1713.
- Dichlornaphtalin- α -sulfochlorid, Darst., Eig., Umw. in γ -Trichlornaphtalin, in die entsp. Sulfosäure *O. Widmann* 2229. 2231.
- Dichlornaphtalin- β -sulfochlorid, Darst., Eig. *O. Widmann* 959.
- Dichlornaphtalin- α -sulfosäure, Darst., Eig., Amid, Salze (Barium, Blei, Calcium, Kalium, Natrium, Silber, Zink) *O. Widmann* 2231.
- Dichlornaphtalin- β -sulfosäure, Darst., Eig., Amid, Salze (Ammonium, Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kupfer, Mangan, Silber, Zink) *O. Widmann* 963.
- Dichlornitronaphtalin, Darst., (β -, δ -, u. η -) *O. Widmann* 1714.
- Dichlorphenylendiimid *A. Krause* 47.
- Dichlorpropionsäure, Darst., Eig., Äthyläther *Werigo* u. *Melikoff* 178.
- α -Dichlortetrabromäthan, Darst., Eig. *J. Denzel* 2207.
- Dichlortoluylen, Bild. *R. Kade* 2013.
- Dichlor-*o*-tolylsenföhl, Darst., Eig., Einw. von Kali *G. Lachmann* 1349.
- Dichlortribramäthan, Bild. *J. Denzel* 2207.
- Dichlortrinitronaphtalin (α -), Darst., *O. Widmann* 1714.
- Dichtigkeitsmessungen fester organ. Verb. *H. Schröder* 561. 1611.
- Diconchinin *O. Hesse* 426.
- Dicyandiamid, Bild. *A. Bernthsen* u. *H. Klinger* 574. *R. Andreasch* 1385.
- Dicyandi-*o*-tolylguanidin, Darst., Einw. von Salzsäure *F. Berger* 1855.
- α -Dicyantri-*o*-tolylguanidin, Darst., Eig., Einw. von Salzsäure *F. Berger* 1857.
- Didym, *M. Delafontaine* 364. Vork. *Cossa* 362. Absorpt.-Spectr. 1019. Fluorescenz der Salzlös. *Soret* 2078. Ident. des aus Cerit und Samarskit gewonnenen *Lecoq de Boisbaudran* 841.
- , salpetersaures, Spectr. *L. Smith* u. *Lecoq de Boisbaudran* 2080.

- Didym, schwefelsaures, kryst. Vergleich mit schwefelsaurem Cadmium und Yttrium *H. Kopp* 909.
- Didymchlorid, Doppelsalz mit Zinnchlorid *P. T. Cleve* 837.
- Diepinsäure, Bild. *Maumené* 372.
- Diffusion. chem. Wirk. *A. Kossel* 2249.
- Diffusionsversuche an Lösungen sauer reagirender Salzgemische *F. Hinteregger* 1619.
- Digallussäure s. Gerbsäure.
- Diglycid, Bild. *M. Breslauer* 2021.
- Diglycose *E. Demole* 1935.
- Dihydrostrychnin, Bild., Eig. *Gall* u. *Etard* 374.
- Dihydroxylchinin, Ident. mit Chitinin *Z. H. Skraup* 1104.
- Diimidoisatin, Formel *E. v. Sommaruga* 980.
- Diisäthionsäure, Bild., Eig., Zus., Bariumsalz *F. Carl* 1604. Kryst. Best. *Haushofer* 1605.
- Diisobutyl *W. C. Williams* 302.
- Diisobutylamin, Darst., Eig., Platin- u. Golddoppelsalz *A. Ladenburg* 948.
- Diisoprenhydrat, Ident. mit Terpin *Bouchardat* 2261.
- Dijoddiphensäure, Red. *G. Schultz* 235.
- Dijoddizinnäthyl *Cahours* u. *Demarçay* 2079.
- Dijoddizinnpropyl(undiso-), Darst., Eig., Einw. von Kalilauge *Cahours* u. *Demarçay* 2079.
- Dijodnitrophenole, Bild., Eig. *R. Piria* 2174.
- Dilävulose *E. Demole* 1935.
- Dimethylacrylsäure, Bild. *W. von Miller* 1542.
- Dimethylamidosalicylsäuremethylether, Bild., Eig. *P. Griess* 2308.
- Dimethylamin, Vork. im Rohtrimethylamin *Duwillier* u. *Buisine* 2090. Darst., Einw. von Chlorkohlenoxyd, Dimethylharnstoffchlorid *W. Michler* u. *C. Escherich* 1162.
- Dimethylanilin, Einw. v. Chloroform, Perchlormethan, Methylenjodid *Hanhart* 680, von Benzoylchlorid, von *p*-Nitrobenzoylchlorid, von *m*-Nitrobenzaldehyd u. Chlorzink *E. u. O. Fischer* 796. 800, von Methylenjodid, von Aceton und Chlorzink *O. Döbner* 810. Einw. v. Methyl- u. Aluminiumchlorid *Friedel* 837, von Trichlor-methylsulfochlorid, von Phosphor-pentachlorid *W. Michler* u. *G. Moro* 1168, von Benzolsulfochlorid *H. Hassencamp* 1275, von Chloranil, von Methyl-diphenylamin, von Chinon, von Phenanthrenchinon *P. Greiff* 1610, von Benzaldehyd *O. Fischer* 1685, von Cuminol, von Salicyl- u. *p*-Oxybenzaldehyd, von Methylal, von Acetal, von Benzophenonchlorid, von Phtalylchlorid *ders.* 1686, von α - und β -Naphtalinsulfochlorid *W. Michler* und *F. Salathé* 1789, von Benzolsulfochlorid, von *p*-Toluolsulfochlorid *W. Michler* und *K. Meyer* 1791, von Chloressigsäure u. ihrem Aethyläther *J. Zimmermann* 2206. Einw. von Cynamid *Tatarinoff* 2270, von Naphtochinon *P. Monnet, F. Reverdin* u. *E. Nölting* 2307.
- Dimethylarsinsäure s. Kakodylsäure.
- Dimethylbarbitursäure, Bildung, Eig. *E. Mulder* 467.
- Dimethylbenzophenon, Red. *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2302.
- Dimethylcedriret, Oxyd. *A. W. Hofmann* 1103.
- Dimethyldiacetonamin, Darstell., Eig., Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels., Gold- u. Platindoppel) *T. Götschmann* 2100.
- Dimethyldibrombarbitursäure, Bild., Eig. *E. Mulder* 467.
- Dimethyldiphenylharnstoff, Darstell., Eig. *W. Michler* u. *R. Zimmermann*. Kryst. Best. *Fock* 1167.
- Dimethylguanidin, Bild. *Tatarinoff* 2270.

- Dimethylharnstoff, Einw. v. Cyanacetyl, v. Malonsäure- u. Phosphoroxychlorid *E. Mulder* 466.
- Dimethylharnstoffchlorid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Ammoniak, Anilin, Dimethylamin, Platindoppelsalz *W. Michler* u. *C. Escherich* 1162.
- Dimethylhydrochinon, Schmelzp. *H. Wichelhaus* 1502.
- Dimethylnaphtylamin, Darstell., Eig., Oxyd. *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 2305.
- Dimethyloxamid, Dichte *H. Schröder* 1611.
- Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Darstell., Oxyd., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Methyljodid, Salzs. und Alkohol, Salze *C. Wurster* 522. 2071. Einw. v. Oxalsäureäthyläther *R. Sendtner* 530; v. Schwefelkohlenstoff *A. Baur* 533; v. Harnstoff, cyans. Kalium *F. Binder* 535; v. Eisenchlorid u. Schwefelwasserstoff *A. Koch* 592. 2069; v. Brom *C. Wurster* u. *R. Sendtner* 1803.
- Dimethyl-*p*-phenylendiamindiharnstoff, Darst., Eig., Salze (salzs., schwefels.) *F. Binder* 535.
- Dimethyl-*p*-phenylendiaminharnstoff, Darst., Eig., Einw. v. Salzs., Salze (Platindoppel, salzs., schwefels.) *F. Binder* 535.
- Dimethyl-*p*-phenylendiaminoxaminsäure, Darst., Eig., Äthyläther *R. Sendtner* 530.
- Dimethyl-*p*-phenylendiaminoxaminsäureäthyläther, Einw. von Salpetrigsäure *C. Wurster* u. *R. Sendtner* 1804.
- Dimethyl-*p*-phenylenthioharnstoff, Darst., Eig., Einw. v. Essigsäureanhydrid, v. Salzs., salzs. Salz *A. Baur* 533.
- Dimethylphenylglycocoll s. Phenylbetaïn.
- Dimethylphenylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *W. Michler* u. *C. Escherich* 1162.
- Dimethylphenylmethan, Darstell., Eig., Einw. v. Brom, Nitrirung *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2302.
- Dimethylresorcin, Reindarstell., *Oechsner* 2149.
- Dimethylsulfanilsäure, Darstell., Eig., Bariumsalz *C. Laar* 2177.
- Dimethyltoluidin, Bild. *Friedel* 837.
- Dimethyl-*m*-toluidin, Darstellung, Einw. von Salpetrigsäure, von Brom *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1796.
- Dimethyltoluidin (*o*-, *m*- u. *p*-), (ferro- u. ferricyanwasserstoffsäures) *C. Wurster* u. *L. Roser* 1826.
- Dimethyltoluylendiamin, Darst., Eig., Acetylrung, Methylierung, Salze *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1801.
- Dimethyltriamidobenzol, Bild., Eig., Acetylverb. *C. Wurster* u. *R. Sendtner* 1805.
- Dinaphtyl, Darst. *W. Smith* 674. Eig. *ders.* 499. Dampfdichtebest. *ders.* 356. Farbreactionen mit Antimon- und Wismuthtrichlorid *ders.* 1420.
- Dinaphtylharnstoff, Darst., Eig. *S. Pagliani* 385.
- Dinaphtylthioharnstoff, Eig., Entschwefelung *F. Berger* 1860.
- Dinitroäthan s. Aethylsalpetrigsäure.
- Dinitro-*o*-amidophenylbenzoesäure, Darst., Eig. *W. Suida* 1405.
- Dinitroanilin (Schmp. 182°), Bild., Umw. in *m*-Dinitrobenzol *H. Hübner* u. *H. Schaumann* 1345.
- α -Dinitroanisol, Darst., Eig. *C. Willgerodt* 763.
- m*-Dinitrobenzol, Bild. *H. Hübner* u. *H. Schaumann* 1345.
- α -Dinitrochlorbenzol, Einw. von alkoholischen Kalilösungen *C. Willgerodt* 762. Einw. von Schwefelkohlenstoff u. alkoholischen Lösungen von Kali, Ammoniak, Anilin, Toluidin *ders.* 768.

- Dinitrocholesterin, Darst., Eig. *K. Preis* und *B. Raymann* 224.
- Dinitrochrysochinon, Darst., Eig., Zus. *A. Adler* 1893.
- Dinitrodiäthylhydrochinone, Eig., Schmp., Einw. von Salpetersäure *R. Nietzsche* 41.
- Dinitrodimethylanilin, Umw. in Dimethylamin *W. Michler* und *C. Escherich* 1162, in Dimethyltriamidobenzol *O. Wurster* u. *R. Sendtner* 1806.
- Dinitrodimethylphenylmethan, Darst., Eig. *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2303.
- Dinitrodioxychinon, Bild., Eig., Natriumsalz *M. Gruber* 514.
- Dinitrodiphenylamine (*o*- und *p*-) Darst., Trenn., Red. *R. Nietzsche* und *O. N. Witt* 1399.
- Dinitrohydrozimmtsäure (*p-o*-) Darst., Eig., Red., Silbersalz, Aethyläther *S. Gabriel* und *J. Zimmermann* 600.
- Dinitro-*o*-kresolphtalein, Darst., Eig., Red. *G. Fraude* 240.
- Dinitrooxyterephthalsäure, Bild., *H. Fischli* 621.
- α*-Dinitrophenetol, Darst., Eig. *C. Willgerodt* 764.
- α*-Dinitrophenol, Bild., *M. Gruber* 514.
- Dinitrophenole *H. Hübner*, *S. M. Babcock* u. *H. Schaumann* 1345.
- α*-Dinitrophenyläthyläther s. *α*-Dinitrophenetol.
- α*-Dinitrophenylallyläther, Darst., Eig. *C. Willgerodt* 765.
- Dinitrophenyllessigsäure, Darst., Eig. *Mainzer* 1925.
- α*-Dinitrophenylglycerinäther. Darst., Eig. *C. Willgerodt* 766.
- α*-Dinitrophenylisamyläther, Darstellung, Eig. *C. Willgerodt* 765.
- α*-Dinitrophenylmethyläther s. *α*-Dinitroanisol.
- α*-Dinitrophenylphenyläther. Darst., Eig. *C. Willgerodt* 767.
- Dinitrophenylpropionsäure s. Dinitrohydrozimmtsäure.
- α*-Dinitrophenylpropyläther, Darst., Eig. *C. Willgerodt* 765.
- m*-Dinitrophenylsulfid, Bild., Eig., *C. Willgerodt* 768.
- Dinitroresorcinäthyläther *B. Aronheim* 32.
- Dinitrosalicylsäure (Schmp. 173°), Umw. in Dinitrophenol (Schmp. 114°), *H. Hübner* u. *S. M. Babcock* 1345.
- Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin, Darst., Eig., Zus., Oxyd, Red., Einw. von Natronlauge *H. F. Morley* 1795.
- Dinitrotribrombenzol, Darst., Nitrierung *C. Wurster* und *A. Beran* 1821.
- Diocetyl, Darst., Eig., Dampfd. *E. Eichler* 1882.
- Dioxindol, Darst. *A. Baeyer* 1309. Acetylierung *W. Suida* 1326. Einw. v. Ammoniak *E. v. Sommaruga* 982.
- α*-Dioxyanthracen s. Chrysazol.
- m*-Dioxyazobenzolsulfosaures Natrium *O. N. Witt* 259.
- Dioxybenzoësäure, Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* und *J. Schreder* 1258.
- Dioxybenzoësäuren *F. Tiemann* und *C. L. Reimer* 998.
- Dioxybenzophenon, Bild. *O. Döbner* 1464.
- Dioxydidimethylanilin, Bild., Eig., *Hanimann* u. *Hanhart* 681.
- Dioxyfumarsäure, Darst., Eig., Aethyläther, Diacetyläthyläther, Salze (Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kupfer, Silber, Strontium) *S. Tanatar* 2293.
- Dioxyphenylbenzoësäure *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 496.
- Dioxytriphenylmethan, Darst., Eig., Const. *O. Döbner* 1464.
- Diphenol (*γ* u. *δ*), Darst., Eig., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Zinkstaub *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 490.
- Diphensäure, Darst., Eig. *G. Schultz* 235.

- Diphenyl, Bild. *W. Smith* 720. 1396. 2049.
- Diphenyläthylamin, Bild. *M. Fileti* u. *A. Piccini* 296. 1308. 1700.
- Diphenyläthylen s. Stilben.
- Diphenylamin, Dichte *H. Schröder* 563. Nitrierung *R. Nietzki* u. *O. N. Witt* 1399. Umw. in Phenylamidoazobenzol *O. N. Witt* 258. Einw. v. Azoxybenzol *C. Girard* u. *Caventou* 290.
- Diphenylarsinsäure, Dichte *H. Schröder* 564. Einw. auf den Thierkörper *H. Schulz* 21.
- Diphenyldimethylamidodisulfon. Darst., Eig., Red., Einw. von Salzsäure, von Salpetersäure *W. Michler* u. *K. Meyer* 1791.
- Diphenylenketondisulfosäure, Bild., Kalischmelze Salze (Calcium, Kalium) *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 496.
- Diphenylenphenylmethan, Bild. *O. Miller* 1489.
- Diphenylguanidin, Darst., Einw. von Phenylsenföhl *B. Rathke* 772. 774.
- Diphenylharnstoff, Bild. *A. Lange* 595.
- Diphenyloxyd, Darst. *Merz* u. *Weith* 1925.
- Diphenylphosphinsäure, Dichte *H. Schröder* 564.
- Diphenylphtalid s. Phtalophe-nou.
- Diphenylpropan, Bild. *Silva* 2270.
- Diphenylpropylen, Bild., Eig. *Silva* 380.
- Diphenylsulfohydantoin, Darst., Eig., Einw. v. Baryt, Verh. geg. Alkalien u. Säuren, Platinsalz *A. Lange* 595. Einw. v. Kali, Const. *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Diphenylsulfohydantoinensäure, Bild., Eig. *A. Lange* 595. Formel *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Diphenylthioharnstoff, Dichte *H. Schröder* 1613. Lösl. in Kali- und Natronlauge, Umw. in Diphenylguanidin, Einw. v. Salzsäure *B. Rathke* 772. Einw. v. Chloressigsäure *A. Lange* 595, v. Phosphorpentachlorid *A. W. Hofmann* 1130.
- Dipicolin, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1359.
- Dipropargyl *A. Henry* 368.
- β -Dipropyläthylenmilchsäure, Bild., Eig., Silbersalz *Schirokoff* 2375.
- Dipyridin, Bild. *H. Weidel* 2000.
- Dipyroweinsäure *E. Bourgoin* 286.
- Diresorcin, Darst., Eig., Dest. über Zinkstaub *L. Barth* u. *J. Schreder* 503.
- Dissociation, thermale *J. A. Hannay* 851.
- Dissociationsgesetze, *Moitessier* u. *Engel* 1707.
- Dithiodidimethylanilin. Entschwefelung *Hanimann* u. *Hanhart* 681.
- Ditoluylsuccinimide, Darst., Eig. *G. v. Bechi* 323.
- Di-*o*-tolylguanidin, Darst., Eig. Einw. von Cyan. Platindoppelsalz *F. Berger* 1855.
- o*-Ditolylharnstoffe, Bild., Eig. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 2324. Darst., Eig. *G. Lachmann* 1349. *F. Berger* 1859.
- m*-Ditolylharnstoff, Darst., Eig. *J. Cosack* 1450.
- Di-*o*-tolylloxalylguanidin, Darst., Eig. Einw. von Salzsäure *F. Berger* 1856.
- Di-*o*-tolylparabansäure, Darst., Eig., *F. Berger* 1856.
- Di-*o*-tolylthioharnstoff. Darst., Eig., Einw. von essigsäurem Blei und Ammoniak oder *o*-Toluidin *F. Berger* 1854.
- Diturpenyl *E. H. Letts* 135.
- Divaleryl, Darst., Eig., Red. *W. Brühl* 315.
- Dizinnamyl, Darst., Eig. *Cahours* u. *Demarçay* 2153.
- Dizinnisobutyl, Darst., Eig. Einw.

- von Alkalien *Cahours* u. *Demarçay* 2153.
- Dizinnpropyljodid, Darst., Eig. *Cahours* 1212.
- Dizinnpropyloxyd, Bild. *Cahours* und *Demarçay* 2079.
- Doppelsalze, Bestehen in Lös. *P. H. B. Ingenhoes* 1778.
- Drosera intermedia, Säure *ders. G. Stein* 1603.
- Druck, Apparat zur Regulirung und Variirung bei Destillationen etc. *W. Städel* und *E. Hahn* 663.
- Dünger, Best. des Gesamtstickstoffs *A. Rémont* 1015.
- Düngsalze von Volterra *A. Funaro* 1927.
- Dulcit, Einw. von Phosphorpentachlorid *C. J. Bell* 1274; von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1720. 2017.
- Durendibenzoyl, Bild., Eig., Einw. von Kali *Friedel, Crafts* u. *Ador* 1708.
- Durol, Bild. *E. Ador* u. *A. Rilliet* 331. Darst., Einw. von Benzoylchlorid *Friedel, Crafts* u. *Ador* 1708.
- Durylbenzoyl, Bild., Eig., Einw. v. Brom, Red. *Friedel, Crafts* u. *Ador* 1708.
- Dynamik, chemische *C. R. A. Wright, A. P. Luff* u. *E. H. Renais* 1218.
- E.**
- Ebullioskop *P. Waage* 2098.
- Eihäutchen, Anw. zur Diffusion *F. Hinteregger* 1626.
- Eikosylen, Darst., Eig., Einw. von Chlor, Brom *E. Lippmann* u. *J. Hawliczek* 69.
- Eiscalorimeter s. Calorimeter.
- Eisen, spec. Wärme *O. Petersson* u. *E. Hedelius* 1718. Passivität *Varrenne* 2382. Oxyd. im Wasserstoffstrom *Debray* 2086. Unreinheit des mit Wasserstoff red. des Handels *Moissan* 2159. Gase in demselben *F. C. G. Müller* 93. Nachw. durch Thioglycolsäure *R. Andreasch* 1390. Nachw. neben Kobalt und Nickel *H. W. Vogel* 2313. Best. des Chrom- u. Wolframgehalts *R. Schöffel* 1863. Trennung von Mangan *Kessler* 128. *Beilstein* u. *Jawein* 1487. 1528. 2096. *J. Volhard* 2175; von Kobalt, Nickel u. Uran *C. Zimmermann* 2254; von Zink, Mangan, Aluminium, Kobalt, Nickel, Kupfer u. Phosphorsäure *A. Classen* 2097. Einw. von Phosphor *O. Emmerling* 152.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- , schwefelsaures, Absorpt. von Stickoxyd *Gay* 2262. Einw. von Ammoniumsulfid u. salpetrigs. Kalium *W. Demel* 461.
- Eisenalkoholat *R. Sänger* 1356.
- Eisenamalgam, Darst. *Moissan* 667.
- Eisenamidonitrosulfuret, *W. Demel* 461. 1717. 1948. *O. Pawel* 1407. 1949. *J. O. Rosenberg* 1715.
- Eisenchlorid, Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1198. Anw. statt Aluminiumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 373; z. Reinig. d. Quecksilbers *L. Meyer* 437. *J. W. Brühl* 576. Einw. auf chromsaures Kalium *C. Hensgen* 1300. 1656.
- Eisenchlorür, Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1199.
- Eisenglanz auf Vesuvlava *M. Coppola* 2368.
- Eisenmanganlegirungen, Einw. v. sied. Wasser *Cloez* 282.
- Eisenoxyd, Red. durch Wasserstoff *W. Müller-Erzbach* 2130. Trennung von Thonerde und Mangan *A. Classen* 1015.
- Eisenoxydhydrate, Darst., Eig. *D. Tommasi* 1929. 2334.
- Eisenoxydul, Best. in Silicaten *C. Dölter* 128.
- Eisensaure Salze, Bild. *W. Foster* 846.
- Eisensulfid, Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.

- Eisenwasser von Carlstad, Anal. *A. Almén* 1724.
- Eiweiss, Gährung durch Spaltpilze *A. Fitz* 480. Fäulniss *E. u. H. Salkowski* 107. 648. *L. Brieger* 705. Zers. in Kürbiskeimlingen *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 2386. Nachw. im Speichel *Pouchet* 2161. Einw. von chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206. Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff aus dem umgesetzten Eiweiss im Organismus. *J. Seegen* u. *J. Nowak* 1703. Bild v. Xanthinkörpern aus dems. *H. Krause* u. *G. Salomon* 95. Alkaloid aus faulend. *F. Selmi* 297.
- Eiweisspepton *Henninger* 292.
- Eiweissverbindungen, Darst. krystallisirter *E. Drechsel* 1470.
- Elektricität, Erreg. durch Metallcontact *von Zahn* 2189. Leitungsvermögen verschied. Körper *C. von Than* 1452.
- Elektrische Kette mittelst Bleichkalk *A. Naudet* 2381.
- Elektrisches Licht, Temp. *F. Rossetti* 1700.
- Elektrolytische Versuche *E. Drechsel* 2181.
- Elemente, Nichteinfachheit *J. N. Lockyer* 304. 1220. Bezieh. zwischen Schmp. u. Ausdehnungscoëff. *T. Carnelley* 439. Beziehung ihrer magnetischen Eig. zu Mendelejeff's Gesetz *ders.* 1958. Wärmemechan. Beziehung zwischen dem Siedep. und Schmp. der starren — *H. F. Wiebe* 788.
- , Bunsen'sche, Behndl. *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 448.
- Ellagsäure, Darst., Eig., Zus., Const., Acetylierung, Dest. mit Kalk od. Natronkalk, Einw. von Chlor- und Jodwasserstoff, von Aetzalkali. Salze (Barium, Natrium) *L. Barth* u. *G. Goldschmiedt* 1237. Bild., Const. *H. Schiff* 1533.
- Email, Herst. (Preisaufl. d. Vereins f. Gewerbfl.) 311.
- Emetin, Darst., Eig. *von Podwysotszki* 2165.
- Epichlorhydrin, Einw. v. Blausäure *J. v. Hörmann* 23, von Natriumamalgam u. Phosphorchlorid *C. Portius* 1356, von Salpetersäure *V. von Richter* 2021, von essigsäurem Kalium *M. Breslauer* 2021.
- Epihydrinalkohol, Bild. *M. Breslauer* 2021.
- Erbinerde, Eig., Trenn. v. Ytterbinerde *L. F. Nilson* 550.
- Erbium *Marignac* 363. Darst., Atomgew. *T. S. Humpidge* u. *W. Burney* 135.
- , salpetersaures. Spectr. *Lecoq de Boisbaudran* 2080.
- Erdwachs, Anal. *H. Schwarz* 1354. Nachweis im Bienenwachs *M. Buchner* 1352.
- Ergotin. Darst., Eig. *Tanret* 291.
- Erythrit, Dichte *H. Schröder* 562. Gärung durch Spaltpilze *A. Fitz* 475. Einw. v. Phosphorpentachlorid *C. J. Bell* 1274; von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1720. 2017.
- Erythroextrin, Bild. *H. T. Brown* und *J. Heron* 1477. Bild., Eig. *Musculus* und *Gruber* 287. Eig., Acetylierung *A. Herzfeld* 2120.
- Erythrooxyanthrachinon, Darst., Eig., Oxyd. *H. von Pechmann* 2127. Const. *G. Fraude* 242.
- Erythrophyll *F. Hoppe-Seyler* 1555. 2250.
- Erze, Gehaltsbest. *G. Aarland* 270.
- Essigsäure, Bild. bei Gährungen *A. Fitz* 474. Kryst.-Wärme *C. Petersson* 1718. Oxyd. *L. Danesi* 2366. Best. im Wein *L. Weigert* 1134. Absorptionsfähigkeit für Chlor- und Bromwasserstoff, Einw. v. Brom *C. Hell* und *O. Mühlhäuser* 732. 735. Umw. in Glycolsäure *Cazeneuve* 2268. Einw. v. Brom und Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff *C. Hell* und *O. Mühlhäuser* 727. 732.
- Essigsäureanhydrid, Eig., Red.

- Loir* 1706. 2377. Einw. v. Unterchlorigsäure *B. Aronheim* 26; von Aluminiumchlorid *A. Adrianowsky* 688; von Ammoniak, von saurem essigsäurem Natrium *Loir* 2377.
- Essigsäureäthyläther, Bild. *Berthelot* 2084. Einw. von Aethylamin *Tscherniak* und *Norton* 285.
- Essigsäureallyläther, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2141.
- Essigsäurepropargyläther, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2146.
- Essigsäures Barium, Dichte *H. Schröder* 564.
- Eupitton, Darst., Eig., Zus., Acetylverb., Benzoylverb., Methyl- u. Aethyläther, Einw. von Chlor, Jod, Wasser, Ammoniak, Salze (Ammonium, Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Natrium, Nickel, Strontium, Zink) *A. W. Hofmann* 1371. 2216.
- Exsiccator für Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol *C. Liebermann* 1294.
- F.
- Färben mit Nicholson's Blau *E. J. Mills* u. *J. Campbell* 850.
- Fäulniss v. Tyrosin *Th. Weyl* 354; von Eiweiss *E.* u. *H. Salkowski* 648; durch Cocceen *M. Nencki* 1470.
- s. a. Ferment, Gährung.
- Fäulnissbakterien, chem. Zus. *M. Nencki* u. *F. Schaffer* 2386.
- Farbstoff $C_8H_{11}N_2Br$ aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig., *C. Wurster* u. *R. Sendtner* 1803.
- $C_{10}H_{14}N_2$, $H_4Fe_2O_6$ aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig. *C. Wurster* u. *E. Schobig* 1807.
- $C_{16}H_{18}N_4S_4 \cdot 2HCl$, $ZnCl_2$ aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig. *A. Koch* 592.
- $C_{16}H_{19}N_4ClS$ aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig. *A. Koch* 592.
- $C_{17}H_{16}O_6$ aus Sandel- u. Caliaturoholz, Darst., Eig., Kalischmelze, Einw. v. Salzsäure, Erhitzen mit Wasser, Oxyd, Red., Einw. von Essigsäureanhydrid *N. Franchimont* u. *Sicherer* 14.
- Farbstoff $C_{24}H_{10}N_3O_2$ aus *o*-Aminodiphenol, Darst., Eig. *G. Fischer* 1208.
- $C_{24}H_{20}N_6S_2$ aus *p*-Phenylendiamin, Darst., Eig., Aethylverb., Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels., Quecksilber- und Zinnchloriddoppel) *A. Koch* 2069.
- aus Di- und Tetra-*p*-phenylendiamin, Darstell., Const. *C. Wurster* 2071.
- der *Palmella cruenta* *Phipson* 2164
- Ferdinandsbrunnen zu Marienbad Anal. *W. F. Gintl* 2181.
- Ferment der *Carica papaya* *Würtz* u. *Bonchut* 2265.
- d. Harnstoffs *P. Miquel* 294.
- d. Milchsäuregährung *Boutroux* 293.
- s. a. Fäulniss, Gährung.
- Fermentzucker, Bild. *J. Seegen* 1702.
- Ferricyanwasserstoffsäure, Einw. auf Tetraäthyl- u. -methyllummonium *O. Bernheimer* 408; auf Diazobenzol *P. Griess* 2120.
- Ferrocyanwasserstoffsäures Kalium, Einw. v. Brom *F. Ezweiler* 678; von unterbromigsaur. Natrium *W. Forster* 135.
- Fettalkohole s. Alkohole.
- Fette, Entstehung *F. Hoppe-Seyler* 2251. Resorption *A. Will* 2168. Best. *F. Tschaplowitz* 2099. Trenn. von Seifen *J. Wolff* 2257.
- Fettreihe, Ersatz v. Sauerstoff durch Schwefel in ders. *Dupré* 286.
- Fettsäuren, Darst. *Cahours* u. *Demarçay* 2257. Bild. aus Cholsäure *P. Latschinoff* 1022. 1518. *H. Tappeiner* 1627. *M. Kutscheroff* 2325.
- Feuermeteor s. Meteor.
- Fibrin, Einw. v. verd. Salzs. *H. Krause* u. *G. Salomon* 95.

- Fibrinogen, Darst., Eig. *O. Hammarsten* 1704.
- Fibrinpepton *Henninger* 292.
- Filtrirpapier, Eig. *K. Kraut* 2256. Neg. Vers. zur Acetylierung *A. P. N. Franchimont* 1941.
- Fischfleisch, Anal. *A. Almén* 1725.
- Fischguano, Werthbest. *B. E. Dietzell* u. *M. G. Kressner* 1134.
- Flavol *C. Liebermann* 185.
- Fleisch, Fäulniss *E. u. H. Salkowski* 648.
- Flinsberg, Anal. d. Oberbrunnens *T. Poleck* 1902.
- Fluor, Anal. organ. bor- u. fluorhalt. Körper *F. Landolph* 1586.
- Fluoranthren, Const. *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 163.
- p*-Fluorbenzolsulfosäure, Amid. u. Chlorid, Darst., Eig. *W. Lenz* 580.
- Fluorboräthylen, Einw. auf Campher *Landolph* 286.
- Fluorborsäureaceton (α - u. β -), Darst., Eig., Zus., Const. *F. Landolph* 1580.
- Fluorborsäureäthylen, Darst., Eig., Zus. *F. Landolph* 1583. *C. Councler* 1697.
- Fluorescenz von Metallsalzlös. *Soret* 2078.
- Fluorwasserstoffborsäuren, Bild., Eig., Zus. *F. Landolph* 1583.
- Formamid, Bild. *R. Andreasch* 973.
- o*-Formylphenylglucosid, s. Helicin.
- Formyltricarbonsäure, Bild., Eig. Aethyläther *M. Conrad* 752. 1236.
- Fruchtzuckernatrium, Darst., Eig. *M. Hönig* u. *M. Rosenfeld* 45.
- Fuchsin, Bild. *W. Weith* 103. Spec. Gew. *F. Rüdorff* 252. Rolle d. *m*-Toluidins bei der Fuchsinbild. *P. Monnet*, *P. Reverdin* u. *E. Nölting* 445.
- s. a. Rosanilin.
- Fuchsin schmelze, Gehalt an *p*-Leukanilin *C. Gräbe* u. *Diehl* 2241.
- Fumarsäure, Umw. in Aepfelsäure *Jungfleisch* 370. Const. *S. Tanatar* 1563. *F. Barisch* 2020. Oxyd. *J. Ossipoff* 2096. *S. Tanatar* 2293.
- Fumarsäureäther, Darst., Eig. *J. Ossipoff* 2095.
- Fumarsäurediäthyl- (u. -dimethyl-) äther, Darst., Eig., Einw. v. Brom, von Bariumhydrat *R. Anschütz* 2282.
- Fumarsaures Barium, Bild., Eig., *R. Anschütz* 2282.
- Fumarylchlorid, Einw. auf Oxalsäure *R. Anschütz* 2281.
- Fundusdrüsen des Magens, Absonderung *R. Heidenhein* 1702.
- Funkeninductoren, Gefahr d. Tränkens mit Terpentinöl *J. Schiel* 508.
- Furfurol, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360.
- Fuselöl, Zus. *Rabuteau* 367. Base in dems. *H. Schrötter* 1431.
- Furfurangelicasäure, Red., Umw. in Azelainsäure *P. Tönnies* 1200.
- Furfurvaleriansäure, Bild., Eig., Einw. von Brom u. Silberoxyd *P. Tönnies* 1200.

G.

- Gährung, Einfluss d. galvan. Stromes *J. Schiel* 508. — der Hefe *P. Schützenberger* u. *A. Destrem* 843; von Milch *Richet* 1213; von Milchsäure *Boutroux* 293; von oxalsaurem u. weinsaurem Calcium *M. Schmöger* 755; durch Pilze *E. Reichardt* 2013; durch Spaltpilze (Glycerins., äpfels., milchs. u. weins. Calcium, Erythrit, Gelatine, Eiweiss, Glycerin) *A. Fitz* 474.
- s. a. Fäulniss, Ferment.
- Gährungsprocesse *F. Hoppe-Seyler* 2250.
- Galactin aus Kuhmilch, Bleisalz *A. W. Blyth* 1216.
- Galactose, Einw. von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1721. 2018.
- Galenobismuthit, Vork., Formel *H. Sjögren* 1723.
- Gallenbestandtheile, Trenn. *G. Hüfner* 1206.

- Gallensäuren *H. Bayer* 2249.
- Gallium, Darst., Eig. *Lecoq de Boisbaudran* und *Jungfleisch* 276. 382. Spec. und Schmelzwärme *Berthelot* 839.
- , salpetersaures *Dupré* 277.
- Galliumoxyde *Dupré* 277.
- Gallussäure, Schmp., *H. Schiff* und *S. Pagliani* 36. 386. Dichte *H. Schröder* 1612. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* und *J. Schreder* 1259. Umw. in Gerbsäure *H. Schiff* 33. 386. *P. Freda* 1576. 1927.
- Galvanischer Strom, Anw. f. chem. Zwecke *W. Siemens* 2190. Verh. v. Gährung und Bacterienbild. durch dens. *J. Schiel* 508.
- Galvanisches Element mit const. Strom *Hirand* 379.
- Gardenin, Eig., Formel, Oxyd. *J. Stenhouse* u. *C. E. Groves* 1356.
- Gasanalyse s. Analyse.
- Gasburette *W. Hempel* 636. 1006.
- Gase, Absorpt. durch Holzkohle *R. A. Smith* 388. Vork. in Eisen u. Stahl *F. C. G. Müller* 93. Verflüssigung durch Druck und Kälte *A. W. Hofmann* 1123. Verbreitung durch Diffusion, Diffusion durch Colloidmembranen *C. von Than* 1413. 1415. Best. von gelösten *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1769. Absorpt. von *Wroblewsky* 2189.
- , brennbare, Vork. in den Kalisalzbergwerken von Stassfurt *H. Precht* 557. Vol. Anal. *J. W. Thomas* 498.
- Gasofen mit Oxyd.-Vorrichtung *Hempel* 2098.
- Gaspipette *W. Hempel* 636. 1006.
- Gaultheriaöle, Bestandth. *H. Köhler* 246.
- Gehirn, Geh. an Alkohol *Béchamp* 2268.
- Gelatine, Gährung durch Spaltpilze *A. Fitz* 480.
- Generalversammlung vom 19. December 2393.
- Gerbsäure, Bild. aus Gallussäure *H. Schiff* 33. 386. *P. Freda* 1576. 1927. Const. *Gautier* 2093. Umw. in Ellagsäure *H. Schiff* 1533.
- Geschwindigkeit chem. React. *Potilizin* 2371.
- Gesteine bei Rom, Anal. *S. Speciale* 1928.
- Gewicht, specif., Best. b. pulverig. Körp. *F. Rüdorff* 249.
- Gläser, gefärbte, Einfluss auf das Verdampfen des Wassers *Baudrimont* 2088.
- Gleichgewicht chemischer Verb. beeinflussende Bedingungen *M. M. P. Muir* 851.
- Gluconsäure, Darst., Eig., Salze (Ammonium, Barium, Blei, Calcium, Kalium, Silber, Zink) *O. Griesshammer* 2100.
- Glucose s. Dextrose.
- Glucosid, ein neues *E. Schulze* 681.
- Glycerin, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360. Umw. in Propylenglycol *A. Belohoubek* 1872, in Nitroglycerin *Boutmy* 2263. Acetylierung *A. P. N. Franchimont* 2059. Fäulniss *Hoppe-Seyler* 2250. Gährung durch Spaltpilze *A. Fitz* 480. Einw. v. Salzs. *Lourencon*, v. Acetylbromid *Hanriot* 284. Verhinderung von Fällungen durch dasselbe *A. Guyard* 2084. Einw. von Kalk, von Zinnchlorid *Tawildaroff* 1487, von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1720. 2017.
- Glycerinsäure, Einw. v. Salzs., v. Phosphorpentachlorid *Werigo* und *Melikoff* 178.
- Glycerinsaures Calcium, Gährung durch Spaltpilze *A. Fitz* 474.
- Glycid, Darst., Eig., Aetherificirung *Hanriot* 369. 844.
- Glycocoll, Bild. *C. Jacobsen* 1516. *de Forcrand* 1712. Verh. im Organismus v. *Schröder* 2249.
- Glycocholsäure, Gew. aus Galle *H. Kolbe G. Hüfner* 1206; Umw. in Chololsäure *ders.* 1207.
- Glycogen, Abstammung *R. Maydl*

2248. Zers. in den Muskeln *Demant*
2248. Umwandlung durch Diastase, Speichel, Pankreas und Leberferment *Musculus* u. v. *Mering* 379. 672.
700. Umw. durch Speichel- und Pankreasferment *J. Seegen* 1701.
- Glycol, Darst. *H. Grosheintz* 1017.
Einw. v. Borchlorid *C. Counciler* 133, von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1720. 2017.
- Glycolaethylamin *Tscherniak* und *Norton* 285.
- Glycolid, Darst., Eig., Einw. v. Aethylamin, Anilin *Tscherniak* u. *Norton* 284.
- Glycolphenylamin *Tscherniak* und *Norton* 285.
- Glycolsäure, Bild. *Boucharlat* 2154. *Cazeneuve* 2268.
- Glycolsäureäther, Siedep. versch. *L. Schreiner* 179.
- Glycolsäureäthyläther, Darst. *Tscherniak* und *Norton* 370.
- Glycolsaures Calcium, Darst., Wassergeh. *C. Böttinger* 464.
- Glycose, Eig., *Gayon* 371. Oxyd. *H. Brunner* und *Hochreutiner* 549. Acetylierung, Const. *A. P. N. Franchimont* 1940.
— s. a. Dextrose.
- Glycuronsäure, Bild., Eig., Bleisalz *O. Schmiedeberg* u. *H. Meyer* 2252.
- Glycyrrhizin, Darst., Eig., Salze (Ammonium, Blei, Kalium) *Habermann* 2102.
- Glyoxylsäure, Formel *H. Debus* 134. *Frankland* 135. Nichtvorhandens. in Früchten *H. Brunner* 549. Einw. v. Ammoniak *C. Böttinger* 244.
- Gold, neues Vork., Gew. *G. Attwood* 848; galvan. Oxyd. *Berthelot* 2379.
- Granadwurz, Alkaloid ders. *Tanret* 292. 1212.
- Grenzen chem. React. *Potilitzin* 2371.
- Grubengas s. Methan.
- Guanidin, Umw. in Biguanid *B. Rathke* 776.
- Guanidin, salpetersaures, Umw. in Nitrosoguanidin *Jousselin* 1707.
- Guanidine, substituirte *F. Berger* 1854. *E. Erlenmeyer* 1984.
- Guanidinsalze, Darst. *Jousselin* 2078.
- Gummi arabicum, Einw. v. chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206.
- Guttapercha, Herst., (Preisaufl. d. Vereins f. Gewerbl.) 311.
- Gyps, Brennen dess. *E. Landrin* 366.

H.

- Hämatoxylin, Verh. bei der trockenen Dest. *R. Meyer* 1392. Einw. von Phtalsäureanhydrid, Barium-, Kalium- und Natriumverb. *E. A. Letts* 1651.
- Hämin, Vork. von Krystallen in altem Blutrückstand *D. Vitali* 684.
- Hämoglobin, Best. im Blut *G. Hüfner* 702.
- Halogene, Best. *H. Schiff* 664; relative Affinitäten und gegenseitige Umsetzungen mit Sauerstoff u. Schwefel *Berthelot* 1015. 1019; gegenseitige Verdräng. *Potilitzin* 2369.
- Hanf, Einw. von Säuren *A. Girard* 2085.
- Harn, Alkaleszenz *T. Görges* 2165. Geh. an Alkohol *Béchamp* 2268. Vork. von Hyppursäure *O. Löw* 2387. 1207. Auftreten von Hippurs. und Phenacetursäure *E. u. H. Salkowski* 653. Nichtvork. von Salpetrigs. *P. Griess* 428. Chlorbest. *E. Salkowski* 700. Stickstoffbest. *W. Schröder* 704. Nachw. von Indican in dems. *W. Weber* 271. Harnstoffbest. *Esbach* 2263. Nachw. von Blei *A. Annuschatt* 2164. Nachw. v. Quecksilber *Vulpinus* 2014. Zuckergehalt des normalen *Abeles* 1704. *J. Seegen* 1705. Vork. von Acetessigäther im diabetischem *Hilger* 664.
- Harnsäureformel *C. Willgerodt* 1557.
- Harnstoff, Best. im Harn *Esbach* 2263. *Méhu* 2159. Dichte *H. Schröder*

562. Nachw. im Blut *E. Drechsel* 1470. Einw. von Tartrons. u. Phosphorpentachlorid, von Malons. u. Phosphoroxychlorid *E. Grimaux* 370. 378; von Naphtylamin *S. Pagliani* 385; von unterbromigs. Natrium *W. Foster* 135; von Hexabromaceton *J. Herzig* 170; von Cyanacetylchlorid *E. Mulder* 466; von Dimethyl-*p*-phenylendiamin *F. Binder* 535; von *o*-Toluidin *B. H. C. Nevile* und *A. Winther* 2324; von Parabansäure *Grimaux* 2150. Platinchloriddoppelsalz *W. Heintz* 2105.
- Harnstoffferment *P. Miquel* 2090. Vork. in der Luft *P. Miquel* 294.
- Harnstoffpalladiumchlorür, Darstell., Eig. *E. Drechsel* 2387.
- Hefe, Geh. an Nuclein *A. Kossel* 2167. Geh. an Lecithin *F. Hoppe-Seyler* 2251. Bewirk. der Alkoholgährung *Cochin* 2164. Bild. von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff *Béchamp* 1212.
- Helicin, Darst., Eig., Einw. von Schwefels. *Michael* 2260. Formel, Einw. von *p*-Amidobenzoë-, Amidocumin- u. Amidosalicylsäure *H. Schiff* 2032.
- Heptan aus *Pinus sabiana*, Ident. mit Abiätin, Eig. *T. E. Thorpe* 850. 2175.
- Heptyljodid (norm. prim.), Nitrosäurereact. *H. Gutknecht* 623.
- Heracleum giganteum* hort., Bestandth. der unreifen Früchte *H. Gutzeit* 2016.
- Heraclin, Vork., Eig. *H. Gutzeit* 2016.
- Hesperiden, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* u. *G. Harrow* 1131.
- Hexaäthylbenzol, Bild., Eig. *Albright*, *Morgan* u. *Woolworth* 290.
- Hexabromaceton, Einw. v. Harnstoff u. Biuret *J. Herzig* 170.
- Hexabromäthan, Bild. *M. Fileti* 423. *J. Denzel* 2208.
- Hexachloräthan, Bild. *W. Smith* 2131.
- Hexachlorbenzol, Bild. *W. Smith* 2131.
- Hexamethoxy-*p*-rosanilin, Darst. Eig. *A. W. Hofmann* 1371. Färbevers. *C. A. Martius* 1382.
- Hexamethylbenzol, Bild., Eig. *E. Ador* u. *A. Rilliet* 332. *Greene* 372.
- Hexamethyl-*p*-leukanilin, Bild., Eig., Umw. in Methylviolett *E. u. O. Fischer* 799.
- Hexaoxydiphenyl, (β - u. γ -) Bild., Eig., Zus., Dest. mit Zinkstaub, Acetilirung *L. Barth* u. *G. Goldschmiedt* 1244.
- Hexaoxydiphenylenketon, Bild., Eig. *L. Barth* u. *G. Goldschmiedt* 1247.
- Hexepinsäure, Bild. *Maumené* 372. *H. Brunner* u. *Hochreutiner* 549.
- Hexinsäure, Bild., Eig. *E. Demarçay* 379.
- Hexylalkohol, Bild., Eig., Oxyd. *Sorokin* 383. Bild. *F. Hoppe-Seyler* 2250.
- Hexylen aus Mannit und Steinöl *C. Schorlemmer* 2383.
- Hexylene aus tertiär. Hexylalkoholen, Darst., Isomerie *L. Jawein* 663.
- Hippursäure, Vork. im Harn der Pflanzenfresser *O. Löw* 1207. 2387. Bild. bei Nierenaffectionen *Stockviss* u. *Jaarsveed* 2164. Bild. im Organismus *E. Stadelmann* 2165. *W. Kochs* 2167. Auftreten im Harn *E. u. H. Salkowski* 653. Bild. beim Pflanzenfresser *W. Salomon* 2251. Bild. im Organismus *v. Schröder* 2249. Diffusion *F. Hinteregger* 1625.
- Holmium, neues Metall im Erbin, Spectr. *Cleve* 2266. *Soret* 2267.
- Homoacetoxycumarin, Darst., Eig. *F. Tiemann* u. *E. Helkenberg* 1002.
- Homoanissäure s. Methylhomo-*p*-oxybenzoësäure.
- Homöcinchonidin, schwefels., Einw. v. sulfoeyans. Kalium *O. Hesse* 272.

- Homodimethylpyrogallussäure-äther, Umw. in Dimethylcedriret *A. W. Hofmann* 1103.
- Homoitakonsäure, Darst., Eig. *Markownikoff* u. *Krestownikoff* 1488.
- Homologe Reihen, neue *P. Latschinoff* 1526.
- Homo-*p*-oxybenzoësäure (*o*-, *m*-) Darst., Oxyd. *C. Schall* 816.
- Homooxybenzylalkohole *F. Tiemann* 1338.
- m*-Homosalicylsäure *O. Jacobsen* 432.
- Homosalicylsäure (*o*-, *m*-, *p*-) Darst., Oxyd. *C. Schall* 816.
- Honig, aethiopischer, Zus. *A. Villiers* 671.
- Hopeit, Darst. *Friedel* u. *Sarrassin* 2149.
- Horn, Fäulniss *E. Salkowski* 701. Verh. b. d. Pankreasfäulniss *ders.* u. *H. Salkowski* 107.
- Hornblendeschiefer von Reichenstein, Anal. *R. Hare* 1895.
- Horngewebe, menschl., Wassergehalt und Wachsthum *J. Moleschott* 136. 139.
- Holz, Zus. *Th. Thomsen* 1012. Verh. zu Reag. *Freymy* 2077.
- Holzessigsäures Calcium, Werthbest. *A. Stromeyer* 1135.
- Holzgummi *Th. Thomsen* 1012.
- Holzkohle, Absorpt. v. Gasen *R. A. Smith* 388.
- Hüttenprodukte, Gehaltsbest. *G. Aarland* 270.
- Hydantoin, Formel *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Hydratropasäure *Jackson* 460.
- Hydrazobenzol, Darst., Einw. v. Essigsäureanhydrid *H. Schmidt* und *G. Schulz* 482.
- Hydrazokörper aus Nitrodiäthylhydrochinon *R. Nietzki* 38.
- Hydrocarbostyryl, Dest. üb. Zinkstaub *E.* u. *H. Salkowski* 653. Einw. v. Phosphorpentachlorid *A. Baeyer* 460. Umw. in Dichlorchinolin *A. Baeyer* 1320.
- Hydrocellulose, Bild. *A. Girard* 2085. Nitrirung *ders.* 2158.
- Hydrochinon, Vork. im Harn *E. Baumann* u. *C. Preusse* 706. Dichte *H. Schröder* 563. Einw. v. Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid *O. Doebner* und *W. Wolff* 661; von Chlorchinonen *H. Wichelhaus* 1500.
- Hydro-*p*-cumarsäure, Bild., Eig. *E. Baumann* 1450. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1259.
- Hydrocyanbenzaldehyd, Red. *M. Fületi* 296. *Ders.* und *A. Piccini* 1308. 1700.
- Hydroisatin, Bild. *A. Baeyer* 1309.
- Hydrojodangelicasäure, Darst., Eig., Red. *E. Schmidt* 252.
- Hydrojodmethylecrotensäure, Darst., Eig., Red. *E. Schmidt* 252.
- Hydronitropyromekonsäure, Bildung, Eig. *H. Ost* 273.
- Hydropolyporsäure, Bild., Salze (Barium, Blei, Kobalt, Kupfer, Mangan, Natrium) Methyläther *C. Stahlschmidt* 665.
- Hydroumbellsäure *F. Tiemann* u. *C. L. Reimer* 995.
- α -Hydroxyäthylmethylelessigsäure, Darst., Eig. *W. von Miller* 1544.
- Hydroxybenzoësäuren *H. Hübner* u. *F. Mügge* 1347.
- Hydroxycamphonsäure *A. Haller* 374.
- Hydroxyisobutylameisensäure, Darst., Eig., Const., Kupfersalz *W. von Miller* 1542. Kryst.-Best. des Kupfersalzes *Haushofer* 1542.
- Hydroxylamin, neue Bildungsweise *W. Zorn* 1509.
- Hydroxylierung durch directe Oxyd. *R. Meyer* u. *A. Baur* 2238.
- Hydroxytetrinsäure, Darst., Eig. *E. Demarçay* 671.
- Hydrozimmtsäure, Bild. bei der

- Pankreasverdauung *E. u. H. Salkowski* 107. 648. Verh. im Organismus *dies.* 653. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* und *J. Schroder* 1257. Einw. von Salpetersäure *S. Gabriel* u. *J. Zimmermann* 600.
- Hydrozimmtsäureäther, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142.
- Hypersthenfels von Ramsäs, Anal. *T. Hjortdahl* 1731.
- Hypoxanthin, Bild. *H. Krause* u. *G. Salomon* 95.
- I.
- Imidodimethylessigdimethylpropionsäure, Bild., Eig., Salze (salpeters., salzs., schwefels., Ammonium, Barium, Kalium, Kupfer, Silber, Zink) *W. Heintz* 2104.
- Imidoisatin, Formel *E. v. Sommaruga* 980.
- Imidophenylnaphtyl s. Phenylnaphtylcarbazol.
- Indican des Harns, Eig. *A. Baeyer* 1600. Nachw. im Harn *W. Weber* 271. Zers. bei Luftabschluss *E. Schunck* u. *H. Römer* 2311.
- Indicator, neuer *H. C. Vielhaber* 271. *E. Freise* 2257.
- Indigblau aus Isatin *A. Baeyer* 456. Reindarst., Dampfdichte *E. v. Sommaruga* 664. Vers. zur Synth. *E. Schunck* u. *H. Römer* 2311.
- Indigo, Synth., Const. *A. Baeyer* 1192. 1318. *E. Baumann* u. *F. Tiemann* 1098. Anw. zur Best. von Salpetersäure *R. Warrington* 1358. Umw. in Indolin *Giraud* 2155.
- Indigotin, Umw. in Indolin *Giraud* 2156.
- Indigpururin, Bild. aus Isatinchlorid, Eig. *A. Baeyer* 457. Bild. Ident. mit Indirubin *E. Schunck* 1220. *ders.* u. *H. Römer* 2312. *A. Baeyer* 1316.
- Indigsäure, Zus. *H. Schiff* u. *F. Masino* 2174.
- Indigweiss, Verh. zu pyroschwefelsaurem Kalium *A. Baeyer* 1600.
- Indirubin, s. Indigpururin.
- Indiumchlorid, Eig., Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 611.
- Indol aus Chloroxindolchlorid *A. Baeyer* 459. Bild. *E. u. H. Salkowski* 651. *L. Brieger* 705. Einw. von Essigsäureanhydrid, von Pikrinsäure *A. Baeyer* 1314.
- Indolin, Darst., Eig. *Giraud* 2155.
- Indophenin, Darst., Eig., Zus., Red. *A. Baeyer* 1310.
- Indoxylschwefelsäure, Eig., Const. Umw. in Indigo *E. Baumann* u. *F. Tiemann* 1099. 1192. *E. Baumann* u. *L. Brieger* 2167. Eig., Const. *A. Baeyer* 1318. 1600.
- Indulin, Bild. *O. N. Witt* 262.
- Inosit *Tanret* u. *Villiers* 287.
- Insectenpulver s. Pyrethrum.
- Insolinsäure, Bild., Eig. Silbersalz *R. Meyer* 1074.
- Inulin, Vork. *E. Dieck* u. *B. Tollens* 2173. Eig. versch. Sorten *Lescoeur* u. *Morell* 372. Einw. von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 2018.
- Iridiumammonium, schwefligsaures, Darst., Eig. *K. Birnbaum* 1544. Krystallform *L. Wulff* 1547.
- Iridiumoxyd, Eig. *St. Clair Deville* 364.
- Isäthionsäure, Umw. in Diisäthionsäure *F. Carl* 1604.
- Isatin, Synth. *L. Claisen* u. *J. Shadwell* 350. Red., Formel, Einw. von Salpetersäure, von Phenol, von Kohlenwasserstoffen, Nachweis geringer Mengen *A. Baeyer* 1309. Formel, Einw. v. Ammoniak *E. v. Sommaruga* 979. Einw. v. Phosphorpentachlorid *A. Baeyer* 456.
- Isatinchlorid, Darst., Eig., Umw. in Indigblau u. -purpurin *A. Baeyer* 456.
- m*-Isatinsäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Silber, salzs.) *L. Claisen* u. *C. M. Thompson* 1942.

- Isatropasäure, Bild., Oxyd., Einw. von Schwefelsäure *R. Fittig* 1739.
- Isatyd, Bild. *A. Baeyer* 1309.
- Isoäpfelsäure, Umw. in Milchsäure, Silbersalz *M. Schmöger* 1013.
- Isoamylalkohol s. Amylalkohol.
- Isoangelicasäure, Darst., Eig. *Duvillier* 1709.
- Isobernsteinsäure, Synth. *H. Züblin* 1112.
- Isobuttersäure, Einw. v. Salpeters. *P. Lauterbach* 677.
- Isobuttersäureanhydrid, Einw. auf Benz-, Cumin- u. Zimmtaldehyd u. Salicyls. *W. H. Perkin* 298.
- Isobutylacetylessigsäure *Demarçay* 282.
- Isobutylaldehyd, Darst., Einw. v. kohlenst. Kalium *F. Urech* 191. 1744 Theoret. Betrachtungen über die Isomeren *ders.* 1749.
- Isobutylalkohol s. Butylalkohol.
- Isobutylameisensäure, Oxyd. *W. von Miller* 1542.
- Isobutylamin, Vork. im Rohtrimethylamin *Duvillier* u. *Buisine* 2090.
- Isobutylen, Oxyd. *O. u. F. Zeidler* 2103.
- Isobutylgruppe, Molekularumlagerung *B. Brauner* 1877.
- Isobutylisothiäcetanilid, Darst., Eig., Einw. von Säuren *O. Wallach* u. *H. Bleibtreu* 1061.
- Isobutyljodid, Einw. von cyansaurem Silber *B. Brauner* 1874.
- Isocholesterin, spec. Drehungsvermög. *E. Schulze* 249.
- Isoeuminaldehyd, Bild. *H. Etard* 373. 380.
- Isoocyansaures Kalium, Dichte *H. Schröder* 563.
- Isocymol, Darst., Eig., Einw. von Schwefels. *O. Jacobsen* 429.
- Isocymolsulfosäuren, Darst., Eig., Kalischmelze, Salze (Barium, Kupfer, Natrium), Amid *O. Jacobsen* 431.
- Isodinaphtyl, Bild. *W. Smith* 674. 1396. 2049. Erschöpfende Chlorirung, Const. *ders.* 2131.
- Isodiphensäure, Oxyd., Const. *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 163.
- Isodulcit aus Quercitrin, Natriumverb. *C. Liebermann* und *S. Hamburger* 1178.
- Isodurool, Eig., Oxyd. *M. Bielefeldt* 2176.
- Isoduroolsäure (α - u. β -), Darst., Eig., Salze (Barium, Calcium, Strontium) *M. Bielefeldt* 2176.
- Isoduroolsulfosäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Natrium, Silber, Strontium) *M. Bielefeldt* 2176.
- Isohexinsäure, Bild., Eig. *E. Demarçay* 380.
- Isomorphe Salze, Hervorrufen von Krystallisation in übersättigten Lösungen *J. M. Thomson* 499.
- Isomorphismus, Verwerthung für Atomgewichtsfeststellungen *H. Kopp* 868.
- Isonitropropan, Einw. auf Diazobenzolsulfosäure *C. Kappeler* 2287.
- Isooctylsäure, Bild., Eig., Salze (Calcium, Kupfer, Strontium) *W. C. Williams* 302.
- Isooxyhexinsäure, Darst., Eig. *E. Demarçay* 670.
- Isophtalsäure, Bild. aus Terpentintöl *K. Preis* u. *B. Raymann* 219.
- Isophtalsulfaminsäure, Bild. *O. Jacobsen* 2316.
- Isophtalsulfosäure *O. Jacobsen* 2316.
- Isopren *G. Bourchardat* 375.
- Isopropyl, Umw. in norm. Propyl *O. Jacobsen* 1517.
- Isopropylalkohol s. Propylalkohol.
- Isopropylbromid, Bild. aus Propylbromid *A. Kekulé* und *H. Schrötter* 2279.
- Isopropylisothiäcetanilid, Darst., Eig., Einw. v. Säuren *O. Wallach* und *H. Bleibtreu* 1061.
- Isosantonigsäure, Darst., Eig.,

Einw. von Bariumhydrat *S. Cannizzaro* und *G. Carnèlutti* 1574.
 Isosterismen *H. Schröder* 561. 1611.
 Isoterpen (linksdreh.), Darst., Eig. *F. Flawitzky* 2354.
 Isotributylen, Bild., Eig., Const., Oxyd., Einw. v. Brom, v. Haloidwasserstoffsäuren *O. Butlerow* 1482.
 Isotrichlorhydrin, Bild. *Krestownikoff* 1488.

J.

Jahresabschluss 2408.
 Japaconin, Darst., Eig., Formel., Einw. von Benzoësäureanhydrid *C. R. A. Wright* und *A. P. Luff* 1215.
 Japaconitin, Darst., Eig., Formel., Einw. von Benzoësäureanhydrid *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1215. *ders.* u. *A. E. Menke* 1216.
 Japanwachs, Zus. *E. Buri* 2015.
 Jervin, Darst., Eig. *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1214.
 Jod, Dichte *V. Meyer* 2202. Best. *H. Schiff* 664; volum. Best. *Allary* 2378. Trennung von Chlor u. Brom *A. Guyard* 1018. Einw. v. Chlor *J. B. Hannay* 302; auf Wasser *C. F. Cross* und *A. Higgin* 846; auf Metalloxyde, -chloride, -bromide und Schwefelwasserstoff *Berthelot* 1015. 1019.
 —, essigsäures *B. Aronheim* 26. *P. Schützenberger* 837.
 m-Jodamidobenzoesäure (α -, β -), Darst., Eig., Red., Salze *O. Grothe* 130.
 m-Jodbenzoësäure, Einw. v. Salpeters. *O. Grothe* 130.
 Jodcampher *A. Haller* 374.
 m-Jodnitrobenzoësäure (α -, β -, γ -) Darst., Eig., Red., Salze, Aethyläther *O. Grothe* 130.
 Jodsalicylsäuren *H. Hübner* und *F. Mügge* 1347.
 Jodsäure Salze, Einw. von Oxalsäure *A. Guyard* 1017.
 Jodtrizinpropyl (und- iso), Bild.,

Eig., Einw. von Kalilauge *Cahours* und *Demarçay* 2079.

Jodwasserstoffsäure, Darst. *G. Bruylants* 2059. Vers. z. Dampfdichtebest. d. constant sied. wässrig. *A. Calm* 613. Zers. durch Metalle, Schwefel, Sauerstoff *Berthelot* 359. 1018. Einw. v. Phosphorwasserstoff *Ogier* 2380.

K.

Kälteerzeugung, Vorl.-Vers. *A. W. Hofmann* 1125.
 Kakodylsäure, Einw. auf den Thierkörper *H. Schulz* 22.
 Kalisalzbergwerke bei Stassfurt, Vork. brennbarer Gase *H. Precht* 557.
 Kalisalze, Verh. im Blut *G. Bunge* 703.
 Kalium, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Vol. Best. *A. Carnot* 279. *H. Precht* 1134. 2255.
 —, chloresäures, Red. *J. Thomson* 2030.
 —, chromsäures, Einw. von Eisenchlorid *C. Hensgen* 1300.
 —, kohlenäures, Einw. auf die Oxyde von Aluminium, Eisen und Zinn *E. J. Mills* u. *J. W. Pratt* 852.
 —, salpetersäures, Ueberwachung über Aragonit *H. Kopp* 918. Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2268.
 —, schwefelsäures, Diffusion *F. Hinteregger* 1620.
 —, überchlorsäures, Red. *D. Tommasi* 1701.
 Kaliumamalgame, therm. Unters. *Berthelot* 2078.
 Kaliumbromid, Einw. v. Chlor, v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695. 697.
 Kaliumchlorid, Einw. von Brom *Potilitzin* 2369.
 Kaliumcyanid, Bild. kryst. Metalloxyde mit Hülfe dess. *Varenne* 2261.
 Kaliumdijodid, Zus., Eig. *A. Guyard* 1017.
 Kaliumiridiumchlorid; Ueberwach-

- sung mit Kaliumzinnchlorid *H. Kopp* 913.
- Kaliumjodid, bleihaltiges, Eig., Verh. geg. Schwefelwasserstoff *E. Schering* 156. Kryst. Best. *Rammelsberg* 157.
- Kaliumplatinchlorid, Eig. *H. Precht* 2255. Ueberwachung mit Kaliumzinnchlorid *H. Kopp* 913.
- Kaliumsulfid, Verb. mit Schwefelwasserstoff, therm. Unters. *Sabatier* 2089.
- Kaliumultramarin, Darst., Eig. *K. Heumann* 784.
- Kaliumzinnchlorid, Ueberwachung über Kaliumplatin- und -iridiumchlorid *H. Kopp* 913.
- Kalkspath, Ueberwachung mit salpetersaurem Natrium *H. Kopp* 915.
- Kartoffeln, Vork. von Amidosäuren *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1924.
- Kautschin, Ident. mit Terpin, zweifachchlorwasserstoffs. Salz *Bouchardat* 2261.
- Kautschuk, Herst. (Preisaufl. des Vereins f. Gewerbl.) 311.
- Kellin aus Ammi Wisnaga¹, Darst., Eig. *J. Mustapha* 2266.
- Ketone, neue Bildungsweise *G. von Bechi* 463.
- Kieselguhr, Aufsaugen von Brom *Frank* 2186.
- Kieselmalachit von Chili. Anal. *N. Pellegrini* 1927.
- Kieselsäure, Gew. kryst. auf nassem Wege *Hautefeuille* 279.
- Kieselsaure Salze, Anal. mittelst Bleioxyd *G. Bong* 280.
- Knallplatine *E. v. Meyer* 130.
- Kobalt, Reindarst. *Delffs* 2182. Herst. v. walzbar. und Verw. *T. Fleitmann* 454. Nachw. *G. Papasogli* 297. Best. *A. Classen* 1015. *W. Ohl* 2255. Best., Trenn. vom Nickel *E. Donath* 1868. Trenn. von Eisen und Aluminium *A. Classen* 2097. Nachw. neben Eisen u. Nickel *H. W. Vogel* 2313. Trenn. von Eisen *C. Zimmermann* 2254. Brompurpureosalze *S. M. Jörgensen* 1010.
- Kobalt, schwefelsaures, Einw. v. Ammonium sulfid u. salpetrigs. Kalium *W. Demel* 462.
- , unterphosphorigsaures, spec. Gew. *G. C. Nye* 1398.
- Kobaltacetchloressigäther, Darst., Eig. *F. Allihn* 1300.
- Kobaltamalgam, Darst. *Moissan* 667.
- Kobaltchlorür, Anw. statt Aluminiumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 373.
- Kobaltchlorüranilin (-toluidin, -xyloidin), Darst., Eig. *E. Lippmann* und *G. Vortmann* 79.
- Kobaltcyanid *A. Descamps* 361.
- Kobalthyperoxyd, Einw. auf Chlorkalk *A. W. Hofmann* 1119.
- Kobaltkalium, schwefelsaures, Ueberwachung mit schwefelsaurem Zink- oder Magnesiumkalium *H. Kopp* 903.
- Kobaltsulfid, Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Körper CH_3O_5 und $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$ aus Kuhmilch *A. W. Blyth* 1216.
- n ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) aus Isobutylaldehyd, Darstell., Eig. *F. Urech* 1744.
- $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}$ aus Piperidin, Darst., Eig., Methylverb., Salze (Silber, Platindoppel) *A. W. Hofmann* 984.
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_6\text{S}$ aus Chloralhydrat und sulfocyan. Ammonium *M. Nencki* u. *F. Schaffer* 273.
- $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$ aus Chloraceton u. sulfocyan. Ammonium *Norton* und *Tscherniak* 1020.
- $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2$ aus *p*-Phenylendiamin, Bild., Eig. *A. Krause* 47.
- $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4$ aus Diazobenzol- und Blausäure, Darst., Eig. *S. Gabriel* 1637.
- $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ aus d. Farbstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ *N. Franchimont* u. *Sicherer* 14.
- $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4$ aus Diazotoluol und Blausäure *S. Gabriel* 1637.
- $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ aus *o*-Amidophenylurethan *C. Rudolph* 1296.
- *m*($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$) aus Bierhefe *P. Schützenberger* u. *A. Destrem* 843.

- Körper $C_{10}H_{12}O_3$ aus Cantharidin, Darst., Eig. *J. Piccard* 577.
- $C_{10}H_{13}N_3O_2$ aus Dinitrodiäthylhydrochinon, Darst., Eig. *R. Nietzki* 41.
- $C_{11}H_{16}O$ aus Anethol *Landolph* 286.
- $C_{12}H_{12}O_5$ aus Methyleugetinsäure. Bild., Eig. *Wassermann* 2082.
- $C_{12}H_{22}O_2$ aus Isobutylaldehyd, Bild., Eig., Oxyd. *F. Urech* 192.
- $C_{12}H_{18}N_2O_2$ aus Acetessigäther u. *o*-Toluyldiamin, Darst., Eig., Verh. beim Erwärmen *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 953.
- $C_{16}H_{11}NO_2$ aus Naphtochinon und Anilin, Darst., Eig., Einw. von Acetylchlorid *Th. Zincke* u. *Plimpton* 1644.
- $C_{18}H_{20}O_3$ aus Phenanthrenchinon, Darst., Eig., Zus., Acetylverb. *F. R. Japp* 1218. 1306.
- Kohle, Brennwerth *F. Fischer* 1694.
- Kohlehydrate, Wasserentziehung *Gautier* 2092. Einw. von chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206.
- Kohlenformation Schonens. feuerfeste Rohstoffe *W. Cronquist* 1726.
- Kohlenoxyd, Vork. *H. Precht* 557. Vork. in Eisen u. Stahl *F. C. G. Müller* 93. Verflüss. *Cailletet* u. *R. Pictet* 274. Nichtentstehen aus lebend. Pflanzen *F. Hoppe-Seyler* 702. Relat. Verwandtschaft des Sauerstoffs zu dems. u. Wasserstoff *A. Horstmann* 64. Oxyd. durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft *A. R. Leeds* 1836. Lösl. im Kupferchlorür *Hammerl* 2154. Wärmetönung bei der Verb. mit Brom, Chlor oder Schwefel *Berthelot* 838. Auffindung in der Luft *Hempel* 2098.
- Kohlenoxysulfid. Bildungswärme *Berthelot* 839.
- Kohlensäure, Vork. *H. Precht* 557. *R. Stintzing* 2167; im Seewasser *H. Tornöe* 2018. Absorption durch Blutbestandtheile *J. Setschenoff* 855. 1705. Red. *A. Wagner* 2256. Red. durch Phosphor bei gewöhnl. Temp. *A. R. Leeds* 1834. 2131. Verh. in Bezug auf Druck u. Temp. *Clausius* 2190. Best. *M. Kapusstin* 2376. Best. in der Luft *Reiset* 1712. Volum. Best. *A. Gawalowski* 2257. Ersatz durch organische Substanz bei Ernährung der Pflanzen *M. Schmöger* 753.
- Kohlensaure Salze, thermochem. Unters. *J. Thomson* 2031.
- Kohlenstoff, Atomrefraction *J. W. Brühl* 2143. Best. *A. Dupré* und *H. W. Hake* 299.
- Kohlenstofftetrachlorid, Siedep. im Gemenge mit Methylalkohol *T. E. Thorpe* 1218.
- Kohlenwasserstoff C_9H_{14} u. C_9H_{18} , gebildet bei Einw. von Aceton und Borfluorid. Eig., Zus. *F. Landolph* 1583.
- $C_{10}H_{16}$ aus Diamylen, nicht ident. mit Tereben *Tugolessoff* 1486.
- $C_{10}H_{16}$ s. a. Terpene.
- $C_{10}H_{20}$, Bild. *H. E. Armstrong* 1756. 1759.
- $C_{11}H_{16}$ aus Terpentinöl *K. Preis* u. *B. Raymann* 219.
- $C_{12}H_{18}$ aus Campher *Landolph* 286.
- $C_{13}H_{20}$ aus Ammoniakgummiharz *G. L. Ciamician* 1663.
- $C_{14}H_{22}$ aus Lactucon *N. Franchimont* u. *Wigman* 10.
- $C_{16}H_{14}$ aus Isatropasäure *R. Fittig* 1742.
- $C_{16}H_{16}$, Bild., Eig. *R. Fittig* u. *E. Erdmann* 1743.
- $C_{24}H_{32}$ aus Cholsäure *A. Destrem* 373.
- aus Betulin, Bild., Eig., Verh. zu Reag. *N. Franchimont* und *Wigman* 8.
- Kohlenwasserstoffe aus Eisen-Mangan-Legirungen durch Ueberl. v. Wasserstoff *Cloez* 282. 843.
- , erhalten b. Raffin. des Petroleums *L. Prunier* u. *R. David* 366.

- Kohlenwasserstoffe als Ozonüberträger *J. Schiel* 507; *G. Bellucci* 1699.
- Korianderöl, Zus. *W. A. Tilden* 848.
- Kresol, Bild. aus Toluol *Friedel* u. *Craft* 289.
- o*-Kresol, Einw. v. Phtalsäureanhydrid u. Zinntetrachlorid oder Schwefels. *G. Fraude* 237.
- Kresol (*o*- u. *p*-), Verh. im Thierkörper *E. Baumann* 2166.
- p*-Kresol, Bild. aus Tyrosin durch Fäulniss *Th. Weyl* 354. Bild. bei der Fäulniss *E. Baumann* u. *L. Brieger* 706. Verh. zu Bromwasser *E. Baumann* u. *L. Brieger* 804.
- Kresoldiazobenzol, Darst., Eig. *G. Mazzara* 2367.
- Kresole, Darst., Umw. in die Oxytoluylsäuren *C. Schall* 816.
- o*-Kresolphtalein, Darstell., Eig., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Brom, Salpeters., Zinkstaub, Const. *G. Fraude* 237.
- o*-Kresolphtalidein, Darst., Eig. *G. Fraude* 244.
- o*-Kresolphtalidin, Darst., Eig., Oxyd. *G. Fraude* 244.
- o*-Kresolphtalin, Darst., Eig., Einw. v. Brom, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure *G. Fraude* 243.
- Krystalle, Ueberwachungen *H. Kopp* 900.
- Krystallisation, hervorgerufen durch isomorphe Salze in übersättigten Lös. *J. M. Thomson* 499.
- Krystallmessungen *R. Panebianco* 1928.
- Kürbiskeinlinge, Eiweisszersetz. *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 2386.
- Kuhmilch, Zus. *A. W. Blyth* 1216.
- Kupfer, Best. *W. Ohl* 2255. Lösl. in Petroleum *Engler* 2186; allotropische Modification, Darst., Eig. *P. Schützenberger* 277. 1016. Trenn. von Eisen, Aluminium *A. Classen* 2097. Verh. zu Ammoniumsalsen *P. de Clermont* 2092. Einw. v. Phosphor *O. Emmerling* 152.
- Kupfer, arsensaures, Zus. *H. Salkowski* 1449.
- , chromsaures, Darst., Zus. *M. Rosenfeld* 957.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- , salpetrigsaures (basisches), Darst., Eig. *B. van der Meulen* 758.
- , schwefelsaures, Ueberwachung mit schwefelsaurem Mangan *H. Kopp* 903. Einw. von Hypobromit *Hartley* 846.
- Kupferacetchloressigäther, Darstell., Eig., Zus. *F. Allihn* 1298.
- Kupferalkoholat *R. Sängler* 1356.
- Kupferchlorür, Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1116. 1283. Reindarst., Verh. zu verd. Salpetersäure, zu Cellulose, zu chlorsaurem Kalium, zu chromsauren Salzen *M. Rosenfeld* 954. Absorption von Phosphorwasserstoff *Riban* 1208.
- Kupferkalium, schwefelsaures, Ueberwachung mit schwefelsaurem Zink- oder Magnesiumkalium *H. Kopp* 903.
- Kupferoxyd, Oxyd. Wirk. in wässriger Lös. *Cazeneuve* 2268. Red. durch Wasserstoff und Kohlenoxyd *C. R. A. Wright*, *A. P. Luff* u. *E. H. Rennis* 1218; durch Wasserstoff *W. Müller-Erzbach* 2130.
- Kupfersulfid, Einw. v. Selen *A. Potilützín* 697.
- Kupfervitriol, spec. Gew. *F. Rüdorff* 251.
- Kupferzinkpaar, Darst. *J. H. Gladstone* und *A. Tribe* 1473.
- Kyanäthin, Einw. von Schwefelsäure *E. von Meyer* 2013.
- Kynurensäure, Kalischmelze, Einw. von Salzsäure, Dest. über Zinkstaub *M. Kretschy* 1673.

L.

Lactin, Eig. *E. J. Mills* u. *J. Hagarth* 303.

- Lactochrom aus Kuhmilch, Quecksilbersalz *A. W. Blyth* 1216.
- Lactucon, Darst., Eig., Einw. von Essigsäureanhydrid, Phosphorpentasulfid *N. Franchimont* und *Wigman* 10.
- Lactylthioharnstoff, Bild. *B. Freytag* 2181.
- Lävulin, *B. Tollens* 2387. Bild., Eig. *E. Dieck* und *B. Tollens* 2173.
- Lävulinsäure, Reindarst., Oxyd. *B. Tollens* 334. Einw. von Jodwasserstoff *E. Kehler* 338.
- Lävulose, Einw. von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1721. 2018.
- Lakmi, Darst., Zus. *Balland* 2162.
- Lanthan, Vork. *Cossa* 362. Fluoreszenz der Salzlös. *Soret* 2078.
- Lanthanchlorid, Doppels. mit Zinnchlorid *P. T. Cleve* 837.
- Lapachosäure, Vork., Darst., Eig., Oxyd., Red., Acetylierung *E. Paternò* 2369.
- Laurinsäure, Darst., Eig., Umw. in Undecylsäure *F. Krafft* 1664. Nichtbild. aus Cholsäure *M. Kutscheroff* 2325.
- Laurit, künstl. Darst. *St. Claire Deville* u. *Delray* 2269.
- Lebensmittelverfälschung *Skalweit* 2189.
- Leber, Geh. an Alkohol *Béchamp* 2268.
- Leberferment, Einw. auf Stärke u. Glycogen *Musculus* und *v. Mering* 672. 700.
- Lecithin *A. Gamgee* u. *E. Blankenhorn* 1229. Vork. in der Bierhefe *F. Hoppe-Seyler* 702. 2251. Nachw. in der Bierhefe *O. Löw* 1703.
- Leim, Einw. von chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206. Einw. von Säuren *A. Girard* 2085.
- Lepidin, Einw. von Salpeters. *W. Königs* 448.
- Leuchtgas, Anal. *W. Hempel* 641. Reinig. *C. Liebermann* 1295.
- Leucin aus Lupinenkeimlingen und Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
- Kartoffeln *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1924. Einw. von Benzoylchlorid *A. Destrem* 290; von Benzoësäure *ders.* 373.
- p*-Leukalanilin, Vork. in d. Fuchsin-schmelze *C. Gräbe* u. *Diehl* 2241.
- Leukotil von Reichenstein, Anal. *R. Hare* 1895.
- Leukotoluylenblau, Darst., Eig. *O. N. Witt* 934. 1025.
- Lignit, Verh. zu Reag. *Fremy* 2077.
- Limonin, Darst., Eig. *E. Paternò* u. *A. Ogliastro* 685.
- Lithionglimmer, Anal. *Rammelsberg* 272.
- Lithium, Vork. im Seewasser *Dieulafait* 1211. Auffind. im Meerwasser *Marchand* 2078. Best. *Rammelsberg* 272. *A. Gawalowski* 2257.
- , chroms. u. doppelchroms. *L. Schulerud* 274.
- , pikrinsaures, Darst., Eig. *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1068.
- Lithiumchlorid, Einw. von Sauerstoff *A. Potilitzin* 2172; von Brom *ders.* 2369. Verb. mit Alkoholen *S. E. Simon* 2181.
- Lithobilinsäure, Vork., Darst., Big. *G. Roster* 1925. Kryst. Best. *G. Grattarola* 1926.
- Lithofellinsäure, Vork., Darst., Eig. *G. Roster* 1925. Kryst. Best. *G. Grattarola* 1926.
- Löslichkeit, App. zur Best. *H. Köhler* 1134.
- Lorbeeröl, Anw. zur Gew. v. Laurinsäure *F. Krafft* 1664.
- Luft, Verflüss. *Cailletet* u. *R. Pictet* 274; im Seewasser *H. Tornøe* 1472. 2018. Kohlensäuregehalt *Reiset* 1712. Geh. an Wasserstoffhyperoxyd *E. Schöne* 346. Best. der Kohlensäure *M. Kapusstin* 2376. Best. des Sauerstoffs *F. Fischer* 1696. Auffindung von Kohlenoxyd *Hempel* 2098. Nachw. von Grubengas in *ders. Mallard* u. *Le Chatellier* 1213.
- Luleå meteor *A. Nordenskiöld* 1724.

- Lupinenkeimlinge, Vork. von Amidosäuren *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1924.
- Lutidin, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360. Oxyd. *H. Weidel* 2012.
- M.**
- Magensaft, Zus. *Defresne* 2381.
- Magnesium, Lösl. in Petroleum *Engler* 2186. Wirkung beim Zusetzen zu Kobalt, Nickel u. Stahl *T. Fleitmann* 454. Maassanal. Best. *H. Precht* 2098. Einw. v. Phosphor *O. Emmertling* 152. Trenn. von den Alkalien *A. Classen* 2097.
- , jodsaures, spec. Gew., Wassergehalt *E. P. Bishop* 1398.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- , schwefelsaures, Doppelsalze mit schwefelsaurem Eisen, Kupfer und Zink; thermale Dissociation ders. *J. B. Hannay* 851.
- Magnesiumacetchloressigäther, Darst., Eig. *F. Allihn* 1300.
- Magnesiumchlorid, Verb. mit Alkoholen *S. E. Simon* 2181.
- Magnesiumkalium, schwefelsaures, Ueberwachung über schwefelsaures Kobalt-, Nickel- oder Kupferkalium *H. Kopp* 903.
- Magnesiumplatinchlorid, Eig. *H. Precht* 2255.
- Malachitgrün, Darst., Zus., Identität mit Bittermandelölgrün *E. u. O. Fischer* 791. *O. Döbner* 1010.
- Maleinsäure, Bild., Eig., Salze (Ammonium, Barium, Calcium) *S. Tannatar* 1563. Reindarst., Eig., Verh. zu Salzsäure *R. Anschütz* 2280. Const. *F. Barisch* 2020.
- Maleinsäureäther, Darst., Eig. *J. Ossipoff* 2095.
- Maleinsäurediäthyl- u. -dimethyläther, Darst., Eig., Einw. von Jod *R. Anschütz* 2283.
- Malonsäure. Bild. *H. B. Hill* 658. Darst. *M. Conrad* 749. 1236. *Grimaux* u. *Tscherniak* 2082. Darst., Elektrolyse Kaliumsalz *H. v. Miller* 1470. Einw. v. Harnstoff u. Phosphoroxchlorid *E. Grimaux* 370. 378; v. Phosphorpentachlorid *E. Mulder* 467.
- Malonsäureanhydrid, Versuch z. Darst. *E. Mulder* 465.
- Malonsäureäthyläther, Darstell., Umw. in Natriummalonsäureäthyläther *M. Conrad* 749. Umw. in Isobernsteinsäure *H. Züblin* 1112.
- Malonylharnstoff, Bild. *E. Grimaux* 370. 378.
- Maltodextrin, Darst., Eig., Acetylierung *A. Herzfeld* 2120.
- Maltose, Bild. *H. T. Brown* u. *J. Heron* 1477. Bild., Eig. *Musculus* u. *Gruber* 288. ders. u. v. *Mering* 672. 700. Darst., Acetylierung *A. Herzfeld* 2120.
- Malzauszug, Wirk. *H. T. Brown* u. *J. Heron* 1477.
- Mandelsäure, Dichte *H. Schröder* 1612.
- Mangan, Vork. *A. Sjögren* 1723. Darst. *Moissan* 667. Nachw. *Böttger* 2187. Best. *C. Rössler* 925. Niederschlagen aus Lösungen *J. Pattinson* 1025. Scheid. und Best. *J. Volhard* 2175. Trennung von Eisen *Kessler* 128. *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 1487. 1528. 2090, von Eisenoxyd und Thonerde, von Zink *A. Classen* 1015. 2097.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- , schwefelsaures, Ueberwachung über schwefelsaures Kupfer *H. Kopp* 903. Einw. v. Ammoniumsulfid u. salpetrigs. Kalium *W. Demel* 402.
- Manganalkoholat *R. Sängner* 1356.
- Manganamalgam, Darst. *Moissan* 667.
- Mangandioxyd, Regener. *J. Post* 1454. 1537.
- Manganeisenlegierungen, Einw. v. sied. Wasser *Cloez* 282.

- Manganhyperoxyd, Eig. *J. Volhard* 2187. Einw. v. Salzsäure *S. W. Pickering* 1216.
- Manganite von Barium, Blei, Calcium Strontium, Darst. *Rissler* 361.
- Manganoxyd, freiwillige Oxyd. *J. Post.* 1537.
- Mangansulfid, Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Mangantetrachlorid *S. W. Pickering* 1216.
- Mannit, Vork., Darst. *W. Thörner* 1635. Bild. *Dragendorff* 2015. Dichte *H. Schröder* 562. Oxyd. *H. Brunner* u. *Hochreutiner* 549. Acetylierung *A. P. N. Franchimont* 2059. Einw. von Phosphorpentachlorid *C. J. Bell* 1273, von Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1720. 2017.
- Mannitotetrachlorhexin, Bildung, Eig., Zus., Red. *C. J. Bell* 1273.
- Margarinsäure, Darst. *F. Krafft* 1668.
- Marienbad, Anal. des Ferdinandsbrunnens *W. F. Gintl* 2181.
- Masse für Abgüsse von Kunstwerken (Preisaufl. d. preuss. Cult.- u. Hand.-Min.) 311.
- Materie, Unzerstörbarkeit bei chem. Metamorphosen *C. von Than* 1413.
- Mauvanilin, Bild. *C. Girard* und *Caventou* 290.
- Mearstrand, Unters. des Badschlammes *N. P. Hamberg* 1724.
- Meerzwiebel, Bestandth. *O. Schmiedeberry* 704. Geh. an Scillain *E. v. Jarmerstedt* 2165.
- Mehl, Nachweis von Mutterkorn *J. Petri* 1134.
- Melasseschlempe, Dest. *C. Vincent* 2161.
- Melissinsäure, Eig. *Schalfeef* 696.
- Mendelejeff's Gesetz, Bezieh. der magnet. Eig. der Elemente zu dems. *T. Carnelley* 1958.
- Menschenhaare, Einw. v. Bariumhydrat *P. Schützenberger* 293.
- Menthol, Const., Oxyd. *M. Ballo* 1597.
- Mesitylen, Bild. *E. Ador* u. *A. Rilliet* 329. Bild. aus Terpentinöl *K. Preis* und *B. Raymann* 219. Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142.
- Mesitylensulfaminsäure, (*o*- u. *p*-) Darst., Eig., Kali- u. Natronschmelze, Einw. von Salzs., Salze (Barium, Kupfer) *O. Jacobsen* 604.
- Mesitylensulfosaures Kalium, Verh. geg. schmelz. Kali *O. Jacobsen* 664.
- Mesoxalsäure, Zers. durch Schwefelwasserstoff *C. Böttinger* 1956.
- Metallfragmente aus peruvian. Gräbern, Anal. *Terreil* 673.
- Metallgifte, Nachw. *M. Dunin* 2014.
- Metallhydroxyde, Verh. zu Ammoniak *A. Guyard* 2091.
- Metalloxyde, Red. durch Wasserstoff *W. Müller-Erzbach* 2130.
- Metallsulfide, Einw. von Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Metastyrol, Rotationsvermög. *Berthelot* 286.
- Metaverbindungen s. *m*-Verb.
- Metaxit von Reichenstein *R. Hare* 1895.
- Meteore in Schweden *A. Norden-skiöld* 1724.
- Meteorit, *Zsadányer*, Anal. *Pillitz* 128.
- Meteorsteine von Ställdalen, Anal. *G. Lindström* 1724.
- Methacrylsäure, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2141. Polymer. *R. Fittig* u. *F. Engelhorn* 1739.
- Methan, Vork. *H. Precht* 557. Verflüss. *Cailltet* und *R. Pictet* 274. Nachw. in der Luft *Mallard* u. *Le Chatellier* 1213; gasanalyt. Best. *J. W. Thomas* 498. *W. Hempel* 640. 1006.
- Methenyltridimethylanilin *Han-hart* 680.
- β -Methoxyglutarsäure, Bild., Eig., Bariumsalz *Rjabinin* 2374.
- Methoxyisophtalsäure (α -, β -), 163*

- Darst., Eig., Entmethylierung *C. Schall* 816.
- Methoxy-*o*-phtalsäure, Darstell., Eig., Entmethylierung *C. Schall* 816.
- Methoxyterephthalsäure, Darstell., Eig., Entmethylierung *C. Schall* 816.
- Methylacetessigäther, Einw. von Blausäure u. Salzsäure *H. König* 768.
- Methylal, Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* 1689.
- Methylalizarin, Darst., Eig., Const. *G. Fraude* 241.
- Methylalkohol, Reindarst. *Bardy* u. *Bordet* 668. Siedep. im Gemenge mit Kohlenstofftetrachlorid *T. E. Thorpe* 1218. Best. im Methylen des Handels *Bardy* und *L. Bordet* 669. Verb. mit Lithium- u. Magnesiumchlorid *S. E. Simon* 2181. Einw. von Chloroform und Natrium *A. Deutsch* 117; von Zinkchlorid *Le Bel* u. *Greene* 372; von Chlorsulfosäure *P. Claesson* 1204.
- Methylallyl, Darst. *Grosheintz* 282.
- Methylamido-*a*-buttersäure, Darstell., Eig. *Duvillier* 1020.
- Methylamidoisovaleriansäure, Darst., Eig. *Duvillier* 1021.
- Methylamin, Vork. im Rohtrimethylamin, Darst. *E. Duvillier* und *A. Buisine* 377. 2090. Einw. v. Chlorkohlenoxyd, von Methylphenylharnstoffchlorid *W. Michler* u. *R. Zimmermann* 1165.
- Methylbenzoyl, Darst. *Friedel* und *Balsohn* 2150.
- Methylbutylketon, Darst., Einw. v. Natrium *J. Le Bel* 2163.
- Methylcamphothymol, Oxyd. *Paternò* und *Canzoneri* 2368.
- Methylchinhydron, Bild., Eig., Red., Formel *H. Wichelhaus* 1501. Formel *O. Hesse* 2189.
- Methylchlorid, Gew. aus Vinasse *C. Vincent* 392. Dichte u. Ausdehnungscoëff. *Vincent* u. *Delachanal* 381.
- Methylerotonsäure, Darst., Eig., Einw. v. Brom, Jodwasserstoff, Red. *E. Schmidt* 252.
- Methylecyanid, Vork. im Rohbenzol *Vincent* u. *Delachanal* 290.
- Methyldiacetonamin, Darst., Eig., Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels., Platindoppel) *T. Götschmann* 2100.
- Methyldiallylcarbinol, Darst., Eig. *Rjabinin* 2374.
- Methyldiphenylamin, Einw. von Benzolsulfochlorid *H. Hassencamp* 1276; von Dimethylanilin *P. Greiff* 1610.
- Methylen, Best. d. Methylalkohols in dems. *Bardy* u. *L. Bordet* 669.
- p*-Methylen didimethylanilin, Bildung, Eig. *Hanhart* 680.
- Methylenjodid, Einw. auf Dimethylanilin *O. Döbner* 810.
- Methyleugenol, Einw. von Brom *Wassermann* 2081.
- Methyleugetinsäure, Darst., Eig., Oxyd. *Wassermann* 2082.
- Methylgrün, Const., Red. *E. u. O. Fischer* 2344.
- Methylguanidin *Tatarinoff* 1985.
- Methylhomo-*p*-oxybenzoësäure, (*o*-, *m*-), Darst., Eig., Oxyd., Methyläther *C. Schall* 816.
- Methylhomosalicylsäure (*o*-, *m*-, *p*-), Darst., Eig., Oxyd., Methyläther *C. Schall* 816.
- Methylhydrochinon, Schmelzpunkt, Einw. auf Chinon *H. Wichelhaus* 1502. *R. Nietzsche* 1979.
- Methylisothiacetanilid, Darst.; Eig., Einw. von Säuren *O. Wallach* und *H. Bleibtreu* 1061.
- Methyloxyanthrachinon, Darst., Eig., Einw. v. Kali, Const. *G. Fraude* 241.
- Methyloxybuttersäuremethyl- u. äthyläther, Darst., Eig. *Duvillier* 1209.
- Methyloxybutyramid, Darst., Eig. *Duvillier* 1210.

- β -Methoxyglutarsäure, Darst., Eig., Salze *W. Sorokin* 2374.
- Methylphenylharnstoffchlorid, Darst., Eig., Einw. von Ammoniak, von Methylanilin *W. Michler* und *R. Zimmermann* 1165. Kryst. Best. *Fock* 1165.
- β -Methylpropyläthylenmilchsäure, Bild., Eig., Salze *Semljaniziv* 2375.
- Methylpropylcarbinol s. Amylalkohol.
- Methylpropylketon, Einw. von Salpeters. *G. Chancel* 287.
- Methylpyridindicarbonsäure, Bild., Eig., trockne Dest., Salze (Calcium, Silber) *A. Wischnegradsky* 1506.
- Methylpyrogallussäure, Darst., Eig., Zus. *A. W. Hofmann* 1371.
- Methylpyrogallussäuredimethyläther, Darst., Eig., Zus., Dampf., Einw. von Brom, v. Benzoylchlorid, v. Salzsäure, Oxyd. *A. W. Hofmann* 1374.
- Methylsalpetrigsäure, Darst., *G. Chancel* 287.
- Methylschwefelsäure, Bild., Eig., Verh. beim Erwärmen *P. Claësson* 1204.
- Methylstickstoffchlorid, s. Dichlormethylamin.
- Methylsulfo-saures Natrium, physiolog. Eig. *Rabuteau* 672.
- Methylthymol, Oxyd. *Paternò* u. *Canzoneri* 2368.
- Methylumbelliferon, Bild., Eig. Einw. von Alkalien *F. Tiemann* u. *C. L. Reimer* 996.
- Methyluramin *Tatarinoff* 1985.
- Methylviolett, neue Bildungsweise *H. Hassencamp* 1275. Bild., Const. Red. *E. u. O. Fischer* 799. 2344.
- Mikrococcus ureae *P. Miquel* 2090.
- Mikrorheometer *J. B. Hannay* 386.
- Mikrorheosis *J. B. Hannay* 386.
- Mikroskop, Vorrichtung zum Absuchen von Präparaten *Skalweit* 2186.
- Milch, chem. Zus. *L. Schischkoff* 1490. Geh. an Alkohol *Béchamp* 2268. Gärung *Richet* 1213. Prüf. *B. Ohm* 2100.
- Milchfett, Best. *Soxhlet* 1354.
- Milchsäure, Bild. *M. Schmöger* 1013. Gärung *Boutroux* 293.
- Milchsäureaether, Siedep. versch. *L. Schreiner* 179.
- Milchsaures Calcium, Verh. beim Erhitzen *F. Hoppe-Seyler* 2251. Gärung durch Spaltpilze *A. Fitz* 479.
- Milchwirtschaftliches *G. Musso*, *A. Menozzi* u. *A. Bignamini* 1928.
- Milchzucker, Synth. *E. Demole* 1935. Dichte *H. Schröder* 562. Acetylierung *A. Herzfeld* 2127. Einw. von Chorschwefelsäure *P. Claësson* 1721. 2018.
- Milchzuckernatrium, Darst., Eig. *M. Hönig* u. *M. Rosenfeld* 45.
- Millon'sche Base, Zus., Eig., Salze, Einw. organ. Haloidverb. *H. Gerresheim* 665.
- Mineralwasser, Analysen: Eisenwasser von Carlstad *A. Almén* 1724. Ferdinandsbrunnen von Marienbad *W. F. Gintl* 2181. Flinsberger Oberbrunnen *T. Poleck* 1902. Wasser von Rohat *Carnot* 2150; v. Rohat, St. Nectaire u. Chatel Guyon *E. Willm* 380. Quelle zu Rosheim *F. B. Power* 1204.
- Mitglieder, Liste der in d. Reihe der ordentlichen übergetretenen 2410.
- Molekulare Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten *W. Alexejeff* 2172.
- Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2135. 2183.
- Molken, neuer Eiweissstoff in dens. *L. Schischkoff* 1492.
- Molybdänsäureanhydrid, Einw. v. Phosphorpentachlorid *A. Piutti* 1926.
- Monoverbindungen s. d. Verb. selbst.
- Morphin, Absorpt.-Spectr. *A. Meyer* 271.

- Mosandrit, Krystallsystem *W. C. Brögger* 1731.
- Most, Gypsen dess. *E. Pollacci* 386.
- Mucobromsäure, Bild. aus Dibrombrenzschleimsäure *P. Tönnies* 1202.
- Mucochlorsäure, Darst., Eig., Einw. v. Alkalien *W. Z. Bennet* u. *H. B. Hill* 655.
- Murexid, Synth. *E. Grimaux* 370.
- Murexoin *E. Mulder* 468.
- Muscatbutter, Anw. zur Gew. von Myristinsäure *F. Krafft* 1668.
- Muskel, Zus. *B. Demant* 2166. 2251. Geh. an Kohlensäure *R. Stintzing* 2167. Geh. an Alkohol *Béchamp* 2268.
- Muskelfleisch, Fäulniss *E. Salkowski* 701.
- Mutterkorn, Alkaloid dess. *Tanret* 291. Nachweis im Mehl *J. Petri* 1134.
- Mykoprotein, Darst., Eig., Zus. *M. Nencki* u. *F. Schaffer* 2386.
- Myristinsäure, Darst., Eig., Bariumsalz *F. Krafft* 1669. Nichtbild. aus Cholsäure *M. Kutscheroff* 2325.
- N.
- Naphtalin, Dichte *H. Schröder* 1613. Const. *Reverdin* u. *Nölting* 2188. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976. Umw. in Carminapht *A. Guyard* 382, in Dinaphtyl *W. Smith* 674. Einw. v. Antimon- u. Wismuthtrichlorid und Zinntetrachlorid *ders.* 675. 720. 852. 1420. *B. Aronheim* 1160; von Chlor *O. Widmann* 1714, von Brombenzol in der Hitze *W. Smith* 1396. 2049, von Phtalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid *Ador* u. *Crafts* 2087.
- Naphtalinsulfochlorid (α - u. β -), Einw. v. Chlor *O. Widmann* 959. 2228, von Dimethylanilin *W. Michler* u. *F. Salathé* 1789.
- Naphtochinon, neue Darst.-Weise, Einw. von Dimethylanilin *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 2305. Einw. von Ammoniak, von Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin, Aethyl-, Methylamin, Diphenylamin *Th. Zincke* u. *Plimpton* 1644.
- Naphtol aus Santonig- u. Isosantonigsäure, Bild., Eig., Zus., Acet-, Aethyl- u. Methylverb. *S. Cannizzaro* u. *G. Carneletti* 1574.
- β -Naphtol, Einw. v. Brom *A. J. Smith* 680.
- Naphtol (α - u. β -), Dichte *H. Schröder* 1613. Einw. v. Nitrosodimethylanilin *R. Meldola* 2065.
- Naphtonitril, Chlorirung *F. Moe* 678.
- Naphtoyl-*o*-benzoësäure, Bild. *Ador* u. *Crafts* 2087.
- Naphtylamin, Oxyd. *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 2305. Einw. v. Diazobenzol, -toluol u. -phenol *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 228; von Harnstoff *S. Pagliani* 385; von Diazobenzolsulfosäure, Reag. auf Salpétrigs. *P. Griess* 426.
- Naphtyldimethylamidophenylsulfon (α - u. β -), Darstell., Eig., Red., Einw. von Salzsäure, Salpetersäure *W. Michler* u. *F. Salathé* 1789.
- Naphtylharnstoff, Darst., Eig. *S. Pagliani* 385.
- Naphtyloxystibin, Darst. *W. Smith* 675. 720. 852.
- Naphtylphosphinsäure, Dichte *H. Schröder* 564.
- Naphtylphosphorigsäure, Dichte *H. Schröder* 564.
- Nascirender Zustand *J. H. Gladstone* u. *A. Tribe* 389.
- Natracetessigäther, Verh. zu Chlordinitrobenzol *Mainzer* 1925.
- Natrium, Spectr. des Dampfes *J. N. Lockyer* 1220. Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Löslichkeit in Petroleum *Engler* 2186. Einw. auf Natriumhydrat *N. Bekehoff* 856.
- , chloresäures, Ueberwachsung über

- Natriumchlorid, chlorsaurem Silber *H. Kopp* 917.
- Natrium, phosphorsaures, Diffusion *F. Hinteregger* 1625.
- , salpetersaures, Ueberwachung über Kalkspath *H. Kopp* 915.
- , schwefelsaures, Wärmeentwicklung beim Zusammenbringen mit Wasser *L. C. de Coppet* 248.
- , schwefligsaures, Best. im Gemenge mit unterschwefligsaurem. *J. Grossmann* 129.
- , unterschwefligsaures, Best. im Gemenge mit schwefligem. *J. Grossmann* 129. Einw. von Jod u. Salpetersäure *J. Volhard* 2186.
- Natriumamalgame, therm. Unters. *Berthelot* 2078.
- Natriumbromid, Einw. v. Chlor, v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695. 697.
- Natriumchlorid, Ueberwachung mit chlorsaurem Natrium *H. Kopp* 917. Einw. von Brom *Potilitzin* 2369.
- Natriumhydrat, Verschiedenheit in d. Wirkung v. Kaliumhydroxyd. *L. Barth* u. *J. Schreder* 417. 503.
- Natriummalonsäureäthyläther, Darst., Einw. v. Aethyljodid, v. Benzylchlorür, v. Chlorkohlensäureäther *M. Conrad* 749. Einw. von Chloroessigäther *C. Full* 752.
- Natriumoxyd, Hydratationswärme, Verh. zu Wasserstoff *N. Beketoff* 856.
- Natriumplatinchlorid, Eig. *H. Precht* 2255.
- Natriumsulfid, therm. Unters. *Sabatier* 2161. Verb. mit Schwefelwasserstoff, therm. Unters. *ders.* 2088.
- Natriumsulfide, Darst., Eig. *H. Böttger* 1469.
- Naturforscherversammlung in Baden-Baden *A. Bernthsen* 2182.
- St. Nectaire, Quellenanal. *E. Willm* 380.
- Nekrolog auf H. Buff *A. W. Hofmann* 1; auf H. B. Fudakowski *J. G. Boguski* 1038; auf H. Geissler *A. W. Hofmann* 147; auf E. Gorup von Besanez *A. Hilger* 1029; auf K. F. Mohr *C. Liebermann* 1932; auf C. T. L. Neubauer *C. Liebermann* 1931; auf F. L. Sonnenschein *A. W. Hofmann* 401; auf W. G. Valentin *ders.* 1041.
- Nickel, Reindarst. *Delffs* 2182. Herst. v. walzbar. u. Verw. *T. Fleitmann* 454. Best. *A. Classen* 1015. *W. Ohl* 2255. Best., Trenn. vom Kobalt *E. Donath* 1868. Nachw. neben Kobalt und Eisen *H. W. Vogel* 2313. Trenn. von Eisen *C. Zimmermann* 2254; von Eisen u. Aluminium *A. Classen* 2097.
- , schwefelsaures, Ueberwachung mit selensaurem Zink *H. Kopp* 903. Einw. v. Ammoniumsulfid und salpetersaurem Kalium *W. Demel* 462.
- , unterphosphorigsaures, spec. Gew. *G. C. Nye* 1398.
- Nickelacetchloressigäther, Darst., Eig. *F. Allihn* 1300.
- Nickelamalgam, Darst. *Moissan* 667.
- Nickelchlorüranilin (toluidin), Darst., Eig. *E. Lippmann* und *G. Vortmann* 79.
- Nickelhyperoxyd, Einw. auf Chlorkalk *A. W. Hofmann* 1119.
- Nickelkalium, schwefelsaures, Ueberwachung mit schwefelsaurem Zink oder Magnesiumkalium *H. Kopp* 903.
- Nickelmagnesium, schwefelsaures, Ueberwachung mit schwefelsaurem Zink *H. Kopp* 903.
- Nickelsulfid, Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Nicotin, Const. *G. Andreoni* 1698. Einw. von Schwefel *Cahours* u. *Etard* 1712.
- Nicotinsäure, Darst., Eig., Zus. trockne Dest., Einw. v. Aetzkali, von Wasserstoff, Salze, (Calcium, salzs., Platindoppel) *H. Weidel* 2004. Kryst. Best. *ders.* u. ihrer Salzsäureverb. *Ditscheiner* 2005.

- Niederschläge, quant. Best. ohne Filtriren u. s. w. *R. Popper* 128.
- Nierenaffectionen, Einfluss auf die Hippursäurebild. *Stockvis* u. *Jaarsveed* 2164.
- Nitranilin, Wärmetön. b. Verb. mit Salzs. *W. Luginin* 696.
- o*-Nitranilin, Einw. von Chlorkohlensäureäther *C. Rudolph* 1295.
- Nitranilin (*m*- u. *p*-), Dichte *H. Schröder* 563.
- Nitrile, Vork. bei d. trockn. Dest. d. Rübenmelasse *C. Vincent* 673.
- Nitroäthan, Einw. auf Diazobenzolsulfosäure *C. Kappeler* 2285.
- Nitro-*p*-äthylbenzoësäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Calcium, Natrium, Strontium) *H. Aschenbrandt* 1303.
- Nitroalizarin, Absorptions-Spectr. *Rosenstiehl* 2080.
- Nitroalizarin (α - u. β -), Darst., Eig., Red., Einw. v. Essigsäureanhydrid, Salze (Kalium, Natrium) *E. Schunck* u. *H. Römer* 583. 1008.
- α -Nitroamidosalicylsäure, Bild., *H. Hübner* u. *S. M. Babcock* 1345.
- m*-Nitroanisol, Darst., Eig., Verh. geg. Ammoniak *H. Salkowski* 155.
- Nitroanthrachinon, Darst. *H. R. von Perger* u. *E. Dittrich* 1570.
- m*-Nitrobenzaldehyd, Einw. auf Dimethylanilin *E. u. O. Fischer* 802.
- Nitrobenzoësäure, Wärmetön. bei Salzbild. *W. Luginin* 696.
- Nitrobenzoësäure (*o*- u. *m*-), Dichte *H. Schröder* 1612.
- p*-Nitrobenzoësäure, Einw. v. Anilin *W. Weith* 103.
- Nitrobenzoësäuren Fittica's, Kryst. Best. *C. Bodewig* 1983.
- Nitrobenzol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142.
- Nitrobenzolsulfosäure (*o*-, *m*-), Bild., Chlorid, Amid *W. Michler* u. *G. Blattner* 1167.
- Nitrobenzolsulfosäuren, Bild. *J. Post* 1461. *W. Michler* u. *K. Meyer* 1792.
- o*-Nitrobenzoylchlorid, Darst., Eig. Umw. in Isatin *L. Claisen* u. *J. Shadwell* 350.
- m*-Nitrobenzoylchlorid, Darstell., Eig. *Richardson* 351. Darst., Eig., Umw. in Cyanid *L. Claisen* u. *C. M. Thompson* 1943.
- p*-Nitrobenzoylchlorid, Einw. auf Dimethylanilin *E. u. O. Fischer* 800.
- Nitrobenzoylglyoxylsäure (*o*- u. *m*-) Reaction mit Benzol u. Schwefelsäure *L. Claisen* 1505.
- Nitrobittermandelölgrün (*p*- u. *m*-), Darst., Eig., Red., Verh. gegen Säuren, pikrinsaures Salz *E. u. O. Fischer* 800. 2344.
- Nitrochinolin, Darst., Eig., Red. *W. Königs* 448.
- p*-Nitrochlorbenzol, Einw. v. Alkohol u. Aetzkali *C. Willgerodt* 767.
- Nitrocholesterylchlorid, Darstell., Eig. *K. Preis* u. *B. Raymann* 224.
- Nitrocuminol, Darst., Eig., Oxyd *E. Lippmann* und *W. Strecker* 76. Kryst. Best. *Ditscheiner* 77.
- Nitrocuminsäure, Darst., Eig., Red., Salze (Blei, Silber) *E. Lippmann* u. *W. Strecker* 76. Kryst. Best. *Ditscheiner* 78.
- Nitrodesoxybenzoin, Eig., Oxyd *P. Golubeff* 693.
- Nitrodiäthylhydrochinon, Darst., Eig., Einw. von Zinnstaub und Kalilauge *R. Nietzki* 38.
- p*-Nitrodimethylanilin, Bild., Eig., Red. *C. Wurster* 528; *ders.* u. *A. Scheibe* 1816.
- Nitrodimethyl-*p*-phenylendiaminoxaminsäureäther, Bild., Eig., Red., salzsaures Salz *C. Wurster* u. *R. Sendtner* 1804.
- Nitrodimethyl-*m*-toluidin, Darstell., Eig., Zus. *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1800.
- Nitroglycerin, Bild. aus Glycid *Hanriot* 844. Darst., Thermochem. Unters. *Boutmy* 2263.
- Nitrogruppe, Red. u. Best. *Roussin*

2149. Einfluss auf eine in das Benzolmolekül eintretende Sulfogruppe *J. Post* 1460.
- Nitrohydrocellulose, Darst., Eig., *A. Girard* 2158.
- Nitrohydrozimmtsäure, Red. *A. Baeyer* 460.
- p*-Nitrohydrozimmtsäure, Einw. von Salpeters. *S. Gabriel* und *J. Zimmermann* 600.
- Nitroindigo, Darst., Eig., Zus., Red. *A. Baeyer* 1316.
- Nitroisatin, Darst., Eig., Zus., Red. *A. Baeyer* 1312. Umw. in Nitroindigo *ders.* 1316.
- Nitrolepidin, Bild., Red. *W. Königs* 448.
- Nitromannit, Darst., Explodirbarkeit *N. Sokoloff* 688. 698.
- Nitromethan, Einw. auf Diazobenzolsulfosäure *C. Kappeler* 2286.
- Nitromilchsäure, freiwillige Oxyd. *L. Henry* 1837.
- Nitronaphtalin, Dichte *H. Schröder* 1613. Oxyd. *F. Beilstein* und *A. Kurbatoff* 688.
- Nitronaphtalinsulfosäure, Bild. *W. Michler* u. *F. Salathé* 1790.
- δ -Nitronaphtalinsulfosäure, Bild., Eig., Salze *O. Widman* 1714.
- Nitronaphtoësäuren (α - u. β - 1 u. 2) Darst., Eig., Calciumsalze, Aethyläther *A. G. Ekstrand* 1393.
- Nitrooctan, Darst., Eig., Einw. von Kali- u. Natronlauge, Red. *E. Eichler* 1883.
- Nitrooxindol, Darst., Eig. *A. Baeyer* 1313.
- m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure, Bild., Eig., Bariumsalz *M. Gruber* 514.
- Nitrooxymethyltoluylsäure, Bild. *Paternò* u. *Canzoneri* 2368.
- Nitrooxyphenylelessigsäure, (o - u. p -), Darst., Eig., Red., Salze (Barium, Eisen, Kupfer, Natrium, Silber, Zinn) *P. Fritzsche* 2178.
- Nitrophenanthren (α -, β -, γ -) Darst., Eig., Red., Oxyd. *G. A. Schmidt* 1153.
- Nitrophenanthrenchinon (α -, β -, γ -) Darst., Eig. *H. Weidel* u. *M. v. Schmidt* 1146.
- Nitrophenol, (o - u. p -) Dichte *H. Schröder* 563. Darst., Eig., Red. *Fittica* 2183.
- Nitrophenole, Wärmetönung bei Verbind. mit Natron *W. Luginin* 696.
- p*-Nitrophenylelessigsäure, Reindarst., Eig., Oxyd. Red., Salze (Alkali, Barium, Silber, Zink), Aethyl- u. Methyläther *T. Maxwell* 1764.
- o -Nitrophenylglyoxylsäure, Darstell., Eig. *J. Shadwell* 1945.
- m*-Nitrophenylglyoxylsäure, Darstell., Eig., Red., Salze (Barium, Kalium, Silber) Aethyläther *L. Claisen* u. *C. M. Thompson* 1942.
- o -Nitrophenylurethan, Darstell., Eig., Red. *C. Rudolph* 1295.
- Nitroptalsäure (Schmp. 212^o), Bild., Einw. v. Brom- oder Jodwasserstoff *F. Beilstein* u. *A. Kurbatoff* 688.
- Nitropropan, Darstell., *G. Chancel* 287.
- β -Nitropropionsäure, Darst., Eig., Red., Aethyläther *J. Lewkowitsch* 2020.
- Nitroprussidwasserstoffsäure, Einw. auf Diazobenzol *P. Griess* 2119.
- Nitropyromekonsäure, Darstell., Eig., Red., Salze (Barium, Calcium, Natrium, Silber) *H. Ost* 273. 1136.
- Nitrosalicylsäuren *H. Hübner* 663; *ders.*, *S. M. Babcock* u. *H. Schammann* 1345. Bild., Eig. *H. Schiff* u. *F. Masino* 1701. 2174.
- Nitrosamin aus Phenylamidoazobenzol, Darst., Eig. *O. N. Witt* 258.
- Nitrosoäthylmethylketon, Oxyd., Red., Einw. von Wasser *H. Gutknecht* 2290.

- Nitrosobenzol, Bild. *B. Aronheim* 509.
- Nitrosobrommethylamin. Darst., Eig., Red. *C. Wurster* u. *A. Scheibe* 1816.
- Nitrosodibutylin, Darst., Eig., Umw. in Diisobutylamin *A. Ladenburg* 948.
- Nitrosodimethylanilin, Darstell., Red., Oxyd. *C. Wurster* 522. Darst., Eig., Salze (ferro- u. ferricyanwasserstoffsäures) *L. Wurster* u. *L. Roser* 1822. Kryst. Best. *Haushofer* 1823. Einw. auf α - und β -Naphthol und Resorcin *R. Meldola* 2065.
- , salzsaures, Einw. auf *m*-Toluylendiamin *O. N. Witt* 931. 1025.
- Nitrosodimethyl-*m*-toluidin, Darstell., Eig., Zus., Oxyd., Red., Einw., von Anilin, von Toluidin, Umw. in Nitrosokresol, salzsaures Salz *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1797. Salze (ferro- u. ferricyanwasserstoffsäures) *C. Wurster* u. *L. Roser* 1825.
- Nitrosodipyromekonsäure, Darstell., Eig., Zers. *H. Ost* 1136.
- Nitrosoguanidin, Darst., Eig., Red. *Jousselin* 1707.
- Nitrosokresol, Darst., Eig., Zus., Acetylierung, Oxyd. *C. Wurster* und *C. Riedel* 1799.
- Nitrosotrimethyl-*p*-phenylendiamin, Darstell., Eig., Zus., Red. *C. Wurster* u. *E. Schobig* 1811.
- Nitrosoresorcinmonoäthyläther, Darst., Eig., Red., Einw. v. Salpeters. *B. Aronheim* 30.
- Nitrososchwefeleisenverbindungen, Verh. zu Nitroprussiden *J. O. Rosenberg* 1715.
- Nitrososulphydantoin, Darst., Eig., Verh. zu Alkalien, Barium-, Eisen-, Silberverbindung *R. Maly* 967.
- Nitrosothymol aus Cumocymol *E. Paternò* und *P. Spica* 384.
- aus Campher, Bild., Eig., Oxyd., Red. *E. Paternò* und *F. Canzoneri* 383.
- Nitrosotrimethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig., Oxyd. *C. Wurster* und *E. Schobig* 1809.
- Nitrosotrinitrotrimethyl-*m*-phenylendiamin, Bild., Eig., Zus. *C. Wurster* und *H. F. Morley* 1814.
- Nitrosylbromid, Bild. *Girard* und *Pabst* 365.
- Nitrosylchlorid, Bild. *Girard* und *Pabst* 365. Einw. auf Amylen und Anethol *P. Tönnies* 169.
- Nitrosylschwefelsäure, Bild., Eig., Verh. zu Schwefelsäure *G. Lunge* 1058. Reaktionsfähigkeit *Girard* u. *Pabst* 365.
- Nitrosylsilber, Darst. *W. Zorn* 1509.
- m*-Nitrotoluol, Vork. im techn. Nitrotoluol *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 443.
- Nitrotribrombenzol, Darst., Nitrierung *C. Wurster* und *A. Beran* 1821.
- Nitrotrimethyl-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Platindoppelsalz *C. Wurster* und *E. Schobig* 1811.
- m*-Nitrozimmtsäure, Red. *G. Mazzara* 2367.
- Norwegium, Vork., Darst., Eig. *T. Dahl* 1731.
- Nuclein, Vork. in der Bierhefe *F. Hoppe-Seyler* 702. Darst., Eig. *A. Kossel* 2167. Eig., Zus. *N. Lübbawin* 1021.

O.

- Oberbrunnen in Flinsberg, Anal. *T. Poleck* 1902.
- Occlusion *J. H. Gladstone* und *A. Tribe* 389.
- Octacetyldiglycose, Eig. *E. Demole* 1936.
- Octacetylmilchzucker, Bild., Eig., Verseifung *E. Demole* 1936.
- Octacetylsaccharose, Bild., Eig., Einw. von Phosphorpentachlorid *E. Demole* 1936. *A. P. N. Franchimont* 1940.
- Octylamin, Darst., Eig., Zus., Platindoppelsalz *E. Eichler* 1885.

- Octyleyanid, Darst., Eig. *E. Eichler* 1888.
- Octyljodid (norm. prim.), Nitrolsäure-react. *H. Gutknecht* 623.
- Octylnitrolsäure, Darst., Eig. *E. Eichler* 1885.
- Oele, ätherische, ozonbildende Kraft *G. Bellucci* 1699.
- Oelsäure, Bild. *E. u. H. Salkowski* 648. Best. u. Trenn. von Stearinsäure *David* 280.
- Oenanthylsäure, Darst., Eig., Einw. von Brom, Methyl- und Aethyläther *Cahours u. Demarçay* 2258.
- Oenolin, Darst. *E. Varenne* 291.
- Oidium Tuckeris. Traubenkrankheit.
- Oleonaphta, Anw. zum Schutz der Metalle gegen Oxyd. *F. Beilstein u. L. Jawein* 448.
- Ophit von Reichenstein *R. Hare* 1895.
- Opiansäure, Vers. zur Bild. *Wassermann* 2081.
- Orcendialdehyd, (α - u. β -) Darst., Eig., Einw. von Anilin *F. Tiemann u. E. Helkenberg* 1003.
- Orcin, Dichte *H. Schröder* 1612. Nitrirung *V. Merz u. G. Zetter* 2039. Einw. von Chloroform *F. Tiemann u. E. Helkenberg* 999; von Chloroform und Aetznatron *H. Schwarz* 2183.
- Orcylaldehyd, Darst., Einw. von Anilin, von essigs. Natrium u. Essigsäureanhydrid *F. Tiemann und E. Helkenberg* 1001.
- Organische Substanzen, Nachw. im Wasser *F. Tiemann u. C. Preusse* 1906. Best. im Wasser *Lechartier* 2160.
- Origanum hirtum, Bestandth. des ätherischen Oeles *E. Jahns* 2015.
- Orthoameisensäureäther (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-), Darst., Eig. *A. Deutsch* 115.
- Orthokohlensäureäther. Bild. *A. Deutsch* 119.
- Orthoverbindungen s. a. o-Verb.
- Oxalsäure, spec. Gew. *F. Rüdorff* 251. *H. B. Wilson* 1399. Diffusion *F. Hinteregger* 1623. Bild. aus Lävulins *B. Tollens* 334. Einw. auf prim., sec. u. tert. Alkohole *Cahours u. Demarçay* 283; auf chlor-, brom- und jodsäure Salze *A. Guyard* 1017; auf Succinyl- und Fumarylchlorid *R. Anschütz* 2281.
- Oxalsäureäthyläther, Einw. auf Dimethyl-p-phenylendiamin *R. Sendtner* 530.
- Oxalsäures Cadmium, spec. Gew. *H. B. Wilson* 1399.
- Calcium, Dichte *H. Schröder* 564. Gährung *M. Schmöger* 755.
- , Kobalt, spec. Gew. *L. R. Ireeman* 1399.
- Mangan, spec. Gew. *L. R. Ireeman* 1398.
- Nickel, spec. Gew. *H. B. Wilson* 1399.
- Zink, spec. Gew. *H. B. Wilson* 1399.
- Zinn, spec. Gew. *H. B. Wilson* 1399.
- Oxaluramil, Synth. *E. Grimaux* 370.
- Oxamid, Dichte *H. Schröder* 562. Einw. v. unterbromigs. Natrium *W. Foster* 135; von Phosphorpentachlorid u. Schwefelwasserstoff *O. Wallach u. P. Pirath* 1065.
- Oxanilid, Einw. von Phosphorpentachlorid und Schwefelwasserstoff *O. Wallach u. P. Pirath* 1065.
- Oxindol, Acetylierung *W. Suida* 1327. Einw. v. Phosphorpentachlorid *A. Baeyer* 457; von Salpetersäure *ders.* 1313.
- Oxyadipinsäure, Synth., Eig., Salz (Natrium, Silber) *H. König* 768.
- Oxyanthrachinon, Bild. *C. Liebermann u. O. Hörmann* 591. Const. *G. Fraude* 242. Kalispaltung, Const. *C. Liebermann u. J. Dehnst* 1597.
- Oxyanthrarufin s. Oxychrysin.
- Oxyazobenzol *P. Weselsky u. R. Benedikt* 226. *P. Griess* 426.

- Oxybaldriansäure, Gährung *P. Giacosa* 702.
- p*-Oxybenzaldehyd, Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* 1689.
- Oxybenzbetaïn, Darst., Eig., Zus., Const., Einw. von Brom und Jod, von Barytwasser u. Kalilauge, Verh. in d. Hitze, Salze (jodwasserstoffs., salzs., Platindoppel) *P. Griess* 2307.
- o*-Oxybenzoësäure s. Salicylsäure.
- m*-Oxybenzoësäure, Dichte *H. Schröder* 1611. Bild., Trenn. von Salicylsäure *C. Liebermann* u. *J. Dehnst* 1291. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1257. Umw. in Aldehydoxybenzoësäuren *F. Tiemann* u. *L. Landshoff* 1334.
- p*-Oxybenzoësäure, Dichte *H. Schröder* 1612. Umw. in Tribromphenolbrom *R. Benedikt* 2255. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1257.
- Oxybuttersäureäthyläther, Siedepunkt *L. Schreiner* 179.
- Oxycerotinsäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Kalium, Natrium, Silber), Aethyl- und Amyläther *H. Schwarz* 1353.
- Oxychryszin, Bild., Eig., Const., Ident. mit Oxyanthrarufin *C. Liebermann* u. *J. Dehnst* 1287.
- Oxycinchomeronsäure, Eig., Salze (Cadmium, Calcium) *H. Weidel* 415. Kryst. Best. *Ditscheiner* 416. Darst. Zus., Const. *Z. H. Skraup* 1107. Bild., Chlorid., Verh. beim Erhitzen, Silbersalz *ders.* 2332.
- Oxycinchoninsäure, Bild., Eig., Einw. v. Alkalien, Phosphorpentachlorid, Red., Salze (Barium, Blei, Calcium, Kupfer, Quecksilber, Silber) *W. Königs* 99.
- Oxycuminsäure, Bild., Eig., Bariumsalz *O. Jacobsen* 432.
- Oxydation im Organismus *A. Takács* 699. *E. Baumann* u. *C. Preusse* 706.
- Oxyde, Einw. auf Salze *E. J. Mills* u. *J. W. Pratt* 852.
- Oxydiimidodiamidoisatin *E. v. Sommaruga* 980.
- Oxyferrocyanokupfer, ammoniakalisches, Bild., Eig. *A. Guyard* 2091.
- Oxyguanidin, Darst. *G. Prätorius-Seidler* 1472.
- Oxyheptinsäure *E. Demarçay* 670.
- Oxyhexinsäure, Darst., Eig. *E. Demarçay* 670.
- Oxyisophtalsäure (α -, β -), Darst., Eig. *C. Schall* 816.
- Oxymercuraminchlorid, Bild., Eig. *H. Köhler* 2209. 2321.
- p*-Oxymesitylensäure, Bild., Eig., Einw. v. Salzs., Salze (Ammonium, Silber), Aethyl- und Methyläther *O. Jacobsen* 604.
- Oxymethylterephthalsäure, Bild. *Paternò* u. *Canzoneri* 2368.
- Oxynaphtylazophenylsulfosäure (α - u. β -), *O. N. Witt* 259.
- Oxypentinsäure, Darst., Eig., *E. Demarçay* 670.
- Oxyphenylenpropionsäure, Darstell., Eig., Einw. v. Brom *L. Saarbach* 1013.
- p*-Oxyphenylessigsäure, Darst., Eig., Salze (Ammonium, Blei, Calcium, Silber), Aethyläther *E. u. H. Salkowski* 648. *H. Salkowski* 1438. Bild. bei Gährung d. Wolle, Eig., Silbersalz *E. u. H. Salkowski* 650. Darst., Eig., Oxyd., Amid, Nitril, Thiamid, Anilid, Aethyl- u. Methyläther, Salze (Ammonium, Barium, Calcium, Kalium, Natrium) *P. Fritzsche* 2178. Bild., Eig., Salze (Barium, Calcium, Silber) *H. Will* und *A. Laubenheimer* 2384.
- Oxyphenylsenföhl, Darst., Eig., Zus. *A. W. Hofmann* 1128.
- Oxy-*o*-phtalsäure, Darst., Eig. *C. Schall* 816.
- Oxyphtalsäuren *F. Tiemann* 1388.
- Oxypropylbenzoësäure, Oxyd. *R. Meyer* 1071.

- Oxypropylbenzolsulfosäure, Bildung *R. Meyer* u. *A. Baur* 2239.
- Oxypyromekazonsäure, Bild., Eig., Red., Einw. von Salzsäure, Salze (Barium, Calcium, Kalium, Natrium) *H. Ost* 1136.
- Oxysäuren, Siedep. d. Aether *L. Schreiner* 179.
- p*-Oxysalicylsäure, Bild., Eig., Salze (Ammonium, Barium) Aethyläther *A. Goldberg* 1471.
- Oxysorbinsäure, Darst., Eig., Zus., Salze (Barium, Cadmium, Calcium) *H. Weidel* 2001.
- Oxyterephthalsäure, Bild. *F. Tiemann* u. *L. Landshoff* 1336. Bild. *L. B. Hall* u. *J. Remsen* 1432. Bild., Einw. v. Salpeters., Methyläther *H. Fischli* 621. Darst., Fig. *C. Schall* 816. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1260.
- Oxytetrinsäure, Darst., Eig., Red., Const. *E. Demarçay* 670. 842.
- Oxytoluylaldehyde *F. Tiemann* 1338.
- Oxytoluylsäure (Schmp. 198°) Nichtbild. aus *o*-Xylenol *O. Jacobsen* 437.
- α*-Oxy-*p*-toluylsäure, Bild., Eig., Bleisalz *L. B. Hall* und *J. Remsen* 1432.
- Oxytoluylsäuren, Darst., Oxyd. *C. Schall* 816. *F. Tiemann* 1338.
- Oxy-*p*-xylylsäure, Eig., Einw. v. Salzs., Bariumsalz *O. Jacobsen* 434.
- Ozokerit s. Erdwachs.
- Ozon, Bild. d. Kohlenwasserstoffe *J. Schiel* 507. *G. Bellucci* 1699. Darst. *A. R. Leeds* 1831. 2103. *Böttger* 2187. Lösl. in Wasser *A. R. Leeds* 1831; Verh. unter dem Einfluss d. elektr. Stromes *Berthelot* 377.
- P.**
- Paeoniasamen, Bestandth. *Dragendorff* u. *Stahre* 2015.
- Paeoniofluorescin *Dragendorff* u. *Stahre* 2015.
- Paeoniokrystallin *Dragendorff* u. *Stahre* 2015.
- Palagonia, Zus. der Gase aus dem See bei — *Amato* u. *Figuera* 2366.
- Palladium *St. Clair Deville* 364. Verw. zur Gasanalyse *W. Hempel* 636. 1006.
- Palmellin, Darst., Eig., Zus. *Phipson* 2164.
- Palmitinsäure, Vork., *E. Buri* 2015. Bild. *E.* u. *H. Salkowski* 648. Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Umw. in Pentadecylsäure *F. Krafft* 1670.
- Palmwein von Laghouat, Darst., Zus. *Balland* 2162.
- Palmzucker von Calcutta *Déon* 2152.
- Pankeschlamm, Einw. auf Tyrosin *Th. Weyl* 354.
- Pankewasser, Best. der organ. Substanzen *F. Tiemann* und *C. Preusse* 1918.
- Pankreas, Einw. auf Stärke u. Glycogen *Musculus* und *v. Mering* 379. 672. 700. Umw. von Glycogen *J. Seegen* 1701.
- Pankreasverdauung *E.* u. *H. Salkowski* 107. *L. Brieger* 705. *E. Salkowski* 701.
- Pankreatin, Eig. *Defresne* 2381.
- Parabansäure, Const. *A. Calm* 624. Einw. von Harnstoff *Grimaux* 2150.
- Paradiesäpfel, rother Farbstoff *A.* und *G. de Negri* 2369.
- Paradiesfeigenbaum, Bestandtheile der Frucht *Marcano* und *E. Müntz* 668.
- Paraffin, Zus., Einw. von Phosphor-pentachlorid *E. Lippmann* und *J. Hawliczek* 69. Anw. zur Füllung von Exsiccatoren und Reinig. von Leuchtgas *C. Liebermann* 1294.
- Paraffine, norm. *C. Schorlemmer* 2383.
- Paraisobutylaldehyd, Darst., Eig., Verh. gegen Reag., Oxyd., Einw. v. Schwefelsäure, von Natronlauge *F. Urech* 1747.

- Paranusskrystalle, Darstell. *E. Drechsel* 1470.
- Parathionsäure, Nichtexistenz *P. Claësson* 1206.
- Paraverbindungen s. *p*-Verb.
- Parfums, ozonbildende Kraft *G. Bellucci* 1699.
- Patentberichte *R. Biedermann* 139. 206. 305. 707. 711. 858. 1025. 1137. 1220. 1361. 1492. 1732. 2021. 2106. 2191. 2271. 2387.
- Pelletierin, Darst., Eig. *Tanret* 292.
- Penicillium glaucum, Einw. auf Methylpropylcarbinol, auf Traubensäure *J. Le Bel* 2163.
- Pentabromäthan, Darst., Eig. *J. Denzel* 2208.
- Pentabromresorcin *R. Benedikt* 1005.
- Pentachloräthan, Einw. v. Salpeters. *P. Lauterbach* 677.
- Pentachlordiphenyl *H. Schmidt* und *G. Schultz* 490.
- Pentachlorquercit, Bild., Eig. *L. Prunier* 289.
- Pentadecylsäure, Darst., Eig. *F. Krafft* 1668.
- Pentamethylbenzol, Bild., Eig. *E. Ador* und *A. Rilliet* 332.
- Petanitrodimethylanilin, Bildung, Eig., Zus., Red. *W. Michler* u. *F. Salathé* 1790. *ders.* u. *K. Meyer* 1792.
- Pentathionsäure, Nichtexistenz *W. Spring* 2254.
- Pentinsäure, Eig. *E. Demarçay* 379.
- Peptone, Darst., Eig. *Henninger* 292; chem. Zus. *A. Kossel* 703.
- Perbromanthracen, Bild. *M. Fileti* 423.
- Permanente Gase, Verflüss. *Cailletet* und *R. Pictet* 274.
- Petroleum, Geh. an Cumol *Engler* 2287. Oxyd. durch Natrium *F. Hoppe-Seyler* 1554. Best. d. Feuergefährlichkeit, Löslichkeit d. Metalle *Engler* 2184. 2186, Kohlenwasserstoffe des amerikanischen *Prunier* 843. Nebenprod. bei Raffin. *L. Prunier* und *R. David* 366.
- Pferdeleber, Fäulniss *L. Brieger* 705.
- Pflanzen, Ersatz der Luftkohlenensäure durch organische Substanz bei ihrer Ernährung *M. Schmöger* 753.
- Pflanzencellulose, Acetylierung, Einw. von Schwefelsäure, von Zinkchlorid *A. P. N. Franchimont* 1941. 2059.
- Pflanzenindicin s. *Indican*.
- Pflanzensäfte, Abwesenheit d. Wasserstoffhyperoxyds *G. Bellucci* 136.
- Phenacetursäure, Bild., Eig., Einw. v. Salzs., Salze (Alkali, Calcium, Kupfer, Silber) *E. u. H. Salkowski* 653.
- Phenanthren, Reindarst., Nitrierung *G. A. Schmidt* 1153. Const. *G. Schultz* 235. Formel, Chlorirung *V. Merz* u. *W. Weith* 677. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976. Farbreactionen mit Antimon- und Wismuthtrichlorid *W. Smith* 1420.
- Phenanthrenchinon, Einw. v. Ammoniak *E. v. Sommaruga* 982; von Organozinkverb. *F. R. Japp* 1218. 1306; von Dimethylanilin *P. Greiff* 1610; von Ammoniak, Methyl-, Aethylanin und Anilin *Th. Zincke* u. *Hof* 1642.
- Phenanthrenchinonimid, Darst., Eig., Einw. von Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid *Th. Zincke* u. *Hof* 1642.
- Phenochinon, Darst., Eig., Red., Formel *R. Nietzki* 1981. Formel *O. Hesse* 2189.
- Phenol, Bild. *E. u. H. Salkowski* 651. *L. Brieger* 705. *ders.* u. *E. Baumann* 706. *Friedel* u. *Crafts* 289. Bild. im Thierkörper und bei der Fäulniss *E. Baumann* 2166; molek. Spannung zum Wasser *W. Alexejeff* 2172. Anw. zur Desinfection von Briefen *C. von Than* 2174. Verh. beim Schmelz m. Natriumhy-

- drat *L. Barth* und *J. Schreder* 417.
Verh. im Thierkörper *E. Tauber* 699. *De Jonge* 2248. Unw. in Aurin *P. de Clermont* u. *Frommel* 1211; in Tribromphenolbrom *R. Benedikt* 2255. Einw. von Benzotrichlorid, von Benzoylchlorid *O. Döbner* 1462. 2186; von Zinkchlorid *Merz* u. *Weith* 1925.
- Phenoldiazobenzol, Darst., Eig. *G. Mazzara* 2367.
- α -Phenoldisulfosäure, Einw. von Aetzkalken *L. Barth* und *M. v. Schmidt* 1260.
- Phenolglucosid, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Salzs., Schwefels., Emulsin Kalilauge *Michael* 2260.
- Phenolglycolsäure, Darst., Eig., Einw. von Brom *P. Giacosa* 1472.
- Phenolphthalein, Bild. aus Phtalophenon, Const. *A. Baeyer* 642. Anw. als Indicator in d. Alkalimetrie *H. C. Vielhaber* 271.
- Phenolsulfosäure (*o*- u. *p*-), Einw. schmelz. Alkalien *P. Degener* 2179.
- Phenylaceton, Einw. von Blausäure u. Salzsäure *S. Gabriel* u. *A. Michael* 814.
- Phenyläthylamin, Bild., Eig., Verh. des Chlorhydrats beim Erhitzen *M. Fileti* u. *A. Piccini* 296. 1308. 1700.
- α -Phenyläthylidenmilchsäure s. Tropasäure.
- Pphenylamidoazobenzol, Darstell., Eig., Einw. v. Amylnitrit u. Säuren *O. N. Witt* 258.
- Phenylamidoazobenzolsulfosäure, Darst., Eig., Red., Umw. in Indulin, Salze (Ammonium, Anilin, Barium, Calcium, Kalium, Natrium) *O. N. Witt* 258.
- Phenylamido- α -buttersäure, Darstell., Eig. *Duvillier* 1021.
- Phenylamidoisovaleriansäure, Darst., Eig. *Duvillier* 1021.
- Phenylarsinsäure, Dichte *H. Schröder* 564. Einw. auf d. Thierkörper *H. Schulz* 21.
- Phenylbenzamid, Einw. von Schwefel *A. W. Hofmann* 2359.
- Phenylbetain, Darst., Eig., Zus., Salze (salzs., Platindoppel) *J. Zimmermann* 2206.
- Phenylbrompropionsäure s. Bromhydrozimmtsäure.
- Phenylcumarin, Darst., Eig., *A. Ogliastro* 2367.
- Phenylcyanamid, Darst., Eig. *B. Rathke* 773. Darst., Eig., Platin- u. Silberverb. *C. Feuerlein* 1602.
- Phenyldibrompropionsäure s. Dibromhydrozimmtsäure.
- Phenyldichloracetonitril, Darst., Eig. *L. Claisen* u. *Antweiler* 626.
- Phenyldichloressigsäure, Darst., Eig., Kaliumsalz, Aethyläther *L. Claisen* 630.
- Phenyldichlor(brom)milchsäure negat. Vers. zur Darst. *O. Wallach* u. *O. Bischof* 59.
- Phenyldiphosphorsulfocarbonsäure, Darst., Eig. *A. Michaelis* u. *F. Dittler* 338.
- m*-Phenylendiamin, Methylierung *C. Wurster* u. *H. F. Morley* 1814.
- p*-Phenylendiamin, Einw. v. Chlorkalk, v. Bromwasser *A. Krause* 47. Einw. von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid *A. Koch* 2069.
- Phenylendioxacetsäure, Darst., Eig., Zus., Einw. von Brom *S. Gabriel* 1640.
- Phenylendisulfacetsäure, Darst., Eig. *S. Gabriel* 1639.
- o*-Phenylharnstoff, Bild., Eig. *C. Rudolph* 1296.
- Phenylessigsäure s. α -Toluylsäure.
- Phenylfumarsäure, Darst., Eig. *F. Barisch* 2020.
- Phenylglycerinsäure, Darst., Eig., Einw. v. Benzoylchlorid, Salze (Barium, Kalium, Silber) *R. Anschütz* u. *L. O. Kinnicutt* 537.
- Phenylglyoxylsäure, Eig., Verh. geg. Reag., Salze (Ammonium, Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kupfer, Natrium,

- Silber, Strontium, Zink), Aether (Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Isobutyl-, Gährungsamyl-) *L. Claisen* 626. Reactionen, Einw. von Phenolen u. tertiären Basen *L. Claisen* 1505. Vers. zur Umw. in Benzil *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1080.
- Phenylglyoxylsäureäthyläther, Einw. v. Phosphorpentachlorid *L. Claisen* 630.
- Phenylglyoxylsäureamide (α -, β - u. γ -), Darst., Eig. *L. Claisen* 632.
- Phenylglyoxylsäureamyläther (Gährungs-), Darst., Anal. *C. M. Thompson* 629.
- Phenylglyoxylsäureisobutyläther, Darst., Eig. *C. M. Thompson* 629.
- Phenylglyoxylsäurepropyläther (norm.) *C. M. Thompson* 629.
- Phenylguanidin, Darst., Eig. *C. Feuerlein* 1602.
- Phenylhalogenpropionsäuren, Const. *E. Erlenmeyer* 1607.
- Phenylhydrosulfid, Bild. *Friedel* u. *Crafts* 289.
- Phenylnaphtalin, Synth., Eig., Const., Dampfd. *W. Smith* 1396. 2049.
- Phenylnaphtylcarbazol, Gew., Reindarst., Eig., Red., Oxyd., Acetyl- u. Nitrosoderivat *C. Gräbe* u. *W. Knecht, Brunck* u. *Vischer* 341. 2242. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976.
- Phenylphosphin, Einw. v. Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. Kali *A. Michaelis* u. *F. Dittler* 338.
- Phenylphosphinsäure, Dichte *H. Schröder* 564.
- Phenylpropionsäure, Bild. *F. Barisch* 2020.
- Phenylpropionsäure s. Hydrozimmitsäure.
- Phenylpropylalkohol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142.
- Phenylsenfö, Unlöslichkeit in Kali- u. Natronlauge, Einw. von Di- und Triphenylguanidin *B. Rathke* 772. 774; von Phosphorpentachlorid *A. W. Hofmann* 1126.
- Phenylsulfacettsäure, Schmp. *S. Gabriel* 1639.
- Phenylsulfid, Bild. *Friedel* u. *Crafts* 289.
- Phenylthioharnstoff, Lösl. in Kali- u. Natronlauge, Umw. in Phenylcyanamid, Einw. v. Salzs. *B. Rathke* 772. Entschwefelung *C. Feuerlein* 1602.
- Phenyltolylketone, Darst., Eig., Red., Verh. beim Erhitzen, gegen glüh. Zinkstaub oder Bleioxyd *E. Ador* u. *A. A. Rilliet* 2298.
- Phenylxanthogenamid, Lösl. in Kali- u. Natronlauge *B. Rathke* 772.
- Phenylxylylamid, Darst., Eig. *E. Ador* u. *F. Meier* 1971.
- Phenylzimmitsäure, Darst., Eig., Red. *A. Ogialoro* 296.
- Philippium *M. Delafontaine* 363. Spectr. *Loret* 2267.
- Phloretinsäure, Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1259.
- Phloroglucin, Bild. *S. Smorawski* 1595. *L. Barth* u. *J. Schreder* 1258. *V. Tedeschi* 1267. Bild. aus Phenol u. Benzoltrisulfos., Eig. *L. Barth* u. *J. Schreder* 417. Bild. aus Resorein *dies.* 503. Einw. v. Diazobenzol, Diazoamidobenzol, Diazoamidotoluol, *p*-Diazophenol *P. Wesselsky* u. *R. Benedikt* 226.
- Phosgengas s. Chlorkohlenoxyd.
- Phosphanilidsulfosäureäther, Darst., Eig. *C. Laar* 2177.
- Phosphenylchlorid, Darstell., *A. Michaelis* 1009.
- Phosphin s. Chrysanilin.
- Phosphor, Leuchten *W. Müller-Erzbach* 2130. Einw. auf Aluminium, Cadmium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Quecksilber, Silber, Zink,

- Zinn *O. Emmerling* 152; auf Wasser *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 846.
- Phosphorcadmium, Darst., Eig. *O. Emmerling* 152.
- Phosphordisulfid, Darst., Eig. *G. Ramme* 940. Dampfd. *ders.* 1350.
- Phosphorite, Einw. v. überhitztem Wasserdampf *L'Hote* 671.
- Phosphorkupfer, Darst., Eig. *O. Emmerling* 152.
- Phosphorpentasulfid, Reindarst., Eig., Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 610. Darst., Eig. *G. Ramme* 940.
- Phosphorsäure, Vork. im Organismus *Jolly* 2381. Best. *E. Wein*, *L. Rösch* u. *J. Lehmann* 2174. *O. Schlickum* 2253. Best. in Superphosphaten *H. Gilbert* 271. *H. Albert* u. *L. Siegfried* 1134; in Fischguano *B. E. Dietzell* u. *M. G. Kressner* 1134. Trenn. von Aluminium und Eisen *A. Classen* 2097.
- Phosphorsaure Salze, Verh. bei der Diffusion *A. Kossel* 2249. Verh. im Blut *Jolly* 1213.
- Phosphorsenföl, neg. Vers. z. Darstell. *A. Michaelis* und *F. Dittler* 338.
- Phosphorsilber, Darst., Eig. *O. Emmerling* 152.
- Phosphortrisulfid, Nichtexistenz *G. Ramme* 940.
- Phosphorvergiftung *Sotnitschewsky* 2252.
- Phosphorwasserstoff, Bild. *A. R. Leeds* 1834. 2131. Darst., Best. in Gasgemengen mit Kupferchlorür *Riban* 1208. Einw. von Salzsäure, Brom- oder Jodwasserstoff *Ogier* 2380.
- Phosphorwasserstoffkupferchlorür, Darst., Eig. *Riban* 673.
- Phosphorzink, Darst., Eig. *O. Emmerling* 152.
- Phosphorzinn, Darst., Eig. *O. Emmerling* 152.
- Photosantonsaures Ammonium, Darst., Anal. *F. Sestini* 1927.
- Phtalaldehyd, Vers. zur Bild. *J. Hessert* 648.
- Phtalalkohol, Darst., Eig., Oxyd., Red., Einw. von Schwefels., Salzs., Acetyl- u. Benzoylchlorid *J. Hessert* 646.
- Phtalophenon, Umw. in Phenolphthalein, Const., Einw. von Natron und Zinkstaub *A. Baeyer* 642.
- Phtalsäureanhydrid, Dichte *H. Schröder* 1612. Dampfd. *Troost* 2259. Einw. auf Naphtalin u. Aluminiumchlorid *Ador* u. *Crafts* 2087.
- Phtalsaures Calcium, trockne Dest., *O. Miller* 1489.
- Phtalylchlorid, Red. *J. Hessert* 646. Einw. v. Dimethylanilin *A. Fischer* 1692.
- Physikalische Eigenschaften, Beziehungen zur chem. Const. *J. W. Brühl* 2135. 2183.
- Picolin, Bild., *A. Wischnegradsky* 1506. Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1359.
- Picolin (α - u. β -) Gew. aus animal. Theer, Trenn., Eig., Zus., Const., Oxyd., Platindoppelsalz *H. Weidel* 1989.
- β -Picolin, Const. *Z. H. Skraup* 2332.
- Picolinsäure, Darst., Eig., Zus. trockene Dest., Einw. von Aetzkali, von Wasserstoff, Salze (Ammonium, Barium, Cadmium, Calcium, Kalium, Kupfer, Magnesium, salzs., Platindoppel) *H. Weidel* 1992. Kryst. Best. der Salze (Ammonium, Magnesium, salzs., Platindoppel) *Ditscheiner* 1995.
- Pikraminsäure, Einw. von Sodalösung *E. Trümpler* 681.
- Pikrinsäure, Dichte *H. Schröder* 563; *F. Rüdorff* 251. Bild. *M. Gruber* 514.
- Pikrinsäureäthyläther, Darst., Eig. *C. Willgerodt* 1277.
- Pikrinsäurephenyläther, Darst., Eig., *C. Willgerodt* 1278.
- Pikrolith von Reichenstein *R. Hare* 1895.

- Pikrotoxidhydrat, Darst., Formel *E. Paternò* und *A. Oglialoro* 685. Verh. *ders.* 1698.
- Pikrotoxin, Einw. v. essigs. Natrium und Acetanhydrid *E. Paternò* und *A. Oglialoro* 685.
- Pilocarpin, Eig., Auffind., Best. *Pöhl* 2185.
- Pilze als Gährerregere, Verbreitung *E. Reichardt* 2013. Nahrungswert der essbaren *C. N. Pahl* 1725.
- Pimelinsäure, Bild., Salze *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 2384.
- Pinus sabiniana*, Heptan aus dem Terpentin *T. E. Thorpe* 2175.
- Piperidin *R. Schiff* 1930. Unw. in Pyridin, Const. *W. Königs* 2341. Einw. von Brom, Salzsäure *A. W. Hofmann* 984.
- Piperidinbasen, opt. u. kryst. Unters. *T. Hjortdahl* 1730.
- Pittakall s. Eupitton.
- Platin, Reindarst. *J. H. Gladstone* u. *A. Tribe* 389. Flüchtigkeit im Chlorgas *F. Seelheim* 2066. *V. Meyer* 2202. Oxyd. *St. Clair Deville* 364. Angreifbarkeit durch schmelz. kohlen-saure Alkalien *L. L. de Koninck* 2257. Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092. Verh. bei der Elektrolyse *E. Drechsel* 2181.
- Platinchlorid, Verh. zum Silberchlorid *S. M. Jörgensen*, *C. W. Blomstrand* 1729.
- Platinmineralien, eisenhaltige *St. Claire Deville* u. *Debray* 2269.
- Platinsalmiak, Einw. v. Kalilauge *E. v. Meyer* 130.
- Platonitrite, kryst. Unters. *H. Topsøe* 1730.
- Podophyllin, Eig. *J. Guareschi* 683.
- Polianit, Bild. *Gorgeu* 1706.
- Polymerisationserscheinungen *R. Anschütz* 2076.
- Polyporsäure, Einw. v. Kalilauge, Salpeters., Chlor, Brom *C. Stahl-schmidt* 665.
- Populin, Spalt. *E. O. von Lippmann* 1648.
- Präcipitat, äthylirter, weisser, Darst. Eig., Zus. *H. Köhler* 2208. 2321.
- Preisaufgaben s. Email, Kautschuk, Guttapercha, Umw. d. Sulfo-cyan in Cyanverb., Masse f. Abgüsse v. Kunstwerken.
- Preisselbeeren, Gehalt an Benzoë-säure *O. Löw* 1207.
- Propargyläthyläther, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2146.
- Proparylalkohol, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2146.
- Propenylbenzoë-säure, Red., Methyl-, Aethyläther, Chlorid, Salze (Ammonium, Calcium, Kupfer) *R. Meyer* u. *J. Rosicki* 1075.
- Propenylbenzolsulfamid, Bild., Eig., Einw. von Brom *R. Meyer* u. *A. Baur* 2240.
- Propion, Einw. v. Salpeters. *G. Chancel* 287.
- Propionaldehyd, Einw. v. essigs. Natrium *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 570.
- Propionamid, Dichte *H. Schröder* 562.
- Propionitril, Vork. *C. Vincent* 673.
- Propionsäure, Bild. *A. Geuther* 1355. *A. Fitz* 479.
- Propionsäuremethyläther, Darst., Eig. *G. W. A. Kahlbaum* 343.
- Propionylthioharnstoff, Bild., Eig. *B. Freytag* 2181.
- Propyl (normal.), Umw. in Isopropyl *O. Jacobsen* 1517.
- Propylalkohol, Einw. v. Chloroform u. Natrium *A. Deutsch* 117. (Iso-) Vork. im Fuselöl *Rabuteau* 367. Einw. v. Borsäureanhydrid *C. Counciler* 132; v. Zinkchlorid *A. Le Bel* 382.
- Propylamin, Vork. im Rohtrimethylamin *Duvillier* u. *Buisine* 2090.
- Propylbenzolsulfosäure (norm.), Oxyd., Amid *R. Meyer* u. *A. Baur* 2238.
- Propylbromid (norm.), Umw. in

- Isopropylbromid *A. Kekulé* u. *H. Schrötter* 2279.
- Propylen, Darst. *A. Le Bel* 382. Oxyd., *O. u. F. Zeidler* 2103.
- Propylenbromid, Bild. *Erlenmeyer* 1354.
- Propylenchlorid, Umw. in Diphenylpropan *Silva* 2270. Einw. v. Benzol u. Aluminiumchlorid *ders.* 380.
- Propylencyanid, Darst., Eig. *A. Pinner* 2053.
- Propylenglycol, Darst., Eig., Zus., Dampfd. *A. Böhlohubek* 1872.
- Propylglycol, Darst. *Hanriot* 284.
- Propylisothiäcetanilid, Darst., Eig., Einw. von Säuren *O. Wallach* u. *H. Bleibtreu* 1061.
- Propyljodid, Einw. auf Zinn *Cahours* 1212.
- Propylsalpetrigsäure s. Nitropropan.
- Protagon, Darst., Eig., Zus. *A. Gamgee* u. *E. Blankenhorn* 1229. 2167.
- Protocatechusäure *S. Smorawski* 1595. Bild. *L. Barth* u. *M. v. Schmidt* 1265. Dichte *H. Schröder* 1612. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1258. Einw. v. Salpetrigsäureanhydrid *M. Gruber* 514.
- Protokoll d. Sitzung v. 13. Jan. 1, v. 27. Jan. 147, v. 10. Februar 211, v. 24. Febr. 313, v. 10. März 401, v. 24. März 501, v. 28. April 717, v. 12. Mai 865, v. 26. Mai 1041, v. 9. Juni 1145, v. 23. Juni 1225, v. 14. Juli 1369, v. 28. Juli 1497, v. 13. Oct. 1931, v. 27. Oct. 2029, v. 10. Novbr. 2113, v. 24. Novbr. 2197, v. 15. Decbr. 2277.
- d. Vorstandssitzung v. 19. Decbr. 1878, 7, v. 19. Jan. 1879, 151, v. 4. Mai 867, v. 27. Juli 1498, v. 2. Novbr. 2114, v. 23. Novbr. 2198.
- Pseudocumenol, Kalischmelze *O. Jacobsen* 434.
- Pseudocumol, Bild. *E. Ador* und *A. Rilliet* 329. Bild. aus Terpentinöl *K. Preis* und *B. Raymann* 219.
- Pseudocumolsulfosäure, Bild. *O. Jacobsen*; kryst. Best. *Bodewig* 1513.
- Pseudoharnsäure, Bild., Reindarst., Einw. von Phosphortrichlorid, von Schwefelsäure *Grimaux* 2093.
- Pseudojervin, Darst., Eig. *C. R. A. Wright* und *A. P. Luff* 1214.
- Pseudopurpurin, Absorpt.-Spectr. *Rosenstiehl* 2080.
- Ptyalin, Ausscheidung aus Speichel *H. W. Watson* 1217.
- Punicin, Darst., Eig. *E. Schunck* 1359.
- Purpur der Alten, Darst., Eig. *E. Schunck* 1358.
- Purpurin, Absorpt.-Spectr. *Rosenstiehl* 2080.
- Pyren, Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1421. Lösl. in Alkohol und Toluol *G. von Bechi* 1976.
- Pyrethrum, wirks. Bestandtheil *G. Dal Sie* 2368. Säure aus dem Extract *Dal Sie* 2093.
- Pyridin, Bild. *A. Wischnegradsky* 1506. Bild., Platindoppelsalz *H. Weidel* 414. 2000. *W. Königs* 2341. Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360. Einw. v. Brom *A. W. Hofmann* 988.
- Pyridincarbonsäure, Bildung *W. Königs* 983. Darst., Eig., Salze *H. Weidel* 1992.
- γ -Pyridincarbonsäure (dritte), Darst., Eig. *Z. H. Skraup* 2331.
- Pyridindicarbonsäure, Bild., Eig. *A. Wischnegradsky* 1480. *A. Königs* 983. Ident. mit Cinchomeronsäure *Z. H. Skraup* 230. *H. Weidel* u. *M. von Schmidt* 1146. Bild., Eig., Salze (Barium, Silber) *S. Hoogwerff* und *W. A. van Dorp* 747. 1287. *Z. H. Skraup* 1107.
- Pyridintricarbonsäure, Bild., Eig., Dest. mit Kalk, Salze (Barium, Blei, Calcium, Kalium, Kupfer, Silber) *S.*

- Hoogewerff* und *A. W. v. Dorp* 158. 1287.
- Pyro- s. a. Brenz-.
- Pyrocinchonsäure, Darst., Eig. *H. Weidel* und *M. v. Schmidt* 1146.
- Pyromekazonsäure, Darst., Eig., salzsaures Salz *H. Ost* 1137.
- Pyromekonsäure, Eig., Einw. von Salpetrigs., Salzs., Schwefels., Salpeters., Acetylchlorid, Salze (Barium, Calcium, Kalium, Natrium) *H. Ost* 273. 1135.
- Pyrogallotriglycolsäure, Darst., Eig., Kaliumsalz *P. Giacosa* 1472.
- Pyrogallussäure, Dichte *H. Schröder* 563; antisept. Eig. *V. Bovet* 2012.
- Pyrogallussäureäthylenäther, Darst., Eig., Zus., Oxyd., Const., Dampf., Einw. von Benzoylchlorid, von Brom *G. Magatti* 1860.
- Pyrogallussäurediäthyläther, Oxyd. *A. W. Hofmann* 1383.
- Pyrogallussäuredimethyläther, Oxyd. *A. W. Hofmann* 1377.
- Pyrolusit s. Braunstein.
- Pyrophosphorsäureäther, Darst., Eig. *G. E. Abbot* 1355.
- Pyropissit, Zus. *H. Schwarz* 1353. Verwerth. *A. Adler* 1889.
- Pyroterebinsulfosaures Ammonium s. Türkischrothöl.
- Pyrrrol, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360.
- Q.
- Quarz, Darst. v. künstl. *Hautefeuille* 279. *Friedel* u. *Sarrasin* 2091.
- Quebrachoholz, Zus. *J. M. Eder* 1353.
- Quebrachorinde *F. Penzoldt* 1563.
- Quecksilber, Dampf. *V. u. C. Meyer* 1426. *ders.* und *H. Züblin* 2205. Spec. Wärme *O. Petersson* u. *E. Hedelius* 1718. Reinig. *J. W. Brühl* 204. 576. *L. Meyer* 437. Quant. Best. *G. Atwood* 498. Nachw. im Harn *Vulpinus* 2014. Einw. v. Phosphor *O. Emmerling* 152.
- Quecksilber, dreifach chromsaures, spec. Gew. *H. Stallo* 1398.
- , schwefelsaures, Einw. v. Brom- u. Chlorwasserstoff *Ditte* 361.
- Quecksilberäthylchlorid, Dichte *H. Schröder* 563.
- Quecksilberbromid, opt. und kryst. Unters. *T. Hjortdahl* 1730. Einw. v. Chlor *A. Potilitzin* 695.
- Quecksilberchlorid, Einw. auf Aethylamin *H. Köhler* 2208. 2321.
- Quecksilberchlorojodid, Darst., Eig., Zus. physiolog. Wirk., Einw. von Chlor, Ammoniak, Salzsäure und Schwefelwasserstoff *H. Köhler* 1187. Kryst. Best. *Behrens* 1189.
- Quecksilbercyanid, Zers. durch verd. Säuren, Einfluss von Natriumchlorid auf die Zers. *P. C. Plugge* 2098.
- Quecksilberdimetyleugenol, Darstell., Eig. *Wassermann* 2082.
- Quecksilberdinaphtyl, Dichte *H. Schröder* 564.
- Quecksilberdioctyl, Darst., Eig., Einw. von Quecksilberchlorid und -jodid, von Silberoxyd, von Zinkstaub *E. Eichler* 1879.
- Quecksilberdiphenyl, Dichte *H. Schröder* 564.
- Quecksilberhaloidsalze, Zers. *E. Schaer* 675.
- Quecksilberjodid, Eig. *H. Köhler* 608. 1234. *R. Kraut* 1076. Kryst. Best. *Behrens* 608. Einw. v. Hitze *G. F. Rodwell* u. *H. M. Elder* 387.
- Quecksilbermethylchlorid, Dichte *H. Schröder* 563.
- Quecksilberoxyd., Reindarst., Anw. in der Anal. *J. Volhard* 2187, Red. durch Wasserstoff *W. Müller-Erzbach* 2130. Einw. v. Ammoniak *H. Gerresheim* 665.
- Quecksilbersulfid, Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Quecksilbersulfidsalze, basische *W. Spring* 2254.
- Quecksilberthiochlorojodid, Dar-

- stell., Eig. *H. Köhler* 1191. Anal. *Gelderman* 1191.
- Quercetin, Darst., Eig., Zus., Formel, Acetylierung, Einw. v. Brom, Natriumverb. *C. Liebermann* u. *S. Hamburger* 1178:
- Quercit, Einw. v. Salzs., v. Kalilauge *L. Prunier* 288, von Phosphorpentachlorid *C. J. Bell* 1274.
- Quercitan, Bild., Eig. *L. Prunier* 289.
- Quercitrin, Darst., Eig., Zus., Formel, Einw. von Wasser, Kaliumverb. *C. Liebermann* u. *S. Hamburger* 1178.
- R.**
- Reichensteiner Serpentinmasse, Zus. *R. Hare* 1895.
- Resochinon, Darst., Eig., Red. *R. Nietzki* 1982.
- Resorcin, Bild. *L. Barth* u. *J. Schreder* 417. Dichte *H. Schröder* 563. Dampfdr. *Troost* 2259. Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 503. Umw. in Styphninsäure *V. Merz* u. *G. Zetter* 2035. Einw. von Chloressigsäure *S. Gabriel* 1640; von Chinon *R. Nietzki* 1982; von Nitrosodimethylanilin *R. Meldola* 2065.
- Resorcindiäthyläther, Einw. von Salpetrigs. *B. Aronheim* 30.
- Resorcindisulfosäure, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Aetzalkalien, Salze (Barium, Calcium, Kalium, Natrium), Kryst. Best. d. Bariumsalze v. *Lang* 1270. *V. Tedeschi* 1267. Darst., Nitrierung, Calciumsalz *V. Merz* u. *G. Zetter* 2037.
- Retinindol, Bild., Eig., Zus. *A. Baeyer* 459. 1313.
- Rhamnetin, Kalischmelze, Red. *S. Smorawski* 1595.
- Rhodan- s. Sulfocyanverbindungen.
- Rhodaninsäure, Const. *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Rhodium, Oxyd. *St. Clair Deville* 364.
- Ricinusölsulfosaures Ammonium s. Türkischrothöl.
- Rindfleisch, Anal. *A. Almén* 1725.
- Rohat, Mineralwasseranal. *E. Willm* 380. *Carnot* 2150.
- Rohrzucker s. Zucker.
- Rohseide s. Seide.
- Rosanilin, Bild. *C. Girard* u. *Ca-ventou* 290. Const. *Rosenstiehl* 381. *E. u. O. Fischer* 2344.
- Rosaurin *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 301.
- Roseokobalt, jodoschwefelsaures, spec. Gew. *H. B. Wilson* 1399.
- Rosheim, Anal. der Mineralquelle *F. B. Power* 1204.
- Roussin'sche Salze *W. Demel* 461. 1948. *O. Pawel* 1407. 1949. *J. O. Rosenberg* 1715.
- Rubiansäure, Zers. durch Salzsäure u. Quecksilber *E. Schunck* u. *H. Römer* 2312.
- Rubidin, Vork., Darst., Eig. *A. u. G. de Negri* 2369.
- Rubidium, salpetersaures Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2268.
- Rubijervin, Darst., Eig. *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1214.
- Rübe, rothe, Farbstoff *A. u. G. de Negri* 2369.
- Rübenmelasse, Dest., Prod. *C. Vincent* 673.
- Rübensaft, Vork. von Tricarballoylsäure und Aconitsäure *E. O. von Lippmann* 1649. Verh. geg. Salze stark. Säuren unter d. Einfl. d. Lichtes *Pellet* 372.
- Rufol *C. Liebermann* 185.
- Ruthenium, Darst. Kryst. *St. Claire Deville* u. *Debray* 2269.
- S.**
- Säure $C_4 H_5 NO_3$ aus Asparagin, Darst., Eig., Const., Salze (Barium, Silber) *P. Griess* 2117.
- $C_5 H_4 O_4$ aus Bromcitronensäure, Darst., Eig. *Bourgoin* 2263.
- $C_6 H_{10} O_2$ aus Valerylen, Bild., Eig., Salze (Ammonium, Calcium, Silber, Zink) *Lagermark* u. *Eltekoff* 854.

- Säure $C_9 H_7 NSO_2$ aus Diphenylsulfohydantoin, Bild., Eig. *A. Lange* 595.
- $C_{10} H_9 O$ aus Polyporsäure *C. Stahlschmidt* 665.
- $C_{11} H_{22} O_2$ aus Isotributylen, Bild., Eig., Salze (Ammonium, Barium, Blei, Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium, Silber, Strontium) Aethyl- u. Methyläther *A. Butlerow* 1483.
- $C_{15} H_{30} O_2$ aus Agaricus integer. Darst., Eig., Salze (Barium, Blei) *W. Thörner* 1635.
- $C_{17} H_{14} O_2$ aus Isatropasäure, Bild., Eig., Einw. von Schwefelsäure *R. Fittig* 1741.
- $C_{17} H_{16} O_2$ aus Isatropasäure, Bild. *R. Fittig* 1742; aus Zimmtsäure, Bild., Eig. *ders.* u. *E. Erdmann* 1743.
- $C_{24} H_{36} O_{15}$ aus Cholsäure *A. Destrem* 373.
- aus Chondrin, Darst., Eig., Kupferverb. *R. Petri* 267.
- Säuren, Affinität zu den Alkalien *Ostwald* 132. Antisept. Wirk. *N. Sieber* 2012. Verh. schwacher zu derselben Basis *Berthelot* 840.
- , einbasische gesättigte, Einfluss der Isomerie auf die Aetherbild. *N. Menshutkin* 2168.
- , ungesättigte *R. Fittig* 663.
- $C_6 H_6 O_5$ aus Dehydroschleimsäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Calcium, Silber) *E. Seelig* 1082.
- Salicylaldehyd, Einw. v. Dimethylanilin *O. Fischer* 1689.
- Salicylsäure, Bild., Trenn von *m*-Oxybenzoësäure *C. Liebermann* und *J. Dehnst* 1291. Spec. Gew. *F. Rüdorff* 251. *H. Schröder* 1611. Löslichk. *E. Bourgoin* 382. 2379. Best. in dunklen Flüssigkeiten *Aubry* 1135. Verh. der Eisenreaction *S. Pagliani* 385. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* und *J. Schreder* 1257. Umw. in Tribromphenolbrom *R. Benedikt* 2255. Einw. auf Iso-
- buttersäureanhydrid *W. H. Perkin* 299.
- Salicylsäuremethyläther, Vork. im Oel von *Gaultheria punctata* und *leucocarpa* *H. Köhler* 246.
- Salmiak s. Ammoniumchlorid.
- Salpetersäure, Bild. aus Ammoniak *R. Warrington* 1214. Thermochem. Unters. *J. Thomsen* 1727. 2062. Vers. z. Dampfdichtebest. d. constant sied. wässrig. *A. Calm* 613. Red. *J. H. Gladstone* u. *A. Tribe* 389. Best. *R. Warrington* 1025. 1358. *A. R. Leeds* 2098. Verh. in Nitrosen *G. Lunge* 1058.
- , rauchende, Einw. von Schwefelwasserstoff *F. Kessel* 2305.
- Salpetersäurehydrat, Verh. zu salpeters. Salzen *Ditte* 2268. 2270.
- Salpetersäure Salze, Auffinden neben salpetrigsauren *A. Piccini* 1928.
- Salpetrigsäure, Bild. aus Ammoniak *R. Warrington* 1214. Darst. und Const. der Dämpfe *O. N. Witt* 2188. Thermochem. Unters. *J. Thomsen* 1727. 2062. Existenz im Dampfzustande *G. Lunge* 357. 681. Absorption durch Natronlauge *ders.* 1058. Zers. *ders.* 2099. Best. im Trinkwasser *R. Leeds* 2256. Nachweis im Speichel u. Abwesenh. im Harn *P. Griess* 427. Einw. auf Jod und unterschwefligsaures Natrium *J. Volhard* 2186.
- Salpetrigsäureamyläther, Wirk. auf Blut *P. Giacosa* 703.
- Salpetrigsäureoctyläther, Darst., Eig. *E. Eichler* 1887.
- Salpetrigsaure Salze, Bild. im Boden *E. Grete* 674. Auffinden neben salpetersauren Salzen *A. Piccini* 1928.
- Salz $C_4 H_{13} S_2 NO_7$ aus isäthionsäurem Ammonium, Bild., Eig., Zus. *F. Carl* 1606.
- Salze, bei Einw. von Säuren entwickelte Wärme *Lorin* 1712.

- Salzgemische, Diffusion sauer reagirender *F. Hinteregger* 1619.
- Salzsäure im Magensaft *Defresne* 2381. Dampfdichte d. constant sied. wässrig. *A. Calm* 613. Anal. *A. W. Hofmann* 1120. Zers. durch Metalle *Berthelot* 359. 1018. Einw. von Phosphorwasserstoff *Ogier* 2380.
- Samarium, Spectr. *Lecoq de Boisbaudran* 2160.
- Samen, Vers. über Keimfähigk. *J. Giglioli* 2369.
- Sandelholz, Farbstoff dess. *N. Franchimont* u. *Sicherer* 14.
- Santonigsäure, Darst., Eig., Verh. beim Erhitzen, gegen Bariumhydrat Salze, Aethyl- u. Methyläther *S. Cannizzaro* u. *G. Carnelutti* 1574.
- Santonin, Absorpt.-Spectr. *A. Meyer* 271. Red. *S. Cannizzaro* u. *G. Carnelutti* 1574.
- Sappanin, Darst., Eig. *L. Barth* u. *J. Schreder* 506.
- Sarracenia purpurea, Bestandtheile *Hétet* 668.
- Saturgia juliana, Bestandtheile *P. Spica* 1927.
- Sauerstoff, Vork. *H. Precht* 557, Verflüss. *Cailletet* u. *R. Pictet* 274. Dampfd. *V. u. C. Meyer* 1428. Siedepunktsvolumen *W. Ramsay* 1028. 1557. Photogr. Beob. d. Spectrums *H. W. Vogel* 332. Spannung im Blut *E. Herter* 704. Uebereinstimmung der Stere mit der Halogenstere *Schröder* 2185. Best. im Blut *G. Hüfner* 702. Best. in der Luft *F. Fischer* 1696. Best. des im Wasser gelösten *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1768. Volumetrische Best. mit Phosphor *O. Lindemann* 1014. Verbrauch beim Athmen *Speck* 1702. Absorpt. d. Silber *Dumas* 277. Ausscheidung durch Pflanzen im Sonnenlicht *F. Hoppe-Seyler* 701. Relative Affinität u. gegenseitige Umsetzungen mit den Halogenen *Berthelot* 1015. Relat. Verwandtschaft zu Wasserstoff u. Kohlenoxyd *A. Horstmann* 64. Volum. Aequivalenz mit Chlor *A. W. Hofmann* 1119. Erregung durch nascirenden Wasserstoff *F. Hoppe-Seyler* 1551. Verbrenn. im Schwefeldampf *C. von Than* 1412. Einw. auf Haloidsalze *A. Potilitzin* 695: auf ungesättigte Körper *L. Henry* 1836.
- Saussuritgabbro, Anal. *T. Hjört-dahl* 1731.
- Scandin, Eig., Mol.-Gew, Dichte *Cleve* 2264. Darst., Eig., *L. F. Nilson* 554. Spectrum *R. Thalén* 555.
- Scandium *L. F. Nilson* 554. Vork. Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels., selenigs.) *Cleve* 2264.
- Schiefer, Zus. *Maumené* 2264.
- Schiessbaumwolle, Zers. in geschlossenen Gefässen *Sarrau* und *Vielle* 2157. Verw. beim Compressionsfeuerzeug *A. W. Hofmann* 1126.
- Schiesspulver, Verbrennung *Nobel* und *Abel* 2156. *Berthelot* 2160.
- Schizomycet s. Spaltpilz.
- Schleimsäure, Const. *H. de la Motte* 1571. Umw. in Dehydroschleimsäure *E. Seelig* 1081.
- Schmelzpunkte d. Elemente, Bezieh. z. ihren Ausdehnungscoëff. *T. Carnelley* 439; wärmemechan. Beziehung zwischen dens. und den Siedep. d. starren Elemente *H. F. Wiebe* 788.
- Schmelzpunktsbestimmung *G. Roster* 1926.
- Schmieröle, Werthbest. mineralischer *O. Brenken* 2256.
- Schüttelapparat *T. Schwarzenbach* 2256.
- Schwefel, Gew. *J. Stingl* und *T. Morawski* 2018. Gew. aus Stahl u. Schwefeleisen *L. Smith* 1709. Gew. von triklin. Kryst. *Friedel* 2150. Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1115. Siedepunktsvolumen *W. Ramsay* 1024. 1557. Anw. als Mittel gegen die Traubenkrankheit *J. Moritz* 1938.

- Best. *Delachanal* u. *Mermet* 2149. *Aeolson* 2150. Best. in organ. Substanzen *C. Fahlberg* u. *M. W. Iles* 2303; Einw. auf Wasser *C. F. Cross* und *A. Higgin* 846; auf Halogenverb. *Berthelot* 1019.
- Schwefelbäder, Wirk. *P. de Clermont* u. *Frommel*; klinische Result. *Onimus* 2092.
- Schwefeldimilchsäure, Darstell., Umw. in Schwefelmilchsäure, Bariumsalz *C. Böttlinger* 1425.
- Schwefelkohlenstoff, Vork. im Rohbenzol *Vincent* und *Delachanal* 290. Verdunstung und Absorpt. *C. Liebermann* 1294. Destillation im Gemenge mit Benzol *F. D. Brown* 1218. Einw. von Trimethylamin *Blennard* 368. Einw. auf Brom u. Essigsäure *C. Hell* u. *O. Mühlhäuser* 727.
- Schwefelmetalle, Bild.-Wärme *J. Thomsen* 273.
- Schwefelsäure, Red. *J. H. Gladstone* und *A. Tribe* 389. Best. *H. Precht* 2256. Best. im Wasser *Houzeau* 366. Best. im Wein *J. Nessler* 1161. *G. Lunge* 928. Einw. von Sauerstoff, Ozon *Berthelot* 275.
- Schwefelsäureäthyläther, Darst., Eig. *P. Claësson* 1205. 1720.
- Schwefelsäurechlorhydrin, Einw. auf Sulfobenzid *R. Otto* 214.
- Schwefelsäuremethyläther *P. Claësson* 1719.
- Schwefelsaure Salze *Etard* 838. Red. durch Spaltpilze *A. Fitz* 480. Darst. durch Fällen mit conc. Schwefelsäure *Etard* 360.
- Schwefelverbindung, organ., Bild. bei der Fäulniss von Eiweiss *E.* und *H. Salkowski* 651.
- Schwefelwasserstoff, Reindarstell. *R. Otto* 215. Anw. bei Anal. auf trockenem Wege *Carnot* 2158. Verh. gegen die Salze der Schwermetalle *Delffs* 2182. Zers. durch Metalle, Sauerstoff und Halogene *Berthelot* 359. 1018; durch Quecksilber *Berthelot* 2380. Einw. von rauch. Salpetersäure *F. Kessel* 2305.
- Schwefelwasserstoffgährung *P. Miquel* 2152.
- Schwefligsäure, Bild. aus auf Weintrauben befindl. Schwefel *J. Moritz* 1938. Anw. zur Desinfection *A. Wernich* 1705. Einw. v. Sauerstoff u. d. elektr. Strom *Berthelot* 275; v. Aluminiumchlorid *A. Adrianowsky* 688. *Gustavson* 853.
- Schwefligsaure Salze als Antichlor *G. Lunge* 404.
- Scillain, Vork., Eig. *E. v. Jarmersted* 2165.
- Sebacinsäure, Dest. mit Kalk *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 2384.
- Secale cornutum s. Mutterkorn.
- Seewasser, Gehalt an Lithium *Dieulafait* 1211. Luft- u. Kohlensäuregehalt *H. Tornøe* 1472. 2018.
- Seide, Ueb. d. Einfluss d. chem. Zus. des Wassers bei d. Herst. d. Rohseide *L. Gabba* u. *O. Textor* 17.
- Seife, Trenn. von Fetten *J. Wolff* 2257.
- Selen, Vork. *T. Nordström* 1723. Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Anwesenh. an Stelle d. Schwefels im Ultramarin *Morel* und *Plicque* 279. Einw. auf Metallsulfide *A. Potilitzin* 697; auf Wasser *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 846.
- Selenigsäure, Uransalze *R. Sendtner* 665.
- Selenwasserstoff, Zers. durch Quecksilber *Berthelot* 2380.
- Senföle, Einw. von Phosphorpentachlorid *A. W. Hofmann* 1126.
- Senfölessigsäure *A. Lange* 598. Const. *C. Liebermann* u. *A. Lange* 1588.
- Senfsamen, Glucosid des weissen *H. Will* u. *A. Laubenheimer* 2384.
- Serin, Eig. *P. Melikoff* 2228.
- Serpentine aus d. Aostathal, von Verrayes, Anal. *A. Cossa* 137. 672.

- Serpentinmasse bei Reichenstein, Zus. *R. Hare* 1895.
- Serumalbumin, Fäulniss *E. u. H. Salkowski* 648.
- Sesquisulfalte, Bild. zusammengesetzter *Etard* 838.
- Sesquizinpropyljodid, Zus. *Ca-hours* 1212.
- Siedepunkt, wärmemechan. Beziehung zwischen dems. und dem Schmp. d. starren Elemente *H. F. Wiebe* 788.
- Siedepunkte, Best. hoher *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360; der Aether d. Oxysäuren *L. Schreiner* 179.
- Siedepunktsvolume von Flüssigkeiten, berechnet aus den Volumeneinheiten der sie bildenden Gase *W. Ramsay* 1024. 1557.
- Siemens'sche Oefen, Anal. der Gase *Coquillon* 2081.
- Silber, Absorpt. v. Sauerstoff *Dumas* 277. Einw. v. Eisenchlorid *D. Tommasi* 137; v. Phosphor *O. Emmerling* 152.
- , arsensaures, Zus. *H. Salkowski* 1449.
- , chlorsaures, Ueberwachung mit chlorsaurem Natrium *H. Kopp* 922.
- , salpetersaures, Anwend. zur Best. von Mangan *C. Rössler* 925.
- Silberbromid, Einw. v. Chlor *A. Potilitzin* 695. 697.
- Silberchlorid, Färbung im Sonnenlicht *D. Tommasi* 136. Verh. zum Platinchlorid *S. M. Jörgensen* u. *C. W. Blomstrand* 1729. Einw. v. Brom *Potilitzin* 2369.
- Silbersulfid, Einw. v. Selen *A. Potilitzin* 697.
- Silberultramarin *de Forcrand* u. *Ballin* 362. Zus., Einw. v. Säuren, Haloidalkalien *K. Heumann* 60. 681. Umw. in Kaliumultramarin, Einw. v. Methyl- u. Aethyljodid *K. Heumann* 784. Einw. v. Aethyljodid *de Forcrand* 376.
- Siliciumäther, therm. Unters. *J. Ogier* 1711.
- Siliciumstickstoff, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Chlor, Ammoniak *Schützenberger* 2271.
- Siliciumwasserstoff, Verbrennungswärme, Verflüssigung *J. Ogier* 668. 1709.
- Silurkalkstein von Mjödalen *T. Hjortdahl* 1731.
- Sinalbin, Darst., Eig., Zus., Einw. von Quecksilberchlorid, von Myrosin *H. Will* u. *A. Laubenheimer* 2384.
- Sinapin, Bild. *H. Will* u. *A. Laubenheimer* 2385.
- Sinistrin, Darst., Eig. *O. Schmiedeburg* 704.
- Skatol, Bild. *E. u. H. Salkowski* 651. Darst., Eig., Zus., Dampfd., Trenn. von Indol, physiolog. Wirk. *L. Brieger* 1985. Zus. *M. Nencki* 2387.
- Solanidin, Formel, Acetylierung *Hilger* 665.
- Solanin, Formel, Acetylierung, Einw. v. Salzs. *Hilger* 665.
- Sonne, Temperatur *F. Rosetti* 138.
- Sorbinsäure, Entstehung einer mit ders. isom. Säure *Lagermark* u. *Eltekoff* 854.
- Sorbit, Einw. von Phosphorpentachlorid *C. J. Bell* 1274.
- Spaltspitze, Lebensfähigkeit bei fehlendem Sauerstoff *M. Nencki* 1470. *J. W. Gunning* 2386.
- Spaltpilzgährungen *A. Fitz* 474.
- Spectralanalyse, Beschreibung einiger quantit. *C. H. Wolff* 128. Anw. der Wasserstofflampe *H. W. Vogel* 2313.
- Speichel, Nachw. v. Salpeters. *P. Griess* 427. Umw. von Glycogen *J. Seegen* 1701. Einw. auf Stärke u. Glycogen *Musculus* u. v. *Mering* 379. 672. 700. Einw. von Alkohol *W. H. Watson* 1217. — von Kranken, Unters. *Pouchet* 2161.
- Speitäubling s. *Agaricus integer*.

- Spinell, Anal. eines blaugrünen von Tiriolo *F. Mauro* 685.
- Spreewasser, Best. d. organ. Substanzen *F. Tiemann* u. *C. Preusse* 1919.
- Ställdalener Meteor *G. Lindström*, *A. Nordenskiöld* 1724.
- Stärke, Verzuckerung *H. T. Brown* u. *J. Heron* 1477. *M. Baswitz* 1827. Umw. in Dextrose *Riban* 380. Umw. durch Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment *Musculus* u. *v. Mering* 379. 672. 700. Umw. im Organismus *Bimmermann* 2168. Einw. von Diastase *A. Herzfeld* 2120; v. Diastase od. verd. Schwefels., Const. *Musculus* u. *Gruber* 287; v. Chlorschwefelsäure *P. Claesson* 1721. 2017.
- Stärkemehl, Best. in Würsten *L. Medicus* und *E. Schwab* 1285.
- Stahl, chem. Zus. und physikal. Eig. verschiedener Sorten *Deshayes* 840. Fabrikation aus phosphorhaltigem Erz. *Bolckon*, *Vaughan* u. *Co.* 850. Gase in dems. *F. C. G. Müller* 93. Best. des Chrom- und Wolframgehalts *R. Schöffel* 1863. Behandeln mit Aether und Petroleum *L. Smith* 1709. Wirk. eines Magnesiumzusatzes *T. Fleitmann* 455.
- Stassfurt, brennbare Gase in d. Kalisalzbergwerken *H. Precht* 557.
- Stearinsäure, Bild. aus Cholsäure *P. Latschinoff* 1022. 1518. *H. Tappeiner* 1627. Nichtbild. aus Cholsäure *M. Kutscheroff* 2325. Siedep. *T. Carnelley* und *W. C. Williams* 1360. Best. und Trenn v. Oelsäure *David* 280. Umw. in Margarinsäure *F. Krafft* 1670.
- Steinkohle, Bild. *Fremy* 2077. Zus. *Guignet* 1209.
- Steinsalz von Wielizka, spec. Gew. *F. Rüdorff* 251.
- Sterengesetz *H. Schröder* 119. 1611.
- Stickoxyd, Bild. aus Salpeter *A. Wagner* 2256. Verflüss. *Cailletet* u. *R. Pictet* 274. Thermochem. Unters. *J. Thomsen* 1727. 2062. Absorpt. durch Eisenoxydulsalze *Gey* 2262. Einw. von pyrogallussaurem Kalium *Lechartier* 2162.
- Stickoxydul, thermochem. Unters. *J. Thomsen* 1727. 2062.
- Stickstoff, Vork. *H. Precht* 557. Vork. in Eisen und Stahl *F. C. G. Müller* 93. Vork. im diabet. Harn *Méhu* 2159. Verflüss. *Cailletet* und *R. Pictet* 274. Atomrefraction *J. W. Brühl* 2141. Ausscheidung von gasförmigem aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen *J. Seegen* und *J. Nowak* 1703. Siedepunktsvolume *W. Ramsay* 1024. 1557. Oxyd. durch Fermente *Schlösing* u. *Müntz* 294. Oxyd. mit Palladiumwasserstoff *F. Hoppe-Seyler* 1553. Best. *H. Schiff* 644. *A. R. Leeds* 2098. *W. Hankó*, *A. Fleischer* u. *Nemes* 451. Best. im Dünger *A. Rémont* 1015; im Harn *W. Schröder* 704; in Salpetersäureäthern *J. Tschelzoff* 1486. Nachw. in organ. schwefelhalt. Substanzen *O. Jacobsen* 2318.
- Stickstoffoxyde, Bild. d. den elektr. Bogen *T. Wills* 135.
- Stilben, Bild. *C. Liebermann* u. *J. Homeyer* 1975. Bild., Oxyd. *E. Demole* 2246. Farbreactionen mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1420.
- Stroh, Einw. von Säuren *A. Girard* 2085.
- Strontium, arsensaures, Zus. *H. Salkowski* 1449.
- Strontiumbromid, Einw. v. Chlor, v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695.
- Strontiumchlorid, Einw. v. Sauerstoff *A. Potilitzin* 695.
- Strontiumhydrat, Einw. v. Chlor *J. König-Weisberg* 346. 511.
- Strontiumsulfid, Bildungswärme *Sabatier* 1211.
- Strukturformeln aromat. Verb. *E. Wroblevsky* 161.
- Strychnin, spec. Gew. *F. W. Clarke*

1399. Absorpt.-Spectr. *A. Meyer* 271. Reaction von Ueberchlorsäure *G. Fraude* 1559. Einw. v. Baryt *Gall* u. *Etard* 374.
- Strychninplatinchlorid, spec. Gew. *P. W. Clarke* 1399.
- Strychnos triplinerva, Geh. an Curare *Conty* u. *de Lacerda* 2269.
- Styccerinsäure s. Phenylglycerinsäure.
- Styphninsäure, Darst., Eig., Red., Einw. von Säuren, von Brom, Kaliumsalz *V. Merz* u. *G. Zetter* 681. 2035.
- Styrol, Bild. *M. Filati* u. *A. Piccini* 296. 1308. 1700.
- Styrolen, Drehungsvermögen *Berthelot* 840.
- Suberinsäure, Darst., Eig., Dest. mit Kalk *R. S. Dale* u. *C. Schorlenmer* 2383.
- Succinylchlorid, Einw. auf Oxalsäure *R. Anschütz* 2281.
- p*-Sulfaminbenzoësäure, Bild. *C. Fahlberg* 1050.
- Sulfanilsäure Darst. *J. Post* 1461. Eig., Oxyd., Einw. von Phosphorpentachlorid, Salze (Ammonium, Anilin, Barium, Kalium, Kupfer, Natrium) *C. Laar* 2176. Reag. auf Salpetrigs. *P. Griess* 427. Einw. v. Bariumhydrat *C. Girard* 290; v. Salpetrigs. u. Fluorwasserstoffs. *W. Lenz* 580; von Methyljodid *P. Griess* 2116.
- Sulfhydantoin, Const. *A. Lange* 595; *ders.* u. *C. Liebermann* 1588. *R. Andreasch* 1385. Oxyd. *R. Maly* 967. Einw. von Bariumhydrat *R. Andreasch* 1385.
- Sulfobenzid, Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin *R. Otto* 214.
- Sulfobenziddisulfosäure, Bild., Bariumsalz *R. Otto* 214.
- o*-Sulfobenzoësäure, Bild., *C. Fahlberg* 1050.
- Sulfocycanganidin, Entschwefelung *S. Byk* 1013. 2180.
- Sulfocyanpropionsäureäther, Bildung *B. Freytag* 2182.
- Sulfocyanverbindungen, Umw. in Cyanverb. (Preisaufl. des Vereins f. Gewerbfl.) 311.
- Sulfosäure $C_{16}H_{12}SO_3$, Bild., Eig. *R. Fittig* 1741.
- Sulfotoluid, Darst., Eig., Const. *R. Otto* 1175; Siedep. *J. M. Crafts* 1177.
- Sulfoverbindungen s. a. Thioverb. Sumpfgas s. Methan.
- Superphosphate, Werthbestimm. *H. Albert* und *L. Siegfried* 1134. *E. Wein*, *L. Rösch* und *J. Lehmann* 2174. Herst. aus reinem Material *E. Wein* 2175. Rückverwandlung *Joulié* 2086.
- Syenit von Reichenstein, Anal. *R. Hare* 1895.
- Sylvestren, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* und *G. Harrow* 1131.
- Synanthrose, Darst., Eig. *E. Dieck* und *B. Tollens* 2173.
- Synthesen im Thierkörper *E. Baumann* und *C. Preusse* 706.
- Syntonin aus Chondrin *R. Petri* 267.

T.

- Tabak, Verbess. *A. de Negri* 2369. Anal. versch. Sorten *L. Ricciardi* 683.
- Talgdrüsen der Vögel, Secret. *D. de Jonge* 2165.
- Tannin s. Gerbsäure.
- Tartronsäure, Bild. *H. Brunner* 542. Bild., Eig., Salze (Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Natrium, Silber) *M. Gruber* 514. Einw. von Harnstoff und Phosphorpentachlorid *E. Grimaux* 370.
- Taschenspectroskop, Universalstativ für dass. *F. v. Lepel* 263.
- Taurocholsäure, Gew. aus Galle *G. Hüfner* 1207.
- Tazma, Zus. *A. Villiers* 671.
- Tellur, an Stelle d. Schwefels. im Ultramarin *Morel* u. *Plicque* 279. Einw. auf Wasser *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 846.

- Tellurbromid, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360.
- Tellurchlorid, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360.
- Tellurtetrachlorid, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360.
- Temperaturbestimmungen *F. Rossetti* 138.
- Terbin aus Gadolinit *P. T. Cleve* 837.
- Terbium, Fluorescenz der Salzlös. *Soret* 2078.
- Tereben, Nichtexistenz *H. E. Armstrong* u. *W. A. Tilden* 1357. 1752.
- Terebenthen, Einw. von Salzsäure *W. A. Tilden* u. *G. Harrow* 1131.
- Terebilen *J. de Montgolfier* 375.
- Terephtalsäure, Bild. aus Terpen-
tinöl *K. Preis* u. *B. Raymann* 219.
- Terephtalsulfosäure, Bild., Eig.,
Salze (Barium, Kalium) *L. B. Hall*
u. *J. Remsen* 1432.
- Terpen (linksdreh.), Darst., Eig., Verh.
zu Reag. *F. Flawitzky* 856. 2354.
- Terpene, Hydratation *F. Flawitzky*
1022. 1406. Zus. *H. E. Armstrong*
1357. Einw. v. Salzsäure *W. A.*
Tilden u. *G. Harrow* 1131; von
Schwefelsäure *H. E. Armstrong*
1759; *ders.* u. *W. A. Tilden* 1357.
1752.
- Terpenhydrat (inksdreh.), Darstell.,
Eig., Einw. von Essigsäureanhydrid
F. Flawitzky 2355.
- Terpentinhydrochlorid, Einw. v.
Natrium *E. H. Letts* 135.
- Terpentinöl als Ozonüberträger *J.*
Schiel 507. Einw. v. Jod *K. Preis*
u. *B. Raymann* 219. *H. E. Arm-*
strong 1756; von Schwefelsäure
ders. und *W. A. Tilden* 1752. *F.*
Flawitzky 2354.
- Terpilen, Bild. *H. E. Armstrong* u.
W. A. Tilden 1357. 1754. Bild.,
Eig. *Bouchardat* 375.
- Terpin, Zus., Eig. *W. A. Tilden* 848.
Ident. mit Diisoprenhydrat u. Kaut-
schin *Bouchardat* 2261.
- Terpinhydrat, Bild., Eig. *F. Flawitzky*
1022. 1406.
- Terpinol *J. de Montgolfier* 375. Zus.
Flawitzky 857. Zus., Eig. *W. A.*
Tilden 828.
- Terpinylen, Bild., Eig. *W. A. Tilden*
u. *G. Harrow* 1131.
- Tetraäthylammoniumferricyanid
Darst., Eig. *O. Bernheimer* 408.
- Tetraäthylammoniumjodid, Dichte
H. Schröder 562.
- Tetraamylharnstoff, Darst., Eig.,
Zus. *E. Custer* 1332.
- Tetrabenzoyljapaconin, Darst., Eig.
C. R. A. Wright u. *A. P. Luff*
1215.
- Tetrabromacetyldaphnetin, Bild.,
Eig. *C. Stinkel* 113.
- Tetrabromäthan *R. Anschütz* 2073.
Darst., Eig. *J. Denzel* 2207.
- Tetrabromaurin *R. S. Dale* u. *C.*
Schorlemmer 301.
- Tetrabrombernsteinsäure, Vers.
zur Bild. *E. Brandowski* 2215.
- Tetrabromdiacetylquercetin, Dar-
stell., Eig., Zus. *C. Liebermann* u.
S. Hamburger 1185.
- Tetrabromquercetin, Bild., Eig.,
Zus., Acetylierung *C. Liebermann* u.
J. Hamburger 1185.
- Tetrabromquercitrin, Darst., Eig.,
Zus., Einw. von Schwefelsäure *C.*
Liebermann u. *S. Hamburger* 1184.
- Tetrachloräther, Formel *L. Henry*
1836.
- Tetrachloräthylen, Melekularrefrac-
tion *J. W. Brühl* 2141. Verh. ge-
gen Sauerstoff *L. Henry* 1838.
- Tetrachlordiamidoazobenzol *A.*
Krause 47.
- Tetrachlorjod, Nichtbestehen dess.
J. B. Hannay 302.
- Tetrachlorknallplatin, Darst., Eig.
E. v. Meyer 130.
- Tetrachlornaphtalinsulfochlor-
id (α - u. β -), Darst., Eig. *O. Wid-*
mann 959. 2229.
- Tetrallylammoniumbromid, Dar-

- stell., Einw. von Kali *Groscheintz* 2090.
- Tetramethylammoniumferricyanid, Darst., Eig. *O. Bernheimer* 408.
- Tetramethylammoniumjodid, Dichte *H. Schröder* 562.
- Tetramethyldiamidobenzophenon, Darst., Eig. Salze (salzs., Platindoppel) *W. Michler* u. *G. Moro* 1169.
- Tetramethyldiamidodiphenylmethan, Bild. *O. Fischer* 1689; *W. Michler* u. *F. Salathé* 1789; *ders.* u. *K. Meyer* 1792. Darst., Eig., Const., jodwasserstoffsäures Salz *O. Döbner* 810. Bild., Eig., Einw. von Methyljodid, von Salpetrigs., Salze (salzs., Platindoppel) *W. Michler* u. *G. Moro* 1169.
- Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan, Darst., Eig., Oxyd. *O. Fischer* 1688.
- Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Bittermandelölgrün, Eig. *E.* u. *O. Fischer* 796. Kryst. Unters. *O. Lehmann* 798. Darst., Einw. von Methyljodid, von Salzsäure, salzs. Salz *O. Fischer* 1685.
- Tetramethylharnstoff, Darst., Eig. *W. Michler* u. *C. Escherich* 1164. Dampfdichte *W. Knecht* 1164.
- Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Darst., Eig., Einw. von Brom, salzsäures Salz, Jodmethylat *C. Wurster* u. *H. F. Morley* 1814.
- Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig., Oxyd., Salze (Platindoppel, salzs., schwefels.) *C. Wurster* 526. 2071. Oxyd., Einw. von Brom, von Salpetrigsäure *C. Wurster* und *E. Schobig* 1807.
- Tetramethylphenylendiamin (*m*- u. *p*-), ferrocyanwasserstoffsäures *C. Wurster* u. *L. Roser* 1826.
- Tetramethyltoluylendiamin, Darstellung, Eig., Jodmethylat *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1802.
- Tetramethyltriamidotriphenylmethan, Bild., Eig., Methylierung *E.* u. *O. Fischer* 796.
- Tetranitro-*o*-amidophenylbenzoësäure, Darst., Eig. *W. Suida* 1405.
- Tetranitroanthrarufin, Darst., Eig., Salze (Kalium, Magnesium, Natrium) *C. Liebermann* 188.
- Tetranitrochryszin, s. Chryszminsäure.
- Tetranitrochrysen, Darst., Einw. von Brom, Red. *A. Adler* 1892.
- Tetraphosphortrisulfid, Darstellung, Eig., Dampfd. *G. Ramme* 1351.
- Tetrazodiphenyl, salpetersäures, Bild., Eig., Einw. v. Jodwasserstoff *H. Schmidt* u. *G. Schultz* 489.
- Tetrinsäure, Eig., Const. *E. Demarçay* 379. 842.
- Tetrolsäure, Darst., Eig. *G. W. A. Kahlbaum* 2337. Synth., Eig., Salze (Gold, Kupfer, Natrium, Quecksilber, Silber) *Lagermark* 853.
- Teukrin aus *Teucrium fruticans* *A. Oglialoro* 296.
- Thallium, Aufbewahr. *J. Schiel* 507. —, salpetersäures, Verh. zu Salpetersäurehydrat 2268.
- Thaumasit, Vork. *G. Lindström* 1723.
- Thebain, Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1422.
- Thee, chines., Unters. *J. M. Eder* 1352.
- Theer, animalischer, Bestandth. *H. Weidel* 1989.
- Theobromin, quant. Best. im Cacao und der Chokolade *G. Wolfram* 1135.
- Thermochemie *R. Pictet* 2149.
- Thiacetsäureäther (Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Isopropyl-, Isobutyl-). Darst. *O. Wallach* und *H. Bleibtreu* 1062.
- Thialdin, Unw. in Aethylendisulfosäure *J. Guareschi* 682.
- Thiercellulose, Zus., Verzuckerung,

- Ident. mit Pflanzencellulose *A. P. N. Franchimont* 1938.
- Thierkörper, Einw. von Phenyl-, Diphenylarsinsäure und Kakodylsäure *H. Schulz* 21. 22.
- Thiocarbamid s. Thioharnstoff.
- Thiodiäthyloxamid, Darst., Eig., Einw. von Aethylbromid u. Natriumäthylat *O. Wallach* und *P. Pirath* 1063.
- Thiodiglycolsäure, Darst., Salze (Barium, Kalium, Quecksilber, Silber) Eisenreaction *R. Andreasch* 1385. 1390. Bild. *R. Böttinger* 1956. Eisenreaction *C. Liebermann* und *A. Lange* 1589.
- Thioharnstoff, Dichte *H. Schröder* 562. Umw. in Biguanmid *B. Rathke* 776. Einw. von Benzylchlorid *A. Bernthsen* und *H. Klinger* 574; v. Chlorpropionsäureäther, v. Propionsäureanhydrid *B. Freytag* 2181; v. Brom- und Amidobarbitursäure *E. Mulder* 2309.
- Thionursäures Ammonium *E. Grimaux* 378.
- Thiooxybuttersäure *E. Duvillier* 281.
- Thiooxyvaleriansäure *E. Duvillier* 281.
- Thioresorcin, Einw. v. Chloroessigsäure *S. Gabriel* 1639.
- Thiosulfopropionsäure, Vers. z. Darst. *Dupré* 286.
- Thiouramidobarbitursäure, Darstell., Eig., Einw. v. Schwefelsäure *E. Mulder* 2309.
- Thomsenit v. Loven *W. C. Brögger* 1731.
- Thone, feuerfeste *W. Cronquist* 1726.
- Thonerde, Darst. *A. Guyard* 2085. Verh. zu Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092. Verh. alkal. Lösungen geg. Schwefelwasserstoff *G. Lösekann* 56. Trennung von Eisenoxyd und Mangan *A. Classen* 1015.
- Thonerdehydrat, isomeres., Lösl. in Ammoniak *C. F. Cross* 849.
- Thulium, neues Metall im Erbin, Spectr. *Cleve* 2266. *Soret* 2267.
- Thymol, spec. Gew. 252. *F. Rüdorff* 252.
- Thymole aus Campher *E. Paternò* und *F. Canzoneri* 383; aus Cumocymol ders. u. *P. Spica* 384.
- Titanate von Småland, Unters. *C. W. Blomstrand* 1721.
- Tolan, Bild., Oxyd., Dampfd., Einw. von Chlor, von Brom *C. Liebermann* und *J. Homeyer* 1974.
- Tolandichloride, Darst., Trenn., Zus., Einw. v. Zink *C. Liebermann* und *J. Homeyer* 1973.
- Tolantetrachlorid, Bild., Eig. Einw. von Natrium, von Zinkstaub, von Schwefelsäure *C. Liebermann* u. *J. Homeyer* 1971. Kryst. Best. *Hirschwald* 1972.
- Toluidin, Bild.-Wärme *W. Ramsay* 1360. Einw. von Azoxybenzol *C. Girard* und *Caventou* 290.
- o*-Toluidin, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Einw. von Chlorkohlensäureäther *G. Lachmann* 1350. Einw. v. Cyanamid *F. Berger* 1859. *E. Erlenmeyer* 1984; von Chlorkohlensäureäther, von Harnstoff *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2324.
- m*-Toluidin, Best. im rohen Toluidin *C. Wurster* und *C. Riedel* 1802. Rolle bei der Fuchsinbild. *P. Monnet*, *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 445.
- p*-Toluidin, spec. Gew. *F. Rüdorff* 252.
- Toluidin (*o*-, *m*-, *p*-) Einw. auf Kobalt- u. Nickelchlorür *E. Lippmann* u. *G. Vortmann* 81.
- Toluidin (*o*- u. *p*-) Einw. auf Bernsteinsäure *G. v. Bechi* 25. 320.
- Toluol, Bild. aus Terpentinöl *K. Preis* u. *B. Raymann* 219. Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Oxyd. mit Palladiumwasserstoff *F. Hoppe-Seyler* 1553. Umw. in Tolantetrachlorid *C. Liebermann* u. *J. Homeyer* 1971. Einw. v. Aluminiumchlorid u.

- Sauerstoff *Friedel* u. *Crafts* 289; von Phosphor- und Aluminiumchlorid *A. Michaelis* 1009.
- Toluoldisulfamid, Bild., Eig., Oxyd. *C. Fahlberg* 1051.
- Toluolroth s. Rosanilin.
- o*-Toluolsulfamid, Reindarst., Oxyd. *C. Fahlberg* u. *J. Remsen* 469. Oxyd. *C. Fahlberg* 1048.
- Toluolsulfochlorid, Einw. v. rauchender Schwefelsäure *C. Fahlberg* 1048; von Dimethylanilin *W. Michler* u. *K. Meyer* 1791.
- Toluol-*m*-sulfosäure *C. Fahlberg* 1048.
- Toluolsulfosäuren, Darst., Eig., Trenn., Chloride, Amide, Salze (Ammonium, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Natrium, Silber, Zink) *P. Claesson* und *K. Wallin* 1848. (Chloride, Amide, Anilide, Toluidide) *F. H. S. Müller* 1348.
- Toluolsulfür (*di-p*-), Darst., Eig., Oxyd. *R. Otto* 1175.
- Toluylen, Bild. *R. Kade* 2013.
- Toluylenblau, Darst., Eig., Red., Einw. von *m*-Toluylendiamin, Salze *O. N. Witt* 931. 1025.
- o*-Toluylendiamin, Einw. von Acetophenon, Acetessigäther *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 951.
- m*-Toluylendiamin, Einw. auf salzsaures Nitrosodimethylanilin, auf Toluylenblau *O. N. Witt* 931. 1025.
- p*-Toluylendiamin, Darst., Eig., Einw. v. Eisessig, Salze (salzschwefels., Platindoppel) *C. Hell* u. *P. Schoop* 723.
- Toluylendiamine, Const. *R. Nietzsche* 2236.
- Toluylendisulfacetsäure, Darst., Eig., Zus. *S. Gabriel* 1640.
- Toluylendisulfhydrat, Darst., Eig. *Dennstedt* 1640. Einw. von Chloroessigsäure *S. Gabriel* 1640.
- Toluylenroth, Darst., Eig., Salze *O. N. Witt* 936. 1025.
- Toluylenviolett, Darst., Eig., Salze *O. N. Witt* 938. 1025.
- o*-Toluylsäure, Bild., Oxyd. *J. Piccard* 579.
- p*-Toluylsäure, Eig., Einw. von Schwefels., Amid, Methyläther *H. Fischli* 615. 681.
- α*-Toluylsäure, Bild. *E. u. H. Salkowski* 107. 648. 701. Verh. im Organismus *dies.* 653. Dichte *H. Schröder* 1612. Einw. von Phosphorpentachlorid, Umw. in Benzyl-naphtylketon, in Desoxybenzoin *C. Gräbe* u. *H. Bungener* 1078.
- Toluylsäuren, Darst., Eig., Chloride, Aethyläther, Umw. in die Phenylketone *E. Ador* u. *A. A. Ralliet* 2298.
- Toluylsuccinamide, Darst., Eig. *G. v. Bechi* 320.
- Toluylsuccinaminsäuren, Darst., Eig., Bariumsalze *G. v. Bechi* 322.
- Toluylsuccinimide, Darst., Eig., Einw. v. Ammoniak, v. Baryt *G. v. Bechi* 25. 320.
- m*-Toluylsulfaminsäure, Oxyd. *J. Remsen* u. *R. D. Coale* 1436.
- p*-Toluylsulfaminsäure, Kalischmelze, Oxyd. *L. B. Hall* u. *J. Remsen* 1432. Oxyd. *O. Jacobsen* 2316.
- p*-Toluylsulfosäure, Darst., Eig., Salze (Barium, Blei, Magnesium, Silber), Amid *H. Fischli* 616.
- o*-Tolyläthylurethan, Bild., Eig. *G. Lachmann* 1349.
- Tolyldimethylamidophenylsulfon, Darst., Eig., Red., Einw. v. Salzsäure, von Salpetersäure *W. Michler* u. *K. Meyer* 1793.
- Tolylharnstoff (*m*- und *p*-), Darst., Eig. *J. Cosack* 1450.
- o*-Tolylisocyanat, Darst., Eig., Umw. in Ditolylharnstoff *R. H. C. Nevile* und *A. Winther* 2324.
- Tolylphenol, Darst., Eig., Acetylderiv. *G. Mazzara* 2366.

- Tolylphosphorchlorür, Darst. *A. Michaelis* 1009.
- o*-Tolylsenföhl, Einw. von Chlor *G. Lachmann* 1349.
- o*-Tolylurethan, Darst., Eig., *J. Cosack* 1450. *R. H. C. Nevile* und *A. Winther* 2324.
- Topinamburknolle, Bestandtheile *E. Dieck* und *B. Tollens* 2173.
- Torf, Verh. zu Reag. *Fremy* 2077.
- Traganthgummi, Einw. von chromsauren Salzen im Licht *J. M. Eder* 1206.
- Traubencarbonsäure, Bild., Silbersalz *H. Brunner* 543.
- Traubenkrankheit, Schwefel als Mittel *J. Moritz* 1938.
- Traubensäure, Einw. von *Penicillium glaucum* *J. Le Bel* 2163.
- Traubenzucker s. Dextrose.
- Triacetin, Bild. *M. Breslauer* 2021.
- Triacetonamin, Oxyd., chromsaure Salze *W. Heintz* 1203.
- Triacetyloxychrysin, Darstell., Eig., Zus. *C. Liebermann* und *J. Dehnst* 1289.
- Triacetyltrioxychinon, Darstell., Eig., Einw. v. Natronlauge *V. Merz* und *G. Zetter* 2043.
- Triacetyltrioxytulochinon, Darstell., Eig. *V. Merz* und *G. Zetter* 2045.
- Triäthylbenzol, Bild. *Balshorn* 2093.
- Triäthylenborsäureäther, Darst., Eig. *C. Counciler* 133.
- Triallylamin, Darstell. *Grosheintz* 2090. Darst., Eig., Salze (salzs., Platindoppel) *A. Pinner* 2053.
- Triamidoresorcin, Darst. *V. Merz* u. *G. Zetter* 2040.
- Triamylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *E. Custer* 1331.
- Tribenzoyltrioxychinon, Darst., Eig. *V. Merz* u. *G. Zetter* 2043.
- Tribromacrylsäure *H. B. Hill* 660.
- β -Tribromäthan, Umw. in Tetra-, Penta- u. Hexabromäthan *J. Denzel* 2207.
- Tribromäthylen, Formel *L. Henry* 1836.
- Tribrom-*o*-amidophenylbenzoesäure, Darst., Eig. *W. Suida* 1405.
- Tribrombenzol, Einw. von Salpetersäure *C. Wurster* u. *A. Beran* 1821.
- Tribromdinitrochrysen, Darstell., Eig., Zus. *A. Adler* 1894.
- Tribromnaphthalin *S. Jolin* 1715.
- Tribromphenol aus *p*-Kresol und Bromwasser *E. Baumann* und *L. Brieger* 804.
- Tribromphenolbrom, Darst., Eig., Verh. zu Reag. *R. Benedikt* 1005. 2255.
- Tribromresochinonbromid *R. Benedikt* 1005.
- Tribromresorcinbrom *R. Benedikt* 1005.
- Tributylamin, Gew., Eig., Golddoppelsalz *A. Ladenburg* 948.
- Tricarballylsäure, Vork. im Rübensaft *E. O. von Lippmann* 1649. *F. Weyr* 1651.
- Tricarboxypyridinsäure, Bild., Eig. Salze *J. J. Dobbie* u. *W. Ramsay* 392.
- Trichloracetal, Bild., Eig. *Byasson* 368.
- Trichlorbuttersäure, Schmp. *G. W. A. Kahlbaum* 2337.
- Trichloressigsäure, Wärmetön. bei Verb. mit Natron *W. Luginin* 696.
- Trichloressigsäureanhydrid, *P. de Clermont* 281.
- Trichloressigsäures Natrium. trockne Dest. *L. Henry* 1844.
- Trichlorhydrin, Bild., *Krestownikoff* 1488.
- Trichlormethylsulfochlorid, Einwirkung v. Dimethylanilin *W. Michler* u. *G. Moro* 1168.
- Trichlornaphthalin, Darst., Eig., Oxyd., Const. *O. Widmann* 959. 1714. 2230.
- Trichloroxyknallplatin, Darst., Eig. *E. v. Meyer* 130.

- Trichlorquercit, Bild., Eig., Einw. v. Salzsäure *L. Prunier* 288.
- Tridecylsäure, Darst., Eig. *F. Krafft* 1668.
- Tridymit, Darst. von künstl. *Hautefeuille* 279.
- Triepinsäure, Bild. *Maumené* 372.
- Trihydrostrychnin, Bild., Eig. *Gall* u. *Etard* 374.
- Trimellithsäure, Bild. *O. Emmerling* 1444. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *C. Schreder* 1257.
- Trimethylamin, Gew. *C. Vincent* 2161. Verflüssigung durch Druck und Kälte *A. W. Hofmann* 1123. Zus. des Handelsprod. *Duvillier* u. *Buisine* 2089. Einw. auf Chorhydrin *Hanriot* 284; auf Schwefelkohlenstoff *Blennard* 368.
- Trimethylcarbinamin, Eig., Salze (jodwasserstoffs., salpeters., salzs., schwefels., thiocarbamins., Platindoppel) *Rudneff* 1023.
- Trimethylenbromid, Darst. *Erlenmeyer* 1354.
- Trimethylfluorescein, Darst., Eig. *H. Schwarz* 2183.
- Trimethylglyceramin, Bild., Eig. *Hanriot* 284.
- Trimethyl-*p*-phenylendiamin, Darst., Eig., Oxyd., Acetylverb., Einw. von Salpetrigsäure *C. Wurster* u. *E. Schobig* 1810.
- Trimethyl-*p*-rosanilin, Bild. aus Aurin *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 850.
- Trimethylsulfanilsäure, Darst., Eig., Const., Platindoppelsalz *P. Griess* 2116.
- Trimethyltriamidobenzol, Darst. Eig., Acetylverb. *C. Wurster* u. *E. Schobig* 1812.
- Trinaphtylstibin, Darst. *W. Smith* 675. 720. 852.
- Trinitrobenzolsulfamid, Darst., Eig. *W. Michler* u. *G. Blattner* 1167. Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
- Trinitrokesol, Bild. *C. Wurster* u. *C. Riedel* 1799.
- Trinitroorcin, Darst., Eig. *V. Merz* u. *G. Zetter* 681. 2039.
- Trinitrophenol s. Pikrinsäure.
- Trinitroresorcin s. Styphninsäure.
- Trinkwasser s. Wasser.
- Trioxychinon, Darst., Eig., Einw. von Phosphorpentachlorid, Einw. von Acetyl- und Benzoylchlorid, von Brom, Salze (Barium, Blei, Silber) *V. Merz* u. *G. Zetter* 2040.
- Trioxycholesterin, Const. *P. Latschinoff* 1528.
- Trioxytoluchinon, Darst., Eig., Red., Einw. von Acetylchlorid, Silbersalz *V. Merz* u. *G. Zetter* 2044.
- Triphenyläthan, Bild. *E. Demole* 2247.
- Triphenylguanidin, Einw. von Phenylsenföhl *B. Rathke* 775.
- Triphenylmethan, Bild., Nachw. *A. Baeyer* 644. Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1421.
- Triphenylmethancarbonsäure, Darst., Eig. *A. Baeyer* 644.
- Triphenylstibin, Bild. *W. Smith* 675. 720. 852.
- Triphenylthiodicyandiamin, Darstell., Eig., Entschwefelung, salzsaures Salz *B. Rathke* 774.
- Triphosphorhexasulfid, Einw. von Wasser *G. Ramme* 1350.
- Tri-*o*-tolylguanidin, Darst., Eig., Einw. von Cyan Platindoppelsalz *P. Berger* 1857.
- Tri-*o*-tolylloxalylguanidin, Darst., Eig., Einw. von Salzsäure *F. Berger* 1858.
- Trizinnamyl, Darst., Eig. *Cahours* u. *Demarçay* 2153.
- Trizinnisobutyl, Darst., Eig., Einw. von Alkalien *Cahours* u. *Demarçay* 2153.
- Trizinnpropyljodid, Darst., Eig. *Cahours* 1212.
- Tropaeoline *O. N. Witt* 258.
- Tropasäure, Synth., Einw. von Phos-

- phorpentachlorid, Aethyläther *A. Ladenburg* 947.
- Tropid, Bild., Eig. *A. Ladenburg* 943. 947.
- Tropidin, Darst., Eig., Einw. von Aethyljodid, Salze (pikrins., salzs., Platin und Golddoppel) *A. Ladenburg* 944.
- Tropin, Dest. mit Barium- und Calciumhydroxyd, Einw. von rauch. Salzsäure *A. Ladenburg* 944.
- , tropasaures, Umw. in Atropin *A. Ladenburg* 941.
- Türkischrothöl, Anal. *G. Stein* 1174.
- Tunicin s. Thiercellulose.
- Turpenyl *E. H. Letts* 135.
- Tyrosin, Spalt. d. Fäulniss *Th. Weyl* 354. Nichtbildung ans *p*-Cumarsäure *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* 1609. Vork. in Lupinenkeimlingen und Kartoffeln *E. Schulze* und *J. Barbieri* 1924. Const., Umw. in Hydro-*p*-cumarsäure *E. Baumann* 1450.
- U.
- Ueberbromsäure, Vers. zur Darst. *G. Wolfram* 2105.
- Ueberchlorsäure als Reagenz auf Alkaloide *G. Fraude* 1558.
- Ueberschweifelsäure, Darst., Eig. *Berthelot* 275.
- Ultramarin, Synth. *E. W. Büchner* 234. Darst., Zus. *A. Rinne* 1323. Zus., Formel *K. Heumann* 784. 2184. Bild. organ. *de Forcrand* 376; mit verschied. Metallen *de Forcrand* und *Ballin* 362. Ueber versch. Sorten *E. Guimet* 278. Ersatz d. Bestandtheile durch andere *Morel* u. *Plicque* 279.
- Umbelliferon, Darst., Eig., Einw. v. Alkalien, Acetylierung, Methylierung *F. Tiemann* u. *C. L. Reimer* 109. 993.
- Umbellsäure, Bild. *F. Tiemann* u. *C. L. Reimer* 993.
- Undecylsäure, Darst., Eig., Zus. *F. Krafft* 1664.
- Ungesättigte Verbindungen, Addition von freiem Sauerstoff *L. Henry* 1838.
- Universalstativ f. d. Taschenspectroskop *F. v. Lepel* 263.
- Unterbromigsäure, Einw. auf stickstoffhalt. Körper *W. Foster* 135.
- Unterchlorigsäure, Darst., Eig., Einw. auf Essigsäureanhydrid, auf Jod *B. Aronheim* 26.
- Unterchlorigsäureäther, Bild., *R. Schmitt* u. *A. Goldberg* 1472.
- Untersalpetersäure, thermochem. Unters. *J. Thomsen* 1727. 2062. Zers. *G. Lunge* 2099. Verh. zu Schwefelsäure *G. Lunge* 1058.
- Untersalpetrigsäure, neue Bildungsweise *W. Zorn* 1509.
- Unterschweifelsäure, Zus., Basicität *H. Kolbe* 2013.
- Unterschweiflignsäure, Einw. v. Jod *Maumené* 2264.
- Unterschweiflignsaures Natrium als Antichlor *G. Lunge* 404.
- Uramidocamphoglycuronsäure, Bild. *O. Schmiedeberg* u. *H. Meyer* 2252.
- Uramil s. Amidobarbitursäure.
- Uran, Atomgewicht *J. Donath* 742. Trenn. vom Eisen *C. Zimmermann* 2254.
- , salpetersaures, Verh. zu Salpetersäurehydrat *Ditte* 2270.
- Uranoxydoxydul, spec. Wärme *J. Donath* 742.
- Urginea s. Meerzwiebel.
- V.
- Valeraldehyd, Einw. v. Anilin *E. Lippmann* u. *W. Strecker* 74. Einw. auf Anilin *H. Schiff* 298, auf Aldehydammoniak *R. Schiff* 297.
- Valeriansäure, Bild. aus Angelica- u. Methylcrotonsäure, Salze (Barium, Calcium, Mangan, Kupfer, Silber, Zink) *E. Schmidt* 252. Darst., Eig., Aethyl- u. Methyläther, Kalksalz *Cahours* u. *Demarçay* 2258. Bild.

- E. Kehler* 338. Einw. von saurem schwefl. Natrium *Loir* 2377.]
 Valerylchlorid, Einw. v. Natrium *W. Brühl* 317.
 Valerylen, Molekularrefraction *J. W. Brühl* 2142. Oxyd. *Lagermark* u. *Eltekoff* 854. Umw. in Terpilen *G. Bouchardat* 375.
 Vanadinit, Vork. *T. Nordström* 1723.
 Vanadium, Anw. für Anilinschwartzbild. *Witz* 1707.
 Veratralbin, Darst. *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1214.
 Veratrin, Absorpt. Spectr. *A. Meyer* 271. Farbreaction mit Antimontrichlorid *W. Smith* 1422.
 Veratrum album und viride, Alkaloide daraus *C. R. A. Wright* u. *A. P. Luff* 1214.
 Verbrennungswärme, Best. *F. Fischer* 1694.
 Verwitterungsversuche *Sohncke* 2190.
 Verryken'sche Zerstörungsmeth. bei toxicolog. Unters. auf Metallgifte *M. Dunin* 2014.
 Vesuvlava, Einw. von Kochsalz- und Wasserdämpfen bei hoher Temp. *M. Coppola* 2368.
 Victoriagrün s. Bittermandelölgrün.
 Vinasse, Verwerth. *C. Vincent* 392.
 Violanilin, Bild. *C. Girard* u. *Ca-ventou* 290. Einw. v. Bariumhydrat *C. Girard* 290.
 Violursäure, Bild., Red. *E. Grimaux* 378.
 Viscosität *A. Guyard* 2084.
 Volumenometer *F. Tschaplowitz* 2099.
 Volumgesetz *H. Schröder* 119. 2191.
 Vorlesungsversuche, Apparat um Quecksilber in d. starren Zust. überzuführen *H. E. Roscoe* 393. Nachw. d. Salpetrigs. im Speichel *P. Griess* 428. Volumetrische Aequivalentz von Sauerstoff und Chlor *A. W. Hofmann* 1119. Analyse der Salzsäure *ders.* 1120. Wasserbild. im grossen Styl. *ders.* 1122. Verflüssigung der Gase, sowohl durch Druck als Kälte *ders.* 1123. Kälteerzeugung durch Aetherverdampfung *ders.* 1125. Compressionsfeuerzeug *ders.* 1126. Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs *C. von Than* 1411; Leitungsvermögen verschied. Körper für Electricität, Verbrenn. des Sauerstoffs in Schwefeldampf *ders.* 1412. Unzerstörbarkeit der Materie bei chem. Metamorphosen *ders.* 1413. Verbreitung der Gase durch Diffusion *ders.* 1414. Diffusion der Gase durch Colloidmembranen *ders.* 1415. Ueberchlorsäurereactionen der Alkaloide *G. Fraude* 1560. Red. von Cadmiumbromid durch Wasserstoff *A. Potilitzin* 2170. Einw. von Schwefelwasserstoff auf rauch. Salpetersäure *F. Kessel* 2305. — s. a. Apparate.
- W.
- Wachs, Prüf. auf Reinheit *F. Becker* 2099. Verfälschungen des Bienenwachses *M. Buchner* 1352.
 Wägen, Vorrichtung zum Versetzen des Reiters *Marx* 2099.
 Wägungen, Red. auf d. luftleeren Raum *G. F. Becker* 663.
 Wärmeentwicklung bei chem. Verb. *Berthelot* 365.
 Wärmemechanische Beziehung zwischen dem Schmp. u. Siedep. d. starren Elemente *H. F. Wiebe* 788.
 Wärmetönungen bei der Salzbildung, Einfluss d. Substitution *W. Luginin* 695.
 Wagen, neue *G. Westphal* 2185.
 Wasser, latente Wärme *O. Petersson* 1718; molek. Spannung zum Phenol, Wärmeerscheinungen beim Mischen mit gesättigten Alkoholen *W. Alexejeff* 2172. Anal., Best. des Kohlenstoffs *A. Dupré* und *H. W. Hake* 299. Anal. *C. M. Tidy* 133. 302. *Frankland, Wanklyn, Dupré* 302. Nachw. d. organ. Substanzen *F. Tie-*
 165*

- mann und *C. Preusse* 1906. Best. organ. Substanzen *Lechartier* 2160. Best. des gelösten Sauerstoff *F. Tiemann* und *C. Preusse* 1768. Ueb. d. Einfluss d. chem. Zus. dess. bei der Herst. der Rohseide *L. Gabba* und *O. Textor* 17. Einfluss gefüllter Gläser auf das Verdampfen *Baudrimont* 2088. Trenn. vom Alkohol durch Dest. *Lebel* 1709. Zers. durch Brom, Jod, Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 846. Einw. von Chlor *Berthelot* 1019. Einw. auf Blei *E. Reichardt* 2015.
- Wasserbildung als Vorls.-Vers. *A. W. Hofmann* 1122.
- Wassermelonen, rother Farbstoff *A. u. G. de Negri* 2369.
- Wasserquecksilberluftpumpe *L. v. Babo* 667.
- Wasserstoff, Vork., Entsteh. *H. Precht* 557. Vork. in Eisen und Stahl *F. C. G. Müller* 93. Darst. durch Natrium *Böttger* 2187. Verflüss. *Cailletet* und *R. Pictet* 274. Wärmecapac. in Legirung mit Palladium *N. Beketoff* 686. Wärmeleitungsvermögen *C. von Than* 1411. Photogr. Beob. d. Spectrums *H. W. Vogel* 332. Allotrop. Zustände *J. Thomsen* 2030. Natur des nascirenden *D. Tommasi* 1701. Wirk. des bei der Gährung entsteh. *A. Fitz* 480. Wirk. von nasc. u. occlud. *J. H. Gladstone* und *A. Tribe* 389. Volum. Best. *J. W. Thomas* 498. Gasanalyt. Best. *W. Hempel* 636. 1006. Anw. der Flamme in der Spectralanal. *H. W. Vogel* 2313. Relat. Verwandtschaft des Sauerstoffs zu demselben und Kohlenoxyd *A. Horstmann* 64. Reinigung *Lionet* 2266. Einw. auf Metalloxyde *W. Müller-Erzbach* 2130.
- Wasserstoffhyperoxyd, Vork. in der Luft *E. Schöne* 346. Abwesenh. in Pflanzensäften *G. Bellucci* 136. Quant. Best. *E. Schöne* 1014. Einw. auf Haloidsalze *E. Schöne* 664.
- Wein aus gegypstem Most *E. Pollacci* 386. Best. der Essigsäure *L. Weigert* 1134. Langsame Veränderung beim Aufbewahren *Berthelot* 1210. Gehalt an Schwefelsäure *G. Lunge* 928. *J. Nessler* 1161.
- Weinfarbstoffe, *A. Gautier* 291.
- Weinöl, Zus., *E. Hartwig* 1014. *P. Claësson* 1206.
- Weinsäure, Reindarst. *O. Ficinus* 2014. Trockene Dest. *E. Bourgoin* 286. Best. in geringhaltigen Weinheferückständen *B. J. Grosjean* 851. Umw. in Glycol- und Brenzweinsäure *Bouchardat* 2154.
- Weinsaures Calcium *A. Fitz* 475. *M. Schmöger* 755.
- Weinstein, Anal. *Scheurer-Kestner*, *Brescius* 280. Werthbest. *F. Dotto-Scribani* 384.
- Weldonschlamm, Zus. *C. Post* 1454. 1537.
- Wernernmeteor *A. Nordenskiöld* 1724.
- Wiesenheu, Gehalt an Chinasäure *O. Löw* 1207.
- Wismuth, Vork. *H. Sjögren* 1723. Siedep. *T. Carnelley* und *W. C. Williams* 1360.
- Wismuthoxyd, Einw. von wässriger Salzsäure *M. M. P. Muir* 851.
- , basisch salpetersaures, Darst. von reinem aus arsenhaltigem Wismuth *R. Schneider* 2386.
- Wismuthsulfid, Einw. v. Ammoniumsalzen *P. de Clermont* 2092.
- Wismuthtrichlorid, Farbreactionen mit aromat. Kohlenwasserstoffen *W. Smith* 1420.
- Wolfram, quant. Best. *A. Stromeyer* 270. Best. im Stahl und in Eisenlegirungen *R. Schöffel* 1863.
- Wolframbronze, Eig., Zus., Verh. zu Reag. *J. Philipp* u. *P. Schwebel* 2234.

- Wolframhexachlorid, *H. Schiff* 2203.
 Wolframoxytetrachlorid *H. Schiff* 2103.
 Wolframsäureanhydrid, Einw. v. Phosphorpentachlorid *H. Schiff* 2103.
 Wolframsaure Salze, Darst., Eig. *J. Lefort* 1706. (Aluminium, Antimon, Chrom, Eisen, Uran, Wismuth) *ders.* 362.
 Wolle, Fäulniss *E. und H. Salkowski* 648. Schwarzfärb. *M. Reimann* 180. Einw. v. Bariumhydrat *P. Schützenberger* 293.
 Würste, Best. von Stärkemehl in denselben *L. Medicus* u. *E. Schwab* 1285.
- X.**
- Xanthinin, Bild. *Grimaux* 2093.
 Xanthinkörper, Bild. aus Eiweiss *H. Krause* und *G. Salomon* 95.
o-Xylenol, Kalischmelze *O. Jacobsen* 437.
m-Xylenol, Bild. *O. Jacobsen* 607.
 Xylenole *F. Tiemann* 1338.
 Xylidin, Einw. auf Kabaltechlorür *E. Lippmann* u. *G. Vortmann* 82.
o-Xylidin, Darst., Eig., Const., Einw. v. Acetylchlorid, v. Salpetrigsäure, Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels.) *E. Wroblevsky* 1226.
o-Xylol, Darst. *J. Piccard* 580. Bild. *J. Hessert* 647.
m-Xylol, Einw. v. Kohlenoxychlorid *E. Ador* u. *F. Meier* 1968.
 Xylol (*m*- u. *p*-), Bild. *G. L. Ciamician* 1662. Bild. aus Terpentinöl *K. Preis* u. *B. Raymann* 219.
 Xylole, Trenn. *E. Wroblevsky* 1226. 1487.
 Xylylsäure, Darst., Eig., Salze (Ammonium, Barium, Calcium, Silber), Chlorid, Amid, Anilid *E. Ador* u. *F. Meier* 1968.
p-Xylylsäure Bild. *O. Jacobsen* 1513.
- Y.**
- Ytterbin aus Gadolinit *P. T. Cleve* 837. Eig., Trenn. v. Erbin *L. F. Nilson* 550.
 Ytterbium *Marignac* 363. Spectr. *Lecoq de Boisbaudran* 2087. Fluorescenz der Salzlös. *Soret* 2078.
 Yttrium, Darst., *T. S. Humpidge* u. *W. Burney* 135.
 —, schwefelsaures, kryst. Vergleich mit schwefelsaurem Cadmium und Didym *H. Kopp* 909.
 Yttriumchlorid, Doppelsalz mit Zinnchlorid *P. T. Cleve* 837.
- Z.**
- Zahnplombe, Unters. *W. Demel* 1171.
 Zeorin, homolog., mit Lactucon *N. Franchimont* u. *Wigmann* 11.
 Zimmeröfen, Ausnutzung der Brennstoffe *F. Fischer* 2099.
 Zimmtaldehyd, Einw. v. Isobuttersäureanhydrid *W. H. Perkin* 299.
 Zimmtsäure, Dichte *H. Schröder* 1612. Polymeris. *R. Fittig* u. *E. Erdmann* 1743. Verh. in der Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 1257. Const. der Halogenwasserstoffadditionsprod. *E. Erlenmeyer* 1607.
 Zimmtsäureäthyläther, Einw. v. Bromwasserstoff in Eisessig *R. Anschütz* u. *L. P. Kinnicutt* 537.
 Zimmtsäures Silber, Dichte *H. Schröder* 564.
 Zink, Lösl. in Petroleum *Engler* 2186. Best. *E. Mylius* 271. *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 446. *C. Mann* 1014. *A. Classen* 1015. Verh. in Lösungen von Phosphor, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Eisensalzen *F. Selmi* 138. Trennung von Mangan *A. Classen* 1015. Trenn. von Eisen und Aluminium *ders.* 2097. Trenn. von den Schwermetallen der Ammoniumsulfidgruppe *C. Zimmermann* 2254. Einw. von Phosphor *O. Emmerling* 152.
 —, arsensaures, Darst., Eig., Formel *W. Demel* 1279. 1949. *H. Salkowski* 1446. 1449.

- Zink, essigsäures, Eig., Krystallwasser-
geh. *N. Franchimont* 11.
- , jodsaures, Wassergehalt *E. P. Bishop*
1398.
- , salpetersäures, Verh. zu Salpeter-
säurehydrat *Ditte* 2270.
- , schwefelsäures, Ueberwachsung über
magnesiahaltigen Nickelvitriol *H. Kopp* 903.
- , selensaures, Ueberwachsung über
schwefelsäures Nickel *H. Kopp* 903.
- , unterphosphorigsaures, spec. Gew.
G. C. Nye 1398.
- Zinkäthyl, Gew. *J. H. Gladstone*
u. *A. Tribe* 1474.
- Zinkchlorid, Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1197. Anw. statt Aluminium-
chlorid *Friedel* u. *Crafts* 373.
- Zinkerze, Gehaltsbest. *G. Aarland*
270.
- Zinkkalium, schwefelsäures, Ueber-
wachsung über schwefelsäures Ko-
balt-, Nickel- oder Kupferkalium *H. Kopp* 903.
- Zinkmethyl, Darst. *Gladstone* u.
Tribe 134.
- Zinkoxyd, zweifach saures phosphor-
saures, Darst., Eig. *W. Demel* 1171;
kryst. Best. *L. Ditscheiner* 1172.
- Zinn, Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360. Lösl. in Petroleum
Engler 2186; Einw. v. Phosphor
O. Emmerling 152.
- , graue Modific. *A. Schertel* 1469.
- Zinnbromür, Siedep. *T. Carnelley*
u. *W. C. Williams* 1360.
- Zinndiphenyldichlorid, Einw. von
Salpetrigs. *B. Aronheim* 509.
- Zinnchlorid, Doppelsalze mit den
Chloriden von Cer, Didym, Lanthan
u. Yttrium *P. T. Cleve* 837.
- Zinnchlorür, Dampfdichte *V. u. C. Meyer* 1195. *T. Carnelley* 1836.
- Siedep. *T. Carnelley* u. *W. C. Williams* 1360.
- Zinnmethyl, Krystallform *Hiortdahl*
1209.
- Zinnober, Dampfd. *V. und C. Meyer*
1118.
- Zinnoxid, Bild. kryst. durch Kalium-
cyanid, Eig. *Varenne* 2261. Red.
durch Wasserstoff *W. Müller-Erz-
bach* 2130.
- Zinnsulfid, Verh. zu Ammonium-
salzen *P. de Clermont* 2092.
- Zinntetrachlorid, Einw. auf Naph-
talin u. Benzol *W. Smith* 675. 720.
B. Aronheim 1160.
- Zinnteträthyl *E. Frankland* u. *A. Lawrance* 300.
- Zinntriphenylchlorid, Bild., Eig.
B. Aronheim 509.
- Zirkoniumchlorid, Anw. statt Alu-
miniumchlorid *Friedel* u. *Crafts* 373.
- Zirkonverbindungen *S. R. Paykull*
1719.
- Zsadänger Meteorit, Anal. *Pillits*
128.
- Zucker, Synth. *E. Demole* 1935.
Dichte *H. Schröder* 562. Oxyd.
Maumené 372. *H. Brunner* und
Hochreutiner 549. Inversion *Durin*
371. *Déon* 2150. Acetylierung *A. Herzfeld* 2123. Milchsäuregährung
Dragendorff 2015. Einw. v. chrom-
sauren Salzen im Licht *J. M. Eder*
1206; von Chlorschwefelsäure *P. Claësson* 1720. 2018; von Brom *O. Griesshammer* 2100.
- Zuckerarten, Const. *Gautier* 2093.
- Zuckersäure, Umw. in Chlormucon-
säure u. Adipinsäure *H. de la Motte*
1571. Einw. von Phosphorpenta-
chlorid *C. J. Bell* 1271.
- Zweifachchlorwasserstoffter-
pentinöl, Einw. von Natrium *J. de Montgolfier* 2155.

Autorenregister der Patente.

A.

- Actiengesellschaft Croix, Darst. kohlen-saurer Alkalien 1220.
Actiengesellschaft f. Anilinfarb.-Fabr. in Berlin, Darst. v. Farbstoffen durch Einw. von Benzotrichlorid auf aromat. tert. Amine u. Phenole 396. Darst. von Farbstoffen aus gechlorten Benzotrichloriden u. aromat. Aminen und Phenolen 862. Darst. von Sulfosäuren aus den grünen, aus Benzotrichlorid und tert. Aminen gewonnenen Farbstoffen 1494.
Alexander, G. s. Levi, C. M.
Alsing, G. V., Reinigung von Kloakenwässern 1367.
Asbridge, R. P. s. Ashlin, H. C.
Ashlin, H. C. u. Asbridge, R. P., App. zur Kochsalzfabrikation 1493.

B.

- Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darst. rother u. brauner Naphtalinfarbstoffe 1364.
Baggeley, H., Behndl. v. Kloaken- u. Abfallwässern u. Herst. v. Dünger 308.
Ballantyne, J., Mittel z. Verhinderung der Zerstörung von unter Wasser befindlichen Gegenständen 2195.
Bang, J., Darst. v. Salicylsäure 209.

- Barrow, J., Fabr. v. Ammoniumsälzen u. Verwerth. von Nebenprod. 306.
Behncke, J. H. C., Darst. von Thonerde und kohlensauren Alkalien aus Bauxit 2023.
Behne, A., Siedepfanne mit Trocken- und Austragevorrichtung zur Salzbereitung 1732.
Bergreen, R., Entfernung der Gase aus den Zellen der Rübenschmizel 2110.
Bering, G. H. E., Glutine, Glanz erzeugendes Mittel für Tapeten 1736. Entbitterung von Lupinen 2110.
Bernheim, G., Feuerlöschmittel und App. dazu 2027.
— u. Croston, J., Feuerlösch- und -schutzmittel nebst App. 2195.
Bersch, J., Automat. Biergärungsspund 398.
Bertaux, C. s. Bourg, A.
Blinckhorn, W. J., Fabr. v. Schwefelsäure 394.
Blügel, A., Oefen zur Darst. von schwefelsaurem Kalium und Natrium 1025.
Böckel, H. s. Müller, R.
Bögel, C., Reinig. von Zucker mit wasserfreiem Glycerin 1366.
Bong, E. A. G., u. Thiercelin, L., Mechan. Verarbeitung des Saffrans 2108.

- Borchers, A. Medicamente aus Eugenia cheken 2111.
- Bourg, A., u. Bertaux, C., Directe Druckröhren für Luftpumpen der Zuckerfabriken 2109.
- Bower, A. S. s. Bower, G.
— G. und A. S., Schutz vor dem Verrosten für Gegenstände aus Eisen und Stahl 1734.
- Braun, O., Mineralwasser auf kaltem Wege zu entgasen 1140.
- Bredt, P., Decoriren von Metallplatten 1222.
- Brown, P. S., Darst. v. schwefelsaurem Ammonium 306. Gew. v. schwefelsaurem Ammonium aus Therwasser 2106.
- Brüning s. Meister.
- Brunner, H., Alkalifabrikation 1732.
- Burghard, C. A., Rowlay, T. und Salomonson, A. C., Verw. der Abfälle von vulkanisirtem Kautschuk 1363.
- C.**
- Cawley, J. s. Griffiths, T.
- Cetti, E. J. M., Farbe für Scaln auf Glasapparaten 711. Herst. v. emaillirten Thermometerrohren 1367.
- Chemische Fabrik Rheinau, Reinig. von Rohsoda- u. -potaschelaugen 2388.
- Clark, H. A., Composition zum Bedecken von Schiffsböden 1736.
- Claus, C. F., Bereitung einer aus Zinksulfid und Bariumsulfat bestehenden Farbe unter gleichzeitig. Gew. von Alkalien 1493.
- Clemm, A., Darst. v. phosphors. Kalium und Natrium aus d. schwefels. Salzen u. Phosphors. unter Gew. v. Schwefel 305.
- Collingridge, A. u. Leckerf, R. F., Darst. von Getränken 862.
- Condy, H. B. u. Rosenthal, G., Darst. eisenfreier Thonerde 1025.
- Cooper, H. B. u. Smith, C. W., Zusätze zur Seife 309.
- Corbett, E. J., Entfernung u. Zer-
- störung der Gase aus Abzugskanälen der Städte 1140. 2025.
- Cotte, E., Darst. von Explosivstoffen 1735.
- Crane, P. M., Schmiermittel 2391.
— u. Moir, G., Schmiermittel aus Petroleumrückständen 1494.
- Croston, J. s. Bernheim, G.
- Crouzières, J., Wasserdichtmachen v. Papier und Holzstoff 397.
- D.**
- Danckwerth, L. u. Köhler, R., Dest. v. alten Gummiwaaren 208.
- Decastro, J. W., Klären und Raffinieren von Zuckerlös. mit salpetersaurem Zink 2109.
- v. Dechend, F., Verfahren Gypsabgüsse abwaschbar zu machen 142.
- Delarue, E. u. Co., Verzuck. v. Stärkemehlkörpern 309.
- Dowling, T. A. u. Hardman, J., Conserv. von Holz 2273.
- Drees, H., Quecksilberalbuminat zu subcutanen Injektionen 145.
- Dubislar, M., Gifffreie Farbenbeize 2108.
- Dubreuil, J. N. J., Directe Gew. von Brom und Jod aus dem Varek 2022.
- Dumcke, O. s. Schrader, E.
- Dupin, F. u. J., Hervorbringen irisirender Farben auf Blumen u. Federn 1223.
- Dupré, F. u. Hake, C. N., Entfernung des Magnesiumchlorids aus Kainit 1361.
- Dynamit-Actiengesellschaft, Verfahren zur Zerkleinerung d. Cellulose durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Chlorzinklösung behufs Umw. in Nitrocellulose 712. Verbesserung an Nitroglycerinpräparaten 1025. Sprengelatine 1141.
- E.**
- Eichler, J. W. u. Hartig, H., Gasdruckregulator 1138.

Evans, F. J. u. Sugg, W. T., Fabrikation von Kohlendgas 715.

F.

Falk, R., Herst. decorirter Metallflächen 1222.
 Faure u. Kessler, App. zur Concentr. von Schwefelsäure 2193.
 Felton, D., Wasserdichtmachen v. Papier aus Holzstoff 396.
 Fleitmann, T., Verfahren, Eisen mit Nickel und Kobalt zu schweissen 2106.
 Floyd, E. E., Darst. von künstl. Leder 1028.
 Foley, G., Conserviren von Gerbfüssigkeiten 713.
 Ford, A., Behandlung von Holz für Heizzwecke 1028.
 Forsyth, A., Schmiermittel 1223.
 Friend, G. P. s. Micklewood, E. H.
 Friese, P. u. Kessler, C., Conservir. v. Säcken für Superphosphat 142.

G.

Gardner, D. R., Präserviren von Holz 2027.
 Gaskell, H., Neuerungen in der Alkalifabrikation 2192.
 Gawalowsky u. Kusy, Gew. von Extractölen aus Walkwassern u. Seifenlösungen 2392.
 Gebhardt, H., Herst. v. Blatt- u. Rauschgold 713.
 Genteles, W., Darst. von Salmiak 1138.
 George, A., Seifenfabr. 309.
 Gerstl, R., Conserviren von Eiern 1029.
 Glaser, J. C., Entbitterung u. Conserv. von Lupinenkörnern 2275.
 Glover, G., Zerstörung der schädlichen Verb. bei der Darst. der Rohsoda 2192.
 Gobin, A. M., Künstlicher Asphalt 860.

Goebel, W., Reinig. v. roh. Leuchtgas 394.

Goldenberg, H., Gewinnung von Kaliumhydrat bei der Verarbeitung des Weinstein auf Weinsäure 1366.
 Grässler, F., Darst. d. Amidoazobenzolsulfosäure u. ihrer Homol. 396. 2107.
 Graham, C., Beförderung der Gährung durch Luftzufuhr 1027.
 Griess, J. P., Darst. v. Farbstoffen d. paarw. Verb. v. Diazophenolen mit Phenolen 143.
 Griffiths, T. u. Cawley, J., Darst. von Zinksulfid 2390.
 Grüne, W., Auf Glas und Porcellan geätzte Zeichnungen erhaben und mattirt hervortreten zu lassen 2194.
 Grüneberg, H., Darst. von Schönit aus Carnallit 859.
 —, R., Darst. von schwefels. Kalium aus Kaliumchlorid und schwefels. Magnesium 859.
 Günzburg, H. s. Tscherniak, J.
 Guerette, L., Conserv. v. Nahrungsmitteln 2393.

H.

v. Hagen, A., Vorrichtungen an Filtrirapparaten 145.
 Hake, C. N. s. Dupré, F.
 Hardman, J. s. Dowling, T. A.
 Hart, J., Klebekitt 2194.
 Hartig, H. s. Eichler, J. W.
 Heaton, C. W., Reinigung von Gas 1138.
 Heckmann, J., Behandl. von Papier und Pergament 2194.
 Heintzel, C., Mörtel aus Infusorien-erde 712.
 Heintzemann, E., Darst. von Anthrachinon mit Chromsäure u. Regeneration ders. 1141.
 Helbig, W. s. Schaffner, M.
 Hennebutte, H. J. E. u. de Jeannel Mesnard, Vicomte de Vauréal, C. J. J. R., Gew. von Ammoniumsalzen 2389.

- Heskin, T., Darst. von Magnesium 1362.
 Heusner, Milchprüfer 1029.
 Hickisson, J., Mittel auf Webstoffen und Papier zu schreiben und drucken 2272.
 Hills, F. C., Fabrikation von Ammoniumsulfat 2022.
 Hilt, C., Bereitung von Steinkohlenbriquettes unter Anw. von Papiermasse als Bindemittel 2193.
 Hollway, J., Schwefelgew. aus Pyriten 305. Darst. v. Schwefel aus Pyriten u. Abscheid. d. Metalle daraus 712.
 Holtz, J. F., Herst. von Phenolith, 1140. 1736.
 Hoyer u. Stadelmann, Carbonisationsapp. für Leuchtgas 1735.
 Hütter, J. E., Sprengmasse 208.
 Hugentobler, A., Präservirung von Fleisch 1367.
 Huntley, T. S. u. Kessel, R. W., Darst. von plastischem, wasserdichten Explosivstoff 860.
 Husnick, J., Photolithogr. Umdruckpapier u. -farbe 208.
 Huth, P., Maschinenschmieröl 394.
 Hyatt, J. W., Darst. von „kieseligem Stoff“ 861.
- J.
- Jackson, W. M., Neuerung an Gasbrennern 862.
 Jacobsohn, N., Tintenpulver 711.
 Jacques, P. u. Sauval, A., Ersatz d. Eiweisses in d. Weissgerberei 143.
 Jeannel Mesnard, Vicomte de Vauréal, C. J. J. R. s. Hennebutte, H. J. E.
 Jenney, W. P., Darst. eines harzart. Körpers aus d. Abfallschwefels. v. d. Petroleumreinig. 142.
 Jenssen, F., Darst. von Benzoësäure und ihrem Anhydrid 1495.
 Jeyes, W., Antisept. und conserv. Mittel 2273.
 Johnson, J., Fabr. v. Dextrin u. Glucose 208.
- Johnson, J. R. s. Sarony, O.
 Johnston, C., Schmiermittel 310.
 Johnstone, W., Feuerlöschmittel 714.
 Joly, A., Alkal. Tinten 209.
 Jones, H. L., Desinfectionsmittel 1028.
 Judson, S. E., Explosivstoff 1223.
- K.
- Keith, N. S., Reinigung von Blei und Gew. von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Antimon 1027.
 Kelbe, W., Reinig. harzhalt. Oele 394.
 Kempner, J., Herst. v. Milchglas 710.
 Kenyon, H., Gasreinigung 1367.
 Kessel, R. W. s. Huntley, T. S.
 Kessler, C. s. Friese, P.
 Kessler s. Faure.
 Kette, W., Gew. der Proteinstoffe aus Kartoffeln mit Wasserglaslös. 2110.
 Kidd, J. s. Livesey, J.
 Klinghammer, J. W., App. zur Sättigung von Lösungen mit Schwefligsäure unter sehr geringem Druck 2024. Thalpotasimeter 2275.
 Klinkerfüs, W., App. zum Anzünden und Löschen von Gaslaternen 1139.
 Knab, Darst. oxalsaurer Salze 1027.
 Knott, K., Conserviren von Fleisch 1495.
 Köhler, R. s. Danckwerth, L.
 Köppen, s. Sudheim.
 —, F., Abdampf. u. Concentr. v. Salzlös. 397.
 Kühnemann, G., Darst. von Gerstextractzucker, Phytoleukomin und Phytodermatose 713. Isolirung und Mischung der Bestandtheile aus dem Getreidesamen 2025. Neuerungen am Analysatorapparat 2275.
 Kulmann, K. P. s. Lorenz, K. A., Umw. von Achat in Onyx 2107.
 Kurtz, C., Nitrirung v. Glycerin 1734.
 Kusy s. Gawalowsky.
- L.
- Lauenstein, E., Darst. v. Calcium-, Aluminium- und Natriumphospaten 1362.

- Laur, F., Darst. v. schwefels. Aluminium 394.
- Lavender, R. u. Richards, J., Verwerthung von Schwefelsäurerückständen 2192.
- Law, J., Beize für Türkischrothfärberei 2273.
- Lecerf, R. F. s. Collingridge, A.
- Leclerq, T. A., Entfernung v. vegetabilischen Knoten aus Geweben 715.
- Leonhardt, A., Wiedergew. d. Arsens bei d. Fuchsinfabr. 308.
- Levi, C. M. u. Alexander, G., Darst. fester Waschlauge 860.
- Libby, A. A., Conserv. von rohem Fleisch 2392.
- Lieber, K., Darst. von Soda, Potasche u. Thonerde 1137.
- Livesey, J. u. Kidd, J., App. z. Herst. von Wassergas und Carburation dess. 715.
- Lockie, G., Nahrungsmittel aus Reismehl 209.
- Lockwood, P. E., Arzneimittel 2027.
- Löwenthal, L., App. zur Reinig. d. Luft 710.
- Longsdon, A., Werkzeug z. Laden u. Ziehen d. Gasretorten 142.
- Lorenz, R. A. s. Kulmann, K. P.
- Lucius s. Meister.
- M.**
- Mac Carty, W. F. C. s. Pfeiffer, J.
- Mackey, J. B. u. Sellers, J., Chlors. Kalium als Zusatz zur Seife 309.
- Mactear, J., Verwerth. v. Nebenprod. d. Sodafabrik. 305. App. zur Darst. von Schwefligsäure 2191.
- Majers, W. s. Messel, R.
- Mann, F., Darst. v. Nitroglycerin 396.
- Manoury, H. A. J., Bereitung v. dreibas. körnigen Zuckerkalk 714.
- Martin, A. J. u. Tessier, E., Mittel zum Unverbrenlichmachen von Stoffen 2391.
- , J. C., Bleiweissfabr. 207. Trocknen von Bleiweiss 1734.
- Maugin-Lesur, C. A., Spiegelbelegung 2024.
- May, C. N., Lösung von Fetten und Oelen mit Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Benzol od. Amylalkohol 395.
- Meiffren, T., Metallegirungen 397.
- Meissner, C. A. F., Verbesserung von Blanc fixe 860. Oelfarbe aus Blanc fixe und Zinkweiss 1221. Calciniren von künstl. Zinksulfid im Kohlen säurestrom 1493.
- Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. rothen, braunen und gelb. Farbstoffen d. Einw. d. Disulfos. d. β -Naphtols auf Diazoverb. 144. 2108.
- Meltzer, A. s. Pöhl, A.
- Méry, A. E., Fabrik. von Pigmenten 2273.
- Messel, R. u. Majers, W., Darst. von Schwefelsäuremonohydrat 860.
- Meurlin, G. J., Selbstthätiger Garnregulator 1138.
- Meyer, E., Darst. v. kohlen. Kalium und Kaliumhydrat 858. Mischungen für Formguss, Verkittung und Anstrich 1363. 2107.
- , G. F., Filtration des Rübenzucker-saftes durch Kies oder Sand 1028.
- Micklewood, E. H., Friend, G. P. u. Rabley, W., Gerben von künstlichem Leder 143.
- Mitscherlich, A., Gew. v. Gerbsäure, Cellulose, Gummi, Essigsäure u. Alkohol aus Holz 395.
- Möller, K. u. Th., Reinig. v. Dampfkesselspeisewasser 2273.
- , Th. s. Möller, K.
- Moir, G. s. Crane, P. M.
- Mond, L., Fabrikation von Soda und Kochsalz 2192.
- Morff, L., Gleichzeitiges Entzünden oder Löschen von Gaslaternen 1138.
- Moser, J., Neues galvan. Element 2391.
- Müller, R. u. Böckel, H., Gew. von Brom und Jod 2271.
- Munger, G. G., Schmiermittel 2109.

N.

- Neumann, M., Kunstwolle aus Abfällen 2272.
 Neuss, C., Red. organ. Stoffe zu luftbeständigem Pulver 2392.
 Norrington, C., Verhindern des Entweichens von Schwefelsäure beim Chargiren der Pyritöfen 2021.

P.

- Parnell, E. W., Fabrikation von Alkali 2022. Darst. von Zinkoxyd 2024.
 — und Simpson, J., Fabrikation kaustischer Alkalien 1137.
 Peroni, L., Herst. v. Glasröhren f. Thermometer 398.
 Peto, S. A., Graphittiegel 2027.
 Pettitt, E., Neuerungen in der Eisenschmelzfabrikation 1493.
 Pfeiffer, J., Mac Carty, W. F. C. u. de Sagan, Fürst T. P., Phosphorescirende Pulver 2390.
 Piccard, P., Verdampfen von Salzlös. 2024.
 Pochin, W., Verwerth. v. Eisenschlacke als Dünger 2107.
 Pöhl, A. u. Meltzer, A., Desinfektionsapparat 710.
 Poirrier, A. J. u. Rosenstiehl, D. A., Metallluster auf Webstoffen 2273.
 Przybram u. Co., Darst. v. Alizarin- u. Purpurinsulfosäuren 715. Farbstoffe aus Mono- u. Diamido- und -nitroanthrachinonen 1736.
 Punchon, R., Behandl. v. Kloaken- u. Abfallwässern 308.
 Putz, H., Anwend. d. Keratinverb. in d. Weissgerberei 713.

Q.

- von Quaglio, J., Reinig. des Leuchtgases von Schwefelverb. 142.
 — s. a. Versmann, F.

R.

- Rabley, W. s. Micklewood, E. H.
 Ramdohr, L., Fractionirte Destillation mit Hilfe von Wasserdampf 861.

Ramsdell, G., Gas aus Holz, Torf u. s. w. 207.

Regel, A., Künstl. Lithographiesteine 208.

Reichenkorn, F., Conserv. v. Hefe 310.

Remington, G., Schonung der Elektroden bei elektrischem Licht 2391.

Richards, J. s. Lavender, R.

Rickmann, J. P., Darst. von Ammoniak aus Luft 2389.

Rissmüller, L. u. Wiesinger, H., Dünger aus Lederabfällen 713.

de la Roche, C., Beseitigung des beim Brennen des Phosphorits aus dem beigemengten kohlen-sauren Kalk entstandenen Aetzkalks 1733.

Rosa, J. A., Wasserdichtmachen von Leder 2194.

Rosenstiehl, D. A. s. Poirrier, A. J.

Rosenthal, G. s. Condy, H. B.

Rowlay, T. s. Burghard, C. A.

S.

Sächsischer Blaufarbenwerksverein, Unschädlichmachung verdünnter saurer Gase und Dämpfe 2193.

de Sagan, Fürst T. P. s. Pfeiffer, J. von Saintignon, F. A. J. B., Pyrometer 1143.

Salomonson, A. C. s. Burghard, C. A.

Sanceau, C. A., Behandlung stickstoffhaltiger Thierstoffe mit Dampf unter Druck 862.

Sarony, O. und Johnson, J. R., Fabrikation von Pigmentpapier 1365.

Sauval, A. s. Jacques, P.

Schaffner, M. u. Helbig, W., Nutzbarmachung der Sodarückstände 707.

Scheibler, C., App. z. Auslaug. von Stoffen 146. 711. 2027.

Scheidung, F., Bereitung von schwefelfreiem Blanc Fixe 1494.

Schering, E., Darst. v. Celloidin, v. Nitrocellulose 310.

- Schlieper, A., Conserviren von Mehl 1495. Nahrungsmittel 2195.
- Schlösing, T., Abscheid. v. Dämpfen aus Gasen oder anderen damit gemischten Dämpfen 206.
- Schmidt, C. s. Zenisek, A.
- Schrader, E. u. Dumke, O., Bleichen u. Verdicken von Lacken 711, Schmelzen von Bernstein 861. Filtrir-
...-füge 1028. Ozonisirte Luft zum Bleichen von Harzlacken und Leinöl 1142. Schmelzen von Bernstein u. Copal bei Luftabschluss 2026.
- Schröcker, Eindampfen salzhaltiger Flüssigkeiten 1221.
- Schumacher, J., Uebertrag. von colorirten Photographien 1141.
- Schwartz, J., Entfernung der Kalisalze aus Zuckersaft 1736.
- Schwing, P., Darst. von Kaffeeersatzmitteln 2111.
- Seguin, A., Verfahren die Widerstandsfähigkeit von Metallstücken zu erhöhen 1026.
- Seibel, A., Cementherst. 208.
- Sellers, J. s. Mackey, J. B.
- Seyfferth, A., Darst. von rohem, trocknen Melassekalk 1028.
- Seymour, C. E., Härten u. Wasserdichtmachen von Leder 1028.
- Siegler, B., Fabrikation v. Pikrinsäure 714.
- Siermann, E., Herst. v. Soda u. Potasche aus Schwefelalkalien 140.
- Sievers, C. u. Co., Gasbrenner für Heizzwecke 1222.
- Simpson, J. s. Parnell, E. W.
- Smith, C. W. s. Cooper, C. B.
- Smits, T. L., Zahnmittel 209.
- Solvay, E., Fabrikat. von Ammoniak-soda 2387.
- Spitta, E. J., Nahrungsmittel für Kinder 2111.
- Squire, W. S., App. zur Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 709.
- Stadelmann s. Hoyer.
- Steinbrück, A., Darst. von Stickstoff 861.
- Stephan, J. A., Leuchtgasdarst. 307.
- Stevenson, J. C., Sodafabrikation 2021.
- Strong, M. H., Herst. v. Wassergas u. Carburirung dess. 307.
- Struck, N. G. H. E., Mischungen für Formguss, Verkittungen und Anstrich 1363. 2107.
- Sudheim u. Köppen, Herst. giftfreier, auf jeder Reibfläche entzündbarer, gefahrloser Zündhölzer 1363. Herst. von Zündhölzern 2390.
- Sugg, W. T. s. Evans, F. J.
- Swan, J. W., Darst. narcotinfreien Opiums 1494.

T.

- Taylor, C., Feuerlöschmittel 310.
- Tellier, C., Conserviren organisirter Stoffe 1029.
- Tessier, E. s. Martin, A. J.
- Thiercelin, L. s. Bong, E. H. G.
- Thomas, S. G., Herst. von feuerfesten, basischen Ziegeln 1026. Verw. von Wasserglas zu Ofenfuttern 1734.
- Thorn, W., Verbleiung von Eisen- und Kupferblechen 1734.
- Thümmel, O., Futtermittel 2110.
- Timofeef, P. P., Leuchtgasgew. 307.
- Tomkins, C. T., Behandlung von Gyps mit Wasser 860.
- Tscherniak, J. u. Günzburg, H., Darst. v. Rhodan- u. Ferrocyanverb. 140. 2024.
- Tuson, R. V., Desinfectionsmittel 2393.
- Tust, E., Darst. von Farbstoffen aus Benzodichlorid und aromat. Aminen und Phenolen 862.

V.

- Vedova, G. J., Gerbsäuregew. 2026.
- van der Velde, E., Conserv. von Nahrungsmitteln 711.
- Vereinigte Gummiwaarenfabriken in Harburg-Wien, Herst. von künstl. Schiefer 2108.
- Versmann, F. u. von Quaglio, J., Reinig. v. Leuchtgas 2272.

Vorster, F., Verfahren zum Präpariren von Phosphorit 711.

W.

Wallace, W., Darst. von schwefelsaurem Ammonium 2191.
Weinrich, M., Darst. von Zuckerkalk aus Melassen und Syrupen 2109.
Weidon, W., Fabr. von Soda und Potasche nach Leblanc 139. 1492.
Wernecke, E., Theerschweelapparat 1028.
Weston, E., Vernickeln von Metallen auf elektrolyt. Wege 2106.
White, W., Filtrirmaterial 2193.
Wickersheimer, J., Conserv. von Leichen, Cadavern u. Pflanzen 2111.
Wiesinger, H. s. Rissmüller, L.
Wigner, G. W., Gew. festen Düngers aus Kloakenwasser 143.
Wilkinson, A. W., Regeneration von gebrauchtem Kalk zu Aetzkalk 1222.
Wilson, J., Mittel um Parasiten auf

Thieren und Pflanzen zu zerstören 2195.

Wilson, W. V., Darst. von Cyanverb. aus Rückständ. von d. Gasbereit. 308.

Winkler, C., Darst. v. Contactsubstanzen 710.

Wolters, J. A. W., Darst. von Schwefelsäureanhydrid 1221.

Wortly, A. H. P. S., Elektroden für elektr. Licht 2194.

Y.

Yeomans, R. H., Eindampfen von Salzlös. 2272.

Z.

Zenisek, A. u. Schmidt, C., Reinigung des Zuckers 1027.

Zernikow, Darst. von hydraul. Kalk 142.

Zwietusch, O., Automatischer Kohlen-säureentwickler 860.

Sachregister der Patente.

A.

Abdampfen von Salzlös. *F. Köppen* 397.

Abfälle aus Spinnereien, Verwerth. zur Darst. von Kunstwolle *M. Neumann* 2272.

Abfallwasser, Reinig. *R. Puncheon, H. Baggeley* 308.

Achat, Umw. in Onyx *K. P. Kulmann* u. *K. A. Lorenz* 2107.

Aceton, Anw. für Sprengpulver *Dynamit-Actiengesellschaft* 1141.

Alizarinsulfosäure, Darst. *Alizarin-Fabrikgesellschaft Przybram* u. *Co.* 715.

Alkalien, Neuerungen in der Fabrikation *H. Gaskell* 2192. Darst. *E.*

W. Parnell 2022. *J. H. C. Behncke* 2023. *H. Brauner* 1732. *C. F. Claus* 1493. *E. W. Parnell* u. *J. Simpson* 1137.

Alkalien, kohlensaure, Darst. *Actiengesellschaft Croix* 1220.

Alkohol, Gew. aus Holz *A. Mitscherlich* 395.

Aluminium, phosphorsaures, Darst. *E. Lauenstein* 1362.

—, schwefels., Darst. *F. Laur* 394.

Amidoanthrachinon, Darst., Einw. von Schwefelsäure *Przybram* u. *Co.* 1736.

Amidoazobenzolsulfosäure, Darstell. *F. Grässler* 396. 2107.

Amidoazotoluolsulfosäure, Darstell. *F. Grässler* 396. 2107.

- Ammoniak, Darst. aus Luft *J. P. Rickmann* 2389. Absorpt. *T. Schlösing* 207.
- Ammoniakwasser, Verarbeitung, *H. J. E. Hennebutte* u. *C. J. J. R. de Jeannel Mesnard*, Vicomte de Vauréal 2389.
- Ammonium, salpetersaures, Darst. *Knab* 1027.
- , schwefels., Gew. *P. S. Brown* 306. 2106. *F. C. Hills* 2022. *W. Wallace* 2191.
- Ammoniumsälze, Darst. *J. Barrow* 306. *H. J. E. Hennebutte* u. *C. J. J. R. de Jeannel Mesnard*. Vicomte de Vauréal 2389.
- Amylalkohol, Verw. z. Ausziehen v. Fetten und Oelen *C. N. May* 395.
- Analysator *G. Kühnemann* 713. 2275.
- Anstrich mit Flussspath oder Kryolith u. Wasserglas *E. Meyer* 1363. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- für Schiffsböden *H. A. Clark* 1736.
- Anthrachinon, Darst. *E. Heintzemann*, 1141.
- Antimon, Gew. *N. S. Keith* 1027.
- Antiseptisches Mittel *W. Jeyes* 2273.
- Arsen, Wiedergew. aus d. Rückstand d. Fuchsinfabr. *A. Leonhardt* 308.
- Arzneimittel *P. E. Lockwood* 2027.
- Asphalt, künstlicher, Darst. *A. M. Gobin* 860.
- Auslaugen, App. hierzu *C. Scheibler* 146. 711. 2027.
- B.**
- Bausteine, künstl. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Bauxit, Verwerth. z. Darst. v. schwefels. Aluminium *F. Laur* 394; von Thonerde und Alkalien *J. H. C. Behncke* 2023.
- Beize für Türkischrothfärberei *J. Law* 2273.
- Benzoësäure, Darst. *F. Jenssen* 1495.
- Benzoësäureanhydrid, Darst. *F. Jenssen* 1495.
- Benzol, Verw. z. Ausziehen v. Fetten und Oelen *C. N. May* 395.
- Benzotrichlorid, Einw. auf arom. tert. Amine u. Phenole *Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin* 396. 862. Umw. in Benzoësäure *F. Jenssen* 1495.
- Bernstein, Schmelzen bei Luftabschluss *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 861. 2026.
- Biergärungsspund, automat. *J. Bersch* 398.
- Blanc fixe, Bereitung von schwefelfreiem *F. Scheiding* 1494. Verbesserung dess. *C. A. J. Meissner* 860. Verwend. in Mischung mit Zinkweiss *ders.* 1221.
- Blattgold, Herst. *H. Gebhardt* 713.
- Blei, Reinig. *N. S. Keith* 1027.
- Bleichen von Lacken und mit Ozon *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 711. 1142.
- Bleiweiss, Fabr. *J. C. Martin* 207. Trocknen *ders.* 1734. Surrogat *Knab* 1027.
- Blumen, Erzeugung von irisirenden Farben auf dens. *F. u. J. Dupin* 1223.
- Borsäure als Hilfsmittel zur elektrolyt. Vernickelung *E. Weston* 2106.
- Brom, Gew. *R. Müller* u. *H. Böckel* 2271; aus Verek *J. N. J. Dubreuil* 2022.
- C.**
- Cadaver, Conserv. *J. Wickersheimer* 2111.
- Calcium, phosphorsaures, Darst. *E. Lauenstein* 1362.
- Campher, Anw. für Sprengpulver *Dynamit-Actiengesellschaft* 1141.
- Carbonisirung für Leuchtgas *Hoyer* u. *Stadelmann* 1735.
- Carburiren von Wassergas *J. A. Stephan*, *M. H. Strong* 307; *J. Livesey* 715.
- Carnallit, Umw. in Schönit *H. Grüneberg* 859.
- Celloidin, Darst. *E. Schering* 310.

- Cellulose, Gew. aus Holz *A. Mitscherlich* 395. Zerkleinerung *Dynamit-Actiengesellschaft* 712.
- Cement, Herst. *A. Seibel* 208.
- Chromsäure, Regeneration aus Chromchlorid *C. Heintzemann* 1141.
- Collodium, Bereit. *E. Schering* 310.
- Concentriren v. Salzlös. *F. Köppen* 397.
- Conserviren von Eiern *R. Gerstl* 1029: von Fleisch *K. Knott* 1495; *J. F. Holtz* 1736; *A. A. Libby* 2392; von Häuten *J. F. Holtz* 1736; von Hefe *F. Reichenkorn* 310; von Holz *T. A. Dowling* u. *J. Hardmann* 2273; von Leichen, Cadavern und Pflanzen *J. Wickersheimer* 2111; von Mehl *A. Schlieper* 1495; von Nahrungsmitteln *E. van der Velde* 711; *L. Guerette* 2393; von organischen Körpern *C. Tellier* 1029; *C. Neuss* 2392; von Säcken f. Superphosphat *P. Friese* u. *C. Kessler* 142.
- Conservirendes Mittel *W. Jeyes* 2273.
- Contactsubstanzen, Darst. *C. Winkler* 710.
- Copal, Schmelzen bei Luftabschluss *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 2026.
- Cyanverbindungen aus Rückständ. v. d. Gasbereit. *W. V. Wilson* 308.
- D.**
- Dämpfe, Abscheid. aus anderen damit gemischt. Dämpfen und Gasen *T. Schlösing* 206.
- Decoriren von Metallflächen *R. Falk*, *P. Bredt* 1222.
- Dermatose, Herst. *G. Kühnemann* 2026.
- Desinfectionsapparat *A. Pöhl* u. *A. Meltzer* 710.
- Desinfectionsmittel *H. L. Jones* 1028. *R. V. Tuson* 2393.
- Destillation, fractionirte mit Hülfe von Wasserdampf *L. Ramdohr* 861.
- Dextrin, Fabr. *J. Johnson* 208.
- Dextrose, Fabr. *J. Johnson* 208.
- Diamidoanthrachinon, Darst., Einw. von Schwefelsäure *Przybram u. Co.* 1736.
- Diazoamidobenzolsulfosäure *F. Grässler* 396. 2107.
- Diazophenole, Einw. von Phenolen *J. P. Griess* 143.
- Diazoverbindungen, Einw. von β -Naphtholdisulfosäuren *Meister, Lucius* u. *Brüning* 144. 2108.
- Dimethylanilin, Einw. von Benzotrichlorid *Actienges. f. Anilinfabr.* in Berlin 396.
- Dinitroanthrachinon, Einw. von Schwefelsäure *Przybram u. Co.* 1736.
- Dünger aus Kloaken- u. Abfallwässern *H. Baggeley* 308; aus Kloakenwasser *G. W. Wigner* 143; aus Lederabfällen *L. Rissmüller* u. *H. Wiesinger* 713; aus Eisenschlacke *W. Pochin* 2107.
- E.**
- Eibischwurzel, Verwerth. d. Schleimes ders. in d. Weissgerberei *P. Jacques* u. *A. Sauval* 143.
- Eier, Conserviren *R. Gerstl* 1029.
- Eisen, Gew. aus Pyriten *J. Hollway* 712. Neuerungen in der Fabrikation *E. Pettitt* 1493. Erhöhung d. Widerstandsfähigkeit *A. Seguin* 1026. Schweissen mit Nickel und Kobalt *T. Fleitmann* 2106. Schutz vor Rost *G. u. A. S. Bower* 1734.
- Eisenblech, Verbleitung *W. Thorn* 1734.
- Eiweiss, Ersatz dess. bei d. Weissgerberei *P. Jacques* und *A. Sauval* 143.
- Elektrisches Licht, Herst. von Elektroden *A. H. P. S. Wortly* 2194.
- Elektroden, Verhinderung der Zerstörung bei elektrischem Licht *G. Remington* 2391.
- Elfenbein, Verarb. zu kieseligem Stoff *J. W. Hyatt* 861.
- Entzünden von Gaslaternen *L. Morff* 1138, *W. Klinkerfús* 1139.

- Essigsäure, Gew. aus Holz *A. Mitscherlich* 395.
- Eugeniacheken, Anw. für Medicamente *A. Borchers* 2111.
- Explosivstoffe, Darst. *S. E. Judson* 1223. *E. Cotte* 1735. Darst. von plastischem, wasserdichten *T. S. Huntley* u. *R. W. Kessel* 860.
- Extractöle aus Walk- u. Seifenwasern *Gawalowsky* u. *Kusy* 2392.
- F.**
- Farben für eingätzte Ziffern und Graduirungen *E. J. M. Cetti* 711.
- aus Zinksulfid und Bariumsulfat, Bereitung *C. F. Claus* 1493.
- , irisirende, Herst. auf Blumen und Federn *F. u. J. Dupin* 1223.
- Farbenbeize, Darst. giffreier *M. Dubislav* 2108.
- Farbstoffe, Darst. aus Diazophenolen u. Phenolen *J. P. Griess* 143. Darst. aus Benzotrichlorid und chlorirten Benzotrichloriden u. aromat. Aminen u. Phenolen *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* in Berlin 396. 862. Darst. von Sulfosäuren aus den grünen, aus Benzotrichlorid und tertiären Aminen gebildeten — *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* in Berlin 1494. Darst. aus Benzodichlorid u. aromat. Aminen und Phenolen *E. Tust* 862. Darst. aus Diazoverb. u. Disulfos. d. β -Naphthols *Meister, Lucius* u. *Brüning* 144. 2108. Darst. rother, violetter und blauer *Przybram* u. Co. 1736.
- Federn, Erzeugung von irisirenden Farben auf denselben *F. u. J. Dupin* 1223.
- Ferrocyanverbindungen, Synth. Darst. *J. Tscherniak* u. *H. Günzburg* 140. 2024.
- Fette, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum od. Amylalkohol *C. N. May* 395.
- Feuerlöschmittel *C. Taylor* 310. Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.
- W. Johnstone* 714. *G. Bernheim*. 2027; *ders.* u. *J. Croston* 2195.
- Filtrirapparate, Vorricht. z. Erwärm. *A. v. Hagen* 145.
- Filtrircentrifuge *E. Schrader* und *O. Dumcke* 1028.
- Filtrirmaterial *W. White* 2193.
- Fleisch, Conserv. *A. Hugentobler* 1367. *K. Knott* 1495. *J. F. Holtz* 1736. *A. A. Libby* 2392.
- Flussspath, Anw. für Formguss, Verkittung und Anstrich *E. Meyer* 1363.
- Formguss, Herst. von Mischungen hierzu *E. Meyer* 1363. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Fuchsinfabrikation, Wiedergew. d. Arsens aus d. Rückständ. *A. Leonhardt* 308.
- Futtermischungen mit Lupinenkörnern *J. C. Glaser* 2275.
- Futtermittel, Herst. *O. Thümmel* 2110.
- G.**
- Gährung, Beförderung durch Luftzufuhr *C. Graham* 1027.
- Galvanisches Element, neues *J. Moser* 2391.
- Gas aus Holz u. Torf *G. Ramsdell* 207.
- Gasbrenner, Neuerung an denselben *W. M. Jackson* 862; für Heizzwecke *C. Sievers u. Co.* 1222.
- Gasdruckregulator, *J. W. Eichler* u. *H. Hartig* 1138. *G. J. Meurlin* 1138.
- Gase, Abscheid. von Dämpfen aus dens. *T. Schlösing* 206.
- , schädliche aus Abzugscanälen der Städte, Entfernung u. Zerstörung *E. J. Corbett* 1140. 2025.
- Gaslaternen, gleichzeitiges Entzünden oder Löschen *W. Klinkerföus* 1139. *L. Morff* 1138.
- Gasretorten, Werkzeug zum Laden u. Ziehen ders. *A. Longsdon* 142.
- Gaswässer, Verwerth. *P. S. Brown*, *J. Barrow* 306. *W. Genteles* 1138.

- Gerben von künstl. Leder *E. H. Micklewood, G. P. Friend* u. *W. Rabley* 143.
- Gerbflüssigkeiten, Aufbewahrung *G. Foley* 713.
- Gerbsäure, Gew. *A. Mitscherlich* 395. *G. J. Vedova* 2026.
- Gerstenextractzucker, Darst. *G. Kühnemann* 713.
- Getränke, Herstellung aus Thee, Mate u. s. w. *A. Collingridge* u. *R. F. Leckerf* 862.
- Getreidesamen, Isolirung u. Mischung der Bestandtheile *G. Kühnemann* 2025.
- Getreidestroh, Nitrirung *E. Cotte* 1735.
- Gewebe, Entfernen d. vegetabil. Knoten *T. A. Leclercq* 715.
- Glas, Verfahren Zeichnungen erhaben und mattirt hervortreten zu lassen *W. Grüne* 2194.
- Glasröhren für Thermometer, Verbess. *L. Peroni* 398. *E. J. M. Cetti* 1367.
- Glucose s. Dextrose.
- Glutine, Darst. *G. H. E. Bering* 1736.
- Glycerin, Anw. zur Reinig. von Zucker *C. Bögel* 1366; Nitrirung *C. Kurts* 1734.
- Gold, Gew. *N. S. Keith* 1027.
- Graphittiegel *S. A. Peto* 2027.
- Gummi, Gew. aus Holz *A. Mitscherlich* 395.
- Gummiwaaren, Verwerth. alter durch Destill. *L. Danckwerth* u. *R. Köhler* 208.
- Gyps, Darst. aus Sodarückst. *M. Schaffner* u. *W. Helbig* 707; Behandlung mit Wasser *C. T. Tomkins* 860.
- Gypsabgüsse abwaschbar zu machen *F. v. Dechend* 142.
- H.
- Haare, Behandlung mit Dampf unter Druck *C. A. Sanceau* 862.
- Häute, Conserv. *J. F. Holtz* 1736.
- Harzartiger Körper aus der Schwefelsäure von der Petroleumreinig. *W. P. Jenney* 142.
- Harzlacke, Bleichen mit Ozon *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 1142.
- Hefe, Conserv. ders. *F. Reichenkorn* 310.
- Holz, Conserv. *D. R. Gardner* 2027. *T. A. Dowling* u. *J. Hardman* 2273; Behandlung für Heizzwecke *A. Ford* 1028; Unverbrennlichmachen *A. J. Martin* u. *E. Tessier* 2391; Gew. v. Gerbsäure, Cellulose, Gummi, Essigsäure, Alkohol aus dems. *A. Mitscherlich* 395.
- Horn, Verarb. zu kieseligem Stoff *J. W. Hyatt* 862.
- I.
- Infusorienerde, Anwendung zur Mörtelgewinnung *C. Heintzel* 712. Anw. für Darstellung des Phenoliths *J. F. Holtz* 1140.
- J.
- Jagdpulver, Darst. *E. Cotte* 1735.
- Jod, Gew. *J. N. J. Dubreuil* 2022. *R. Müller* u. *H. Böckel* 2271.
- K.
- Kälte, Hervorbring. *C. Tellier* 1029.
- Kaffeeersatzmittel *P. Schwing* 2111.
- Kainit, Entfernung des Magnesiumchlorids *F. Dupré* u. *C. N. Hake* 1361.
- Kalium, kohlen., Darst. *E. Meyer* 858.
- , schwefelsaures, Darst. aus Kaliumchlorid und schwefels. Magnesium *R. Grüneberg* 859. Darst. *A. Blügel* 1025.
- Kaliumhydrat, Darst. *E. Meyer* 858. Gew. bei der Verarbeitung des Weinstein auf Weinsäure *H. Goldenberg* 1366.
- Kalk, Wiedergew. aus Sodarückständen *M. Schaffner* u. *W. Helbig* 707; des

- zum Reinigen des Leuchtgases ge-
brauchten *A. W. Wilkinson* 1222.
- Kalk, hydraulischer, Darst. *Zernikow*
142.
- Kartoffelfruchtsaft. Gew. der
Proteinstoffe mit Wasserglaslösung.
W. Kette 2110.
- Kautschuk, Anw. zur Herst. von
künstl. Schiefer *Vereinigte Gummi-
waarenfabriken in Harburg-Wien*
2108. Nutzbarmachung von altem,
vulkanisiertem *C. A. Burghard,
T. Rowley* u. *A. C. Salomonson*
1363.
- Keratinverbindungen, Anwendung
in der Weissgerberei *H. Putz* 713.
- Kesselstein, Beseitig. *K. u. Th. Möller*
2273.
- Kieseliger Stoff, Darst. *J. W. Hyatt*
861.
- Klebekitt, *J. Hart* 2194.
- Kleie, Verwerthung *G. Kühnemann*
2026.
- Kloakengase, Unschädlichmachen
E. J. Corbett 2025.
- Kloakenwasser, Reinigung *G. W.
Wigner* 143. *R. Punchon, H.
Baggeley* 308. Reinig. *G. V. Alsing*
1367.
- Knochen, Verarb. zu kieseligen Stoff
J. W. Hyatt 861.
- Knochenkohle, Ersatz durch Kies
und Sand *G. F. Meyer* 1028.
- Knoten, Entfernung vegetabil. aus
Gewebe *T. A. Leclercq* 715.
- Kobalt, Schweissen mit Eisen *T. Fleit-
mann* 2106.
- Kochsalz, Fabrikation *L. Mond* 2192.
H. C. Ashlin u. *R. P. Asbridge*
1493. Gew. aus Soole *Schröcker*
1221. Siedepfanne in Combination
mit Trocken- und mechanischen
Austragevorrichtungen *A. Behne*
1732.
- Kohlensäure, Automatischer App.
zur Entwicklung *O. Zwietsch* 860.
- Kohleverfahren, Pigmentpapier für
dasselbe *O. Sarony* u. *J. R. John-
son* 1365.
- Koprolithe, Verarbeitung auf Super-
phosphat *E. Lauenstein* 1362.
- Kryolith, Anw. für Formguss, Ver-
kittung und Anstrich *E. Meyer* 1363.
- Kunstwolle aus Abfällen, Herst.
M. Neumann 2272.
- Kupfer, Gew. aus Pyriten *J. Holl-
way* 712. Gew. *N. S. Keith* 1027.
Decoriren dess. *R. Falk* 1222.
- Kupferblech, Verbleiung *W. Thorn*
1734.

L.

- Lacke, Bleichen durch Ozon *E. Schra-
der* u. *O. Dumcke* 711.
- Leder, Wasserdichtmachen *J. A.
Rosa* 2194. Härten und wasser-
dichtmachen *C. E. Seymour* 1028.
- , künstliches, Herst. *E. E. Floyd*
1028. Gerben *E. H. Micklewood,
G. P. Friend* u. *W. Rabley* 143.
- Lederabfälle, Verw. als Dünger *L.
Rissmüller* u. *H. Wiesinger* 713.
- Legirungen, Darst. v. gold- u. sil-
berähnlichen *T. Meiffren* 397.
- Leichen, Conserv. *J. Wickersheimer*
2111.
- Leinöl, Bleichen mit Ozon *E. Schra-
der* u. *O. Dumcke* 1142.
- Leuchtgas, Fabr. *J. A. Stephan,
M. H. Strong, P. P. Timofeef* 307.
Reinig. *J. v. Quaglio* 142. *W.
Goebel* 394. *F. J. Evans* 715.
C. W. Heaton 1138. *H. Kenyon*
1367. *F. Versmann* u. *J. v. Quaglio*
2272. Carbonisirung *Hoyer* u. *Sta-
delmann* 1735. Verwerth. d. Rück-
stände *W. V. Wilson* 308.
- Lithographiesteine, künstl. *A. Re-
gel* 208.
- Löschen von Gaslaternen *L. Morff*
1138. *W. Klinkerfüs* 1139.
- Luft, App. zur Reinigung *L. Löwen-
thal* 710.
- , ozonisirte, Bleichen von Lacken u.

- Leinöl mit ders. *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 1142.
- Luftpumpen für Zuckerfabriken mit directen Druckröhren *A. Bourg* u. *C. Bertaux* 2109.
- Lupinen, Entbitterung *G. H. E. Bering* 2110.
- Lupinenkörner, Entbittern u. Conserv. *J. C. Glaser* 2275.
- M.**
- Magnesium, Darst. *T. Heskin* 1362.
- , schwefelsaures, Einw. von saurem Schwefel. Natrium *J. A. W. Wolters* 1221.
- Magnesiumchlorid, Anw. zur Zers. d. Sodarückstände *M. Schaffner* u. *W. Helbig* 707. Entfernung aus dem Kainit *F. Dupré* u. *C. N. Hake* 1361.
- Mais, Beh. mit Säuren u. Dampf *J. Johnson* 208.
- Malachitgrün, Darst. *Actienges. f. Anilinfabr.* in Berlin 396.
- Marmor, künstl. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Maschinenschmieröl, Darst. *Paul Huth* 394.
- Mate, Herst. eines Getränkes daraus *A. Collingridge* u. *R. F. Lecerf* 862.
- Medicamente aus *Eugenia cheken* *A. Borchers* 2111.
- Mehl zu conserviren *A. Schlieper* 1495.
- Melassekalk, Darst. von rohem, trockenem *A. Seyfferth* 1028.
- Melassenkalksand, Bild. *M. Weinrich* 2109.
- Messing, Decoriren dess. *R. Falk* 1222.
- Metalle, Vernickelung auf elektrolyt. Wege *E. Weston* 2106.
- Metallflächen, Decoriren *R. Falk, P. Bredt* 1222.
- Metalllegirungen *T. Meiffren* 397.
- Metallluster, Hervorbring. auf Web-
- stoffen *A. J. Poirrier* u. *D. A. Rosenstiehl* 2273.
- Metallstücke, Erhöhung der Widerstandsfähigkeit *A. Seguin* 1026.
- Methyläther, Anw. zur Hervorbring. von Kälte *C. Tellier* 1029.
- Methylalkohol, Anw. f. Sprengpulver *Dynamit-Actiengesellschaft* 1141.
- Milchglas, Herst. *J. Rempner* 710.
- Milchprüfer *Heuser* 1029.
- Minenpulver, Anw. für Sprengpulver *Dynamit-Actiengesellschaft* 1141.
- Mineralwasser, Entgasung auf kaltem Wege *O. Braun* 1140.
- Mörtel für Wasserbauten *C. Heintzel* 712.
- Mühlsteine, Herst. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- N.**
- Nahrungsmittel, Zus. *A. Schlieper* 2195. Conserviren *E. van der Velde* 711. *L. Guerette* 2393.
- aus Reismehl *G. Lockie* 209.
- für Kinder *E. J. Spitta* 2111.
- Naphtalin, Anw. zum Carburiren v. Wassergas *J. Livesey* 715.
- Naphtalinfarbstoffe, rothe u. braune, Darst. *Badische Anilin- und Sodafabrik* 1364.
- β -Naphtoldisulfosäuren, Einw. auf Diazoverb. *Meister, Lucius* u. *Brüning* 144. 2108.
- Natrium, essigsäures, Anw. zum Präserviren von Fleisch *A. Hugentobler* 1367.
- , phosphorsaures, Darst. *E. Lauenstein* 1362.
- , saures schwefelsaures, Einw. auf schwefelsaures Magnesium *J. A. W. Wolters* 1221.
- , schwefelsaures, Darst. *A. Blügel* 1025.
- Nickel, Schweissen mit Eisen *T. Fleitmann* 2106.
- Nitroanthrachinon, Einw. von Schwefelsäure *Przybram u. Co.* 1736.
- Nitrocellulose, Darst. *Dynamit-Actien-*

- gesellschaft* 712. Reindarst. *E. Schering* 310. Anw. für Zündhölzer *Sudheim* u. *Köppen* 2390.
- Nitroglycerin, Darst., *F. Mann* 396. *C. Kurts* 1734. Verw. zur Explosivstoffen *S. E. Judson* 1223.
- Nitroglycerinpräparate, Verbesserung *Dynamit - Actiengesellschaft* 1025. 1141.
- O.**
- Oele, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum oder Amylalkohol *C. N. May* 395.
- , harzhaltige, Reinig. *W. Kelbe* 394.
- Ofenfutter, Herst. mit Wasserglas *S. G. Thomas* 1734.
- Onyx, Bild. aus Achat *K. P. Kulmann* u. *K. A. Lorenz* 2107.
- Opium, Darst. von narcotinfreiem *J. W. Swan* 1494.
- Organische Körper, Conserv. *C. Neuss* 2392.
- Osmose, Entfernung der Gase aus Rübenschnitzeln *R. Bergreen* 2110.
- Oxalsäure, Anw. z. Verzucker. von Stärke *E. Delarue* u. *Co.* 309.
- Oxalsäure Salze, Darst. *Knab* 1027.
- Oxyazonaphthaline, Darst. *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 1364.
- Ozon, Anw. z. Desinficiren. *A. Pöhl* u. *A. Meltzer* 170; zum Bleichen *E. Schrader* u. *O. Dumcke* 711.
- P.**
- Papier, Wasserdichtmachen *D. Felton* 396. Unverbrennlichmachen *A. J. Martin* u. *E. Tessier* 2391. Behandlung mit Berlinerblau u. Ammoniumsulfid *J. Heckmann* 2194. Mittel zum Beschreiben u. Bedrucken *J. Hickisson* 2272.
- Papiermasse, Anw. als Bindemittel für Steinkohlenbriquettes *C. Hilt* 2193.
- Pappe, Wasserdichtmachen *J. Crouzières* 397.
- Parasiten, Zerstörung auf Thieren u. Pflanzen *J. Wilson* 2195.
- Pergament, Behandlung mit Berlinerblau und Ammoniumsulfid *J. Heckmann* 2194.
- Petroleum, Verw. zum Ausziehen von Fetten und Oelen *C. N. May* 395. Verwerth. d. bei d. Reinig. abfall. Schwefels *W. P. Jenney* 112.
- Petroleumrückstände, Verwerth. als Schmiermittel *P. M. Crane* u. *G. Moir* 1494.
- Pflanzen, Conserv. *J. Wickersheimer* 2111.
- Phenol, Einw. von Natriumsulphydrat *J. Bang* 209.
- Phenole, Einw. von Diazophenolen *J. P. Griess* 143.
- Phenolith, Darst. *J. F. Holtz* 1140. 1736.
- Phosphorescirende Pulver, Darst. und Anwend. *J. Pfeiffer*, *W. F. C. Mac Carty* u. Fürst *T. P. de Sagan* 2390.
- Phosphorit, Verarbeitung auf Superphosphat *F. Vorster* 711. *E. Lauenstein* 1362. Entfernen des beim Brennen aus beigemischtem kohlen-saurem Calcium entstandenen Aetz-kalks *C. de la Roche* 1733.
- Phosphorsaure Salze, Gew. aus Schwefels. u. Phosphors. *A. Clemm* 305.
- Phosphorwasserstoff, Anw. zum Entzünden von Gaslaternen *L. Morff* 1138.
- Photographien, Uebertragung colorirter *J. Schumacher* 1141.
- Photolithographisches Papier u. Umdruckfarbe *J. Husnick* 208.
- Phyodermatose, Darst. *G. Kühnemann* 713.
- Phytoleukomin, Darst. *G. Kühnemann* 713. 2025.
- Pigmente, Fabrikat. *A. E. Méry* 2273.
- Pigmentpapier, Herst. *O. Sarony* u. *J. R. Johnson* 1365.

- Pikrinsäure, Fabrikation *B. Siegler* 714.
- Porcellan, Verfahren Zeichnungen erhalten und mattirt hervortreten zu lassen *W. Grüne* 2194.
- Potasche, Fabr. nach *Leblanc W. Weldon* 139; Herst. aus Schwefelalkalien *E. Liermann* 140; Darst. *K. Lieber* 1137. *Actiengesellschaft Croix* 1220. Reinig. der Rohlaugen *Chemische Fabrik Rheinau* 2388.
- Präserviren von Fleisch *H Hugentobler* 1367; von Holz *D. R. Gardner* 2027.
- Proteinstoffe, Gew. mit Wasserglaslös. *W. Kette* 2110.
- Purpurinsulfosäure, Darst. *Przybram u. Co.* 715.
- Pyrite, Verarb. auf Schwefel *J. Hollway* 305; auf Schwefel u. Metalle *ders.* 712.
- Pyritofen, *J. Mactear* 2191. Vermeiden des Entweichens von Schwefligsäure beim Chargiren *C. Norrington* 2021.
- Pyrometer *F. A. J. B. von Saintignon* 1143.
- Q.**
- Quecksilberalbuminat, Darst. *H. Drees* 145.
- R.**
- Rauschgold s. Blattgold.
- Reismehl als Nahrungsmittel *G. Lockie* 209.
- Resorcin, Einw. v. Benzotrichlorid *Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin* 396.
- Rhodan s. Sulfoeyan.
- Ricinusölschwefelsäure, Anw. als Beize *J. Law* 2273.
- Röhren, steinerne, Herst. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Rost, Schutz für Eisen u. Stahl. *G. u. A. S. Bower* 1734.
- Rübenmelasse, Verwerth. zum Füttern *O. Thümmel* 2110.
- Rübenschnitzel, Entfernung der Gase aus dens. *R. Bergreen* 2110.
- S.**
- Safran, App. zur mechan. Verarbeitung *E. A. G. Bong u. L. Thiercein* 2108.
- Salicylsäure, Darst. *J. Bang* 209.
- Salmiak, Darst. *W. Genteles* 1138.
- Salpetersäure, Absorpt. *T. Schlösing* 207.
- Salz, Gew. aus Soole *Schröcker* 1221.
- Salzlösungen, Verdampfen *P. Piccard* 2024. *R. H. Yeomans* 2272.
- Salzsäure, Absorpt. *T. Schlösing* 206.
- Sandsteinquader, künstl. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Saure Gase u. Dämpfe, Vorrichtung zum Unschädlichmachen *Sächsischer Blaufarbenwerksverein* 2193.
- Schiefer, Herst. von künstlichem *Vereinigte Gummiwaarenfabriken in Harburg-Wien* 2108.
- Schiessbaumwolle als Sprengmittel *J. E. Hütter* 208.
- Schiffsböden, Composition zum Anstrich *H. A. Clark* 1736. Verhinderung der Zerstörung *J. Ballantyne* 2195.
- Schlacke von der Entphosphorung des Eisens, Verwerth. als Dünger 2107.
- Schleifsteine, Herst. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Schmiermittel, *C. Johnston* 310. *A. Forsyth* 1223. *P. M. Crane u. G. Moir* 1494. *G. G. Munger* 2109. *P. M. Crane* 2391.
- Schönit, Darst. *H. Grüneberg* 859.
- Schwefel, Gew. aus Pyriten *J. Hollway* 305. 712; aus schwefels. Kalium u. Natrium *A. Clemm* 305; Darst. aus Sodarückständen *M. Schaffner u. W. Helbig* 707.
- Schwefelkohlenstoff, Verw. z. Ausziehen v. Fetten u. Oelen *C. N. May*

395. Entfernung aus Leuchtgas *F. J. Evans* 715.
- Schwefelsäure, Fabr. *W. J. Blinckhorn* 394. Absorpt. *T. Schlösing* 206. App. zur Concentration *Faure* und *Kessler* 2193. Verw. d. b. d. Petroleumreinig. abfall. *W. P. Jenney* 142. Verwerth. der zum Verzinnen von Eisenplatten gebrauchten *R. Laverder* u. *J. Richards* 2192.
- Schwefelsäureanhydrid, Darst. *W. S. Squire* 709. *J. A. W. Wolters* 1221.
- Schwefelsäuremonohydrat, Darst. *R. Messel* u. *W. Majers* 860.
- Schwefligsäure, Darst. aus Sodarückständen *M. Schaffner* und *W. Helbig* 707. Darst. *J. Mactear* 2191.
- Sättigen v. Lösungen unter geringem Druck *J. W. Klinghammer* 2024. Vermeiden des Entweichens beim Chargiren von Pyritöfen 2021. Anw. als Desinfectionsmittel *R. V. Tuson* 2393.
- Schwerspath, Darst. aus Sodarückständen *M. Schaffner* u. *W. Helbig* 707.
- Seebojen, Beleuchtung, *J. Pfeiffer*, *W. F. C. Mac Carty* u. *Fürst T. P. de Sagan* 2390.
- Seide, Behandlung mit Dampf unter Druck *C. A. Sanceau* 862.
- Seifenfabrikation, Verbess. *A. George* 309. *J. B. Mackey* und *J. Sellers*, *C. B. Cooper* u. *C. W. Smith* 309.
- Seifenwasser, Verwerth. *Gawalowsky* u. *Kusy* 2392.
- Séné, als Feuerlöschmittel *C. Taylor* 310.
- Siedepfanne für salzhaltige Flüssigkeiten *Schröcker* 1221.
- Silber, Gew. *N. S. Keith* 1027.
- Soda, Fabr. *W. Weldon* 139. 1492. *E. Siermann* 140. *K. Lieber* 1137. *J. C. Stevenson* 2021. *L. Mond* 2192. *E. Solway* 2387. Reinig. d. Rohlaugen *Chemische Fabrik Rheinau* 2388. Verfahren um die schädlichen Verbindungen bei der Darstellung d. Rohsoda zu zerstören und entfernen *G. Glover* 2192.
- Sodarückstände, Nutzbarmachung *J. Mactear* 305. *M. Schaffner* und *W. Helbig* 707.
- Solaröl, Verwerth. d. bei d. Reinig. abfall. Schwefels. *W. P. Jenney* 142.
- Soole, Eindampfen *Schröcker* 1221.
- Spiegelbelegen *C. A. Maugin-Lesur* 2024.
- Sprenggelatine, Darst. *Dynamit-Actiengesellschaft* 1141.
- Sprengmasse, Herst. *J. E. Hättner* 208. *E. Cotte* 1735.
- Stärke, Bereitung *G. Kühnemann* 2025.
- Stärkemehl, Verzuckerung *E. Delarue* u. *Co.* 309.
- Stahl, Schutz vor Rost *G. u. A. L. Bower* 1734. Decoriren dess. *R. Falk* 1222.
- Steinkohlenbriquettes, Verfahren zur Herst. unter Anw. von Papiermasse als Bindemittel *C. Hilt* 2193.
- Stickstoff, Darst. für Inhalationszwecke *A. Steinbrück* 861. Umw. in Ammoniak *J. P. Bickmann* 2389.
- Stroh, Unverbrenlichmachen *A. J. Martin* u. *E. Tessier* 2391.
- Sulfocyanverbindungen, Synth., Darst. *J. Tscherniak* u. *H. Günzburg* 140. 2024.
- Sulfosäuren aus grünen Farbstoffen *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin* 1494.
- Superphosphat, Darst. aus Phosphoriten u. Kopolithen *E. Lauenstein* 1362. Bereitung *C. de la Roche* 1733. Conserv. d. Säcke f. dass. *P. Friese* u. *C. Kessler*. 142.

T.

- Tapeten, Glanzmittel, Herst. *G. H. E. Bering* 1736.
- Terpentin, Anwendung zur Desinfection *A. Pöhl* u. *A. Meltzer* 710.

- Thalpotasimeter *J. W. Klinghammer* 2275.
- Thee, Herst. eines Getränkes aus dems. *A. Collingridge* u. *R. F. Leckerf* 862.
- Theerschweelapparat *E. Wernecke* 1028.
- Theerwasser, Gew. von schwefelsaurem Ammonium *P. S. Brown* 2100.
- Thermometerröhren, Verb. *L. Peroni* 398. Herst. emaillirter *J. E. M. Cetti* 1367.
- Thierstoffe, Behandlung stickstoffhaltiger mit Dampf unter Druck *C. A. Sanceau* 862.
- Thonerde, Darst. *K. Lieber* 1137. Aus Bauxit *J. H. C. Behmcke* 2023. Darst. eisenfreier *H. B. Condy* u. *G. Rosenthal* 1025.
- Tinten, alkalische *A. Joly* 209.
- Tintenpulver, Zus. *N. Jacobsohn* 711.
- Titanerze, Anw. zur Leuchtgasreinigung. *F. Versmann* u. *J. v. Quaglio* 2272.
- Treber, Verwerth. zum Füttern *O. Thämmel* 2110.
- Trimethylamin als Ersatz für Ammoniak *Actiengesellschaft Croix* 1220.
- Türkischrothfärberei, Beize *J. Law* 2273.
- U.
- Umdruckfarbe f. Photolithographie *J. Husnick* 208.
- Unverbrenlichmachen von Substanzen *A. J. Martin* u. *E. Tessier* 2391.
- V.
- Varek, Gew. von Brom und Jod *J. N. J. Dubreuil* 2022.
- Verbleiung von Eisen- und Kupferblech *W. Thorn* 1734.
- Verdickungsmittel für Färberei und Druckerei *G. H. E. Bering* 1736.
- Verkittung mit Flusspath oder Kryolith u. Wasserglas *E. Meyer* 1363. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Vernickeln von Metallen auf elektrol. Wege *E. Weston* 2106.
- W.
- Walkwasser, Verwerth. *Gawalowsky* u. *Kusy* 2392.
- Waschlauge, feste, Darst. *C. M. Levi* u. *G. Alexander* 860.
- Wasser, Reinig. *K. u. Th. Möller* 2273.
- Wasserdichtmachen von Papier *D. Felton* 396, v. Pappe *J. Crouzières* 397; von Leder *J. A. Rosa* 2194.
- Wassergas, Erzeug. u. Carburirung *J. A. Stephan, M. H. Strong* 307. *J. Livesey* 715.
- Wasserglas, Anw. für Formguss, Verkittung und Anstrich *E. Meyer* 1363. *N. G. H. E. Struck* 2107. Verw. zu Ofenfuttern *S. G. Thomas* 1734. Verw. zur Gew. der Proteinstoffe aus der Kartoffel *W. Kette* 2110.
- Wasserstoff, Carburirung *P. P. Timofeef* 307. Anw. zum Entzünden von Gaslaternen *L. Morff* 1138.
- Webstoffe, Mittel zum Beschreiben und Bedrucken *J. Hickisson* 2272. Hervorbring. eines Metalllusters *A. J. Poirrier* u. *D. A. Rosenstichl* 2273. Unverbrenlichmachen *A. J. Martin* u. *E. Tessier* 2391.
- Weinsäure, Gew. aus Weinstein *H. Goldberg* 1366. Anw. z. Verzucker. v. Stärke *E. Delarue* u. *Co.* 309.
- Weissgerberei, Ersatz des Eiweisses *P. Jacques* u. *A. Sauval* 143. Anw. v. Keratinverb. *H. Putz* 713.
- Weizen, arab. und türkischer als Kaffeeersatzmittel *P. Schwing* 2111.
- Wetzsteine, Herst. *N. G. H. E. Struck* 2107.
- Widerstandsfähigkeit, Erhöhung ders. von Metallstücken *A. Sequin* 1026.

- Wolframerze, Anw. zur Leuchtgas-
reinig. *F. Versmann* u. *J. von Quaglio*
2272.
- Wolle, Behandlung mit Dampf unter
Druck *C. A. Sanceau* 862.
- Z.**
- Zahnmittel *T. L. Smits* 209.
- Ziegel, feuerfeste, basische, Herst.
S. G. Thomas 1026.
- Zink, Decoriren dess. *R. Falk* 1222.
—, salpetersaures, Anw. z. Raffiniren
von Zuckerlös. *J. W. Decastro* 2109.
- Zinkchlorid, Anw. zur Leuchtgas-
reinig. *H. Kenyon* 1367.
- Zinkoxyd, Darst. *E. A. Parnell* 2024.
- Zinksulfid, Darst. *T. Griffiths* u. *J.*
Cawley 2390. Calciniren von künstl.
im Kohlensäurestrom *C. A. F. Meiss-*
ner 1493.
- Zinkweiss, Verwend. in Mischung
mit Blanc fixe *C. A. F. Meissner*
1221.
- Zinn, Gew. *N. S. Keith* 1027.
- Zucker, App. z. Auslaugen dess. *C.*
Scheibler 146. 711. 2027. Reinigung
A. Zenisek u. *C. Schmidt* 1027.
C. Bögel 1366. *J. Schwartz* 1736.
Filtration durch Kies und Sand *G.*
F. Meyer 1028. Raffiniren mit sal-
petersaurem Zink *J. W. Decastro*
2109.
- Zuckerkalk, Darst. *A. J. Manoury*
714. Darst. aus Melassen und Sy-
rupen *M. Weinrich* 2109.
- Zündhölzer, Herst. gefahrloser, gift-
freier, auf jeder Reibfläche entzünd-
barer *Sudheim* und *Köppen* 1363.
2390.



Berichtigungen zu Jahrgang XI.

- Seite 1445, Zeile 1 v. o. lies: »Gerstendarrmalz« statt »Gerstenluftmalz«.
- 1445, - 4 v. u. ist rechts »H₂O« zu streichen.
 - 1445, - 1 v. u. ist links »H₂O« hinzuzufügen.
 - 1446, Colonne 4 lies: »Jodreaction« statt »Farbreaction«.
 - 1447, Zeile 8 v. o. lies: »Paschutin« statt »Saschutin«.
 - 1447, - 8 v. o. lies: »Ptyalin« statt »Pyalin«.
 - 1447, - 14 v. o. lies: »Gerstendarrmalz« statt »Gerstenluftmalz«.

Berichtigungen zu Jahrgang XII.

- No. 2, Seite 156, Zeile 6 v. u. lies: »Barbaglia« statt »Bantlin«.
- 3, » 311, lies: »Zeile 6 v. u.« statt »Zeile 23 v. o.«
 - 4, - 389, Zeile 11 v. o. lies: »Folge« statt »Folgen«
 - 4, - 393, - 18 v. u. lies: »enthaltenden« statt »enthaltenen«.
 - 5, - 465, - 23 v. o. lies »22.13« statt »21.12«.
 - 6, - 575, - 22 v. o. lies: »C₈H₁₀N₂S« statt »C₈H₁₀N₂«.
 - 6, - 576, - 4 v. o. lies: »Imidothioäthern« statt »Amidothioäthern«.
 - 6, - 684, - 19 v. o. lies: »anatomisch« statt »astrologisch«.
 - 7, - 750, - 21 v. o. lies: »Natriumacetessigesters« statt »Acetessigesters«.
 - 7, - 752, - 8 v. o. lies: »303« statt »203«.
 - 7, - 752, - 11 v. o. lies: »Kohlensäure« statt »Kohlenoxyd«.
 - 8, - 948, Anmerkung 1 muss lauten: »Auch bin ich mir bewusst, dass die Annahme des Tropids, nicht aber die Bildung der Atropasäure mit der obigen Formel für Tropasäure im Einklang steht.«
 - 9, - 1104, Zeile 21 v. o. lies: »H₂O« statt »H₂₀«.
 - 9, - - - 13 v. u. - »Theile Wasser« statt »Theile«.
 - 9, - 1106, - 15 v. o. - »Schwefelsäure« statt »Salzsäure«.
 - 9, - 1108, - 26 v. o. - »C₁₈H₁₀N₂O₂OH« statt »C₁₈H₂₀N₂O₂OH«.
 - 9, - - - 36 v. o. - »immer müsste« statt »ferner«.
 - 9, - 1109, - 1 v. o. - »dessen« statt »deren«.
 - 9, - - - 9 v. o. - »auf« statt »auch«.
 - 9, - 1110, - 1 v. o. - »ja« statt »aber«.
 - 9, - - - 20 v. o. - »wurden« statt »werden«.
 - 9, - 1130, - 15 v. o. - »durch dessen Analyse die erwartete Formel« statt »dessen« Analyse durch die erwartete Formel«.
 - 10, - 1173, - 2 v. o. - »001« statt »100«.
 - 11, - 1302, - 8 v. o. - »Fe₂O₃« statt »Fe₂O«.
 - 11, - 1303, - 21 v. o. - »Eisenchromat« statt »Eisenchlorid«.
 - 12, - 1421 ist in der kleinen Tabelle unter Naphtalin hinzuzufügen: »prächtig carmoisin-rothe bei geringster Verunreinigung; chemisch rein giebt Naphtalin keine Färbung.«
 - 16, - 2034, Zeile 4 v. u. lies in der Formel:

$$\begin{array}{ccc} & \text{SO}_2 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{--- C}_6\text{H}_4\text{--- CH} & & \text{--- C}_6\text{H}_4\text{---} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{OH} & \end{array} \quad \text{statt} \quad \begin{array}{ccc} & \text{SO}_2 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{--- C}_6\text{H}_4\text{---} & & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{OH} & \end{array}$$
 - 17, - 2120, - 2 v. o. lies: »das Auftreten« statt »das Diazobenzol«.
 - 19, - 2861, - 24 v. o. lies: »C₁₃H₉NS, HCl, AuCl₃« statt »2 [C₁₃H₉NS, HCl] AuCl₃«

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.