

Lösung existiren. Zu diesem Zweck stellt er die mir wenig gerechtfertigt erscheinende Hypothese auf, dass der elektrische Strom klar mache, was für ein Hydrat in Lösung sei, indem er dies Hydrat gänzlich zersetze — und nicht, wie man wohl mit Recht denken sollte, eine so gut wie möglich leitende molekulare Gruppierung bilde, auf welche sich seine zersetzende Kraft geltend macht.

Aus der Vergleichung der Gasmengen, welche bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, und der Producte, welche sich an den Polen ansammeln, wenn die letzteren durch eine Scheidewand mit einer kleinen Oeffnung getrennt sind, schliesst er, dass Schwefelsäure im Hydratzustande $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ in Lösung ist. Salpetersäure würde sein $\text{NHO}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium würden im wasserfreien Zustand in Lösung sein.

Es scheint mir, dass man ausser dem obigen Einwurfe noch bemerken kann, dass der Verfasser völlig die Wirkung vernachlässigt, welche die Diffusion selbst durch eine kleine Oeffnung hindurch ausüben kann, eine Wirkung, auf welche der Strom selbst nicht ohne Einfluss sein kann.

Hr. Bourgoïn veröffentlicht auch Versuche über die Elektrolyse der Alkaloide. Er hat Atropin, Brucin, Strychnin, Codein, Chinin der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen. Er macht aus den beobachteten Thatsachen den Schluss, dass die Salze der Alkaloide wie die Ammoniaksalze zersetzt werden. Am positiven Pol zeigen sich Oxydationserscheinungen, welche die charakteristischen Färbungen hervorbringen, welche die Basen mit Salpetersäure geben.

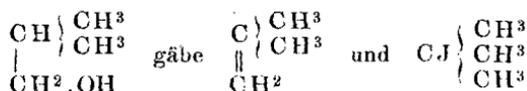
Hr. Salet zeigte der Gesellschaft eine kleine sinnreiche Vorrichtung vor, die ihm dazu dient, um Schwefel mittelst der Blaufärbung der Wasserstoffflamme aufzufinden. Sie besteht in einer engen Platinröhre, durch die ein an der Oberfläche von Wasser entzündeter Wasserstoffstrom geht. Die geringste Spur von Schwefel oder einem geschwefelten Körper bringt, in die Flamme eingeführt, die charakteristische Färbung hervor.

221. V. von Richter, aus St. Petersburg am 21. November 1860.

Der von mir in meiner letzten Correspondenz prognosticirte Stillstand in unseren chemischen Productionen ist von kürzerer Dauer gewesen als ich vermuthet. Die Sitzung unserer chemischen Gesellschaft vom 6./18. November bot des Interessanten so viel, dass ich mich wieder veranlasst sehe, Ihnen einige Mittheilungen zukommen zu lassen.

Aus Kasan war eine Mittheilung von Hrn. Morkownikoff ein-

gesandt. Hr. Morkownikoff hatte bei einer frühern Gelegenheit folgende Sätze formulirt: 1) Wenn ein Alkohol die Elemente des Wassers, oder wenn sein Haloidanhydrid Haloidwasserstoff abgibt, so tritt mit dem Hydroxyl, resp. dem Haloid, ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom aus, welches verbunden ist mit dem Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe oder das Haloid enthält. 2) Bei directen Additionen unsymmetrisch constituirter Kohlenwasserstoffe C^aH^{2a} mit den Elementen von H^2O und HX vertheilen sich letztere so, dass das Hydroxyl oder das Haloid sich mit demjenigen Kohlenstoffatom verbindet, welches am wenigsten Wasserstoffatome enthält. Nach diesen Prämissen war vor auszusehen, dass aus dem normalen Butylalkohol ein Butylen $CH^3 - CH^2 - CH = CH^2$ entstehen müsse, welches mit HJ das Jodanhydrid des secundären Pseudobutylalkohols von Luynes geben würde. Ebenso muss aus dem Isobutylalkohol der tertiäre Butylalkohol von Butlerow entstehen:



Hr. Morkownikoff nahm zum Ausgange Gährungs-Isobutylalkohol, der bei $105-110^\circ$ siedete. Das daraus dargestellte Isojodbutyl, bei $115-123^\circ$ siedend, wurde durch concentrirte alkoholische Kalilauge in Butylen übergeführt und aus diesem durch Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure das Jodür gewonnen. Dieses Jodür siedete bei $98-100^\circ$. Durch Behandeln mit wässrigem Silberoxyd wurde daraus der tertiäre Butylalkohol erhalten; er siedete bei $81-83^\circ$ und krystallisirte.

Es gewähren demnach diese interessanten Reactionen einen bequemen Uebergang von den normalen Alkoholen zu den secundären, und von den primären Pseudoalkoholen zu den tertiären.

Hr. A. Butlerow theilte mit, dass er zur gleichen Zeit zu denselben Resultaten gekommen, wie Hr. Morkownikoff. Der von ihm verwendete Isobutylalkohol siedete bei $105-110^\circ$, das Jodür bei $115-120^\circ$. Er hat sich überzeugt, dass das daraus gewonnene Butylen identisch ist mit dem Butylen aus dem tertiären Butylalkohol. Ersteres siedet bei -6° , für den letzteren hatte Butlerow den Siedepunkt $-7-8^\circ$ gefunden. Das Jodisobutyl hat sich als das beste Material zur Darstellung des Butylens erwiesen; die directe Umwandlung des Alkohols mittelst Schwefelsäure gelang nicht. Ebenso wird der Uebergang des Butylens in tertiären Butylalkohol am besten durch HJ vermittelt. Hr. Butlerow ist jetzt damit beschäftigt, dieses Butylen



Hr. G. Gustavson hat durch Erhitzen von Borsäure mit fünf-fach Chlorphosphor in zugeschmolzenen Röhren bei 140° Chlorbor BoCl^3 dargestellt; ebenso gelang es ihm, das Brombor zu erhalten.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acettoluid Mono- und Dinitroacettoluid erhalten. Aus dem erstern wurde durch Kalilauge Orthonitro(para)-toluidin abgeschieden, welches sich von dem Paranitrotoluidin (aus Dinitrotoluol) durch den Schmelzpunkt 114° und durch die Unfähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, unterscheidet. Aus dem Orthonitrotoluidin wurde die Diazoverbindung dargestellt und erwarten die HH. Beilstein und Kuhlberg daraus das Orthonitrotoluol zu erhalten.

Durch Einwirkung von HJ auf Metadiazotoluol haben dieselben Metajodtoluol erhalten, welches bei 204° siedet und mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitroprodukt giebt.

Ferner haben die HH. Beilstein und Kuhlberg bei der Bereitung von Metatoluidin aus Metanitrotoluol mittelst Zinn und Salzsäure als Nebenprodukt ein Chlortoluidin erhalten, welches bei $29,5^{\circ}$ schmilzt und bei 240° siedet. Sie machen darauf aufmerksam, dass stets bei der Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure neben den Amidderivaten auch Chloramidprodukte erhalten werden.

Hr. Wroblewsky hat aus Chlortoluol, bei 156 — 160° siedend, Nitrochlortoluol dargestellt, welches bei 242 — 255° siedete. Durch vielfaches Fractioniren gelang es, daraus zwei Isomere abzuschiden; das eine (α) siedet bei 243° , sp. Gewicht 1,307 bei 18° , das andere (β) bei 253° , sp. Gew. 1,3259 bei 18° . Beide krystallisiren nicht, bei -13° . Beide Nitrochlortoluole wurden getrennt redncirt. Der α -Körper giebt flüssiges Chlortoluidin, welches bei -14° nicht erstarrt; es siedet bei 238° , sp. Gew. 1,1855 bei 0° . Sein HCl-Salz krystallisirt mit $1\text{H}^2\text{O}$, das HNO^3 -Salz schmilzt bei 179° . Das β -Nitrochlortoluol giebt ein Chlortoluidin, welches in grossen Blättchen krystallisirt und bei 241° siedet. Das HCl-Salz ist wasserfrei, das HNO^3 -Salz schmilzt bei 165° . Beide Salze sind schwerer löslich als die Salze des α -Körpers.

Die HH. A. Engelhardt und Latschinow haben, aufmerksam gemacht durch die Beobachtung von Barth, gefunden, dass beim Schmelzen von reinem α -toluolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat, neben α -Kresol, Paraoxybenzoesäure erhalten wird. Da Barth aus dem Gemenge beider Sulfosäuren (α und β) Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure erhalten hat, so schliessen dieselben, dass die Salicylsäure aus dem β -Sulfosalz entstanden sei und dass ihr β -Kresol zur Salicylreihe gehöre.

Ferner haben die HH. Engelhardt und Latschinow beim Schmelzen des zuerst auskrystallisirenden Kaliumsalzes der Xylolsulfosäure (aus rohem Xylol) mit Kalihydrat neben mehreren Xylenolen, deren Trennung noch nicht gelungen, Kresotinsäure $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$ erhalten.

Dieselbe schmolz bei 147—150° und die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt. Dieselbe Kresotinsäure haben die HH. Engelhardt und Latschinow schon früher aus ihrem α -Kresol vermittelt Na und CO² erhalten. Vogt hat (Zeitschrift f. Chemie 1869, 577) dieselbe Kresotinsäure (Schmelzpunkt 148°) aus der Chlorxylolsulfosäure erhalten.

Hr. Maikopara hat aus den beiden isomeren Naphtalinsulfosäuren (α und β) die entsprechenden Chloranhydride, Amide und Mercaptane dargestellt. Das α -Sulfochloranhydrid schmilzt bei 86°; das α Amid schmilzt bei 150°, das α -Mercaptan krystallisirt unendlich. Das β -Chloranhydrid schmilzt bei 76°; das β -Amid bei 211°; das β -Mercaptan krystallisirt in glänzenden Schuppen, die bei 136° schmelzen. Die β -Derivate unterscheiden sich ebenso wie das β -Naphtol von den α -Derivaten durch ihre grössere Beständigkeit und Krystallisirbarkeit, den höhern Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit. Kimberley (Ann. CXIV. 129) und Schertel (Ann. CXXXII. 91) haben aus der rohen Naphtalinsulfosäure dieselben Produkte dargestellt; aus der Untersuchung von Maikopara ergibt sich, dass letztere der α -Reihe angehören.

Ihr Correspondent theilte mit, dass die Reaction von Hlasiwetz, welche zu Jodverbindungen führt, sich ebenfalls zum Bromiren eigne. Brom wirkt in Gegenwart von Quecksilberoxyd sehr energisch substituierend, eine Bildung von unterbromiger Säure konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Durch Behandeln von Benzoesäure in Wasser mit Brom und Quecksilberoxyd habe ich eine Brombenzoesäure erhalten, die mit der durch Einwirkung von Brom auf Benzoesäure erhaltenen Metabrombenzoesäure identisch zu sein scheint.

Ferner machte Ihr Correspondent darauf aufmerksam, dass, wie durch Condensation dreier Acetonmolecüle das symmetrische Trimethylbenzol entsteht, so durch Condensation zweier Molecüle Aceton das symmetrische Dimethyltetrol entstehen dürfte, und dass es daher angezeigt wäre, diesen Kohlenwasserstoff, der bei gegen 70—80° sieden müsste, unter den Condensationsprodukten des Acetons aufzusuchen.

Hr. D. Mendelejeff verlas eine längere Abhandlung über die specifische Wärme. Da er in derselben zu interessanten chemischen Schlüssen gelangt, glaube ich wenigstens einen kurzen Abriss daraus Ihnen bringen zu müssen.

Das Gesetz von Dulong und Petit über die specifische Wärme der einfachen Körper hat für viele Forscher, wie Duprès und Hirn, seine Allgemeinheit verloren, da das Produkt aus dem Atomgewicht und der specif. Wärme bei einigen Körpern 6—6,8, bei andern wie für Schwefel und Kohlenstoff nur 5—2 beträgt. Mendelejeff ist der Ansicht, dass diese Abweichungen daraus entspringen, dass man das Atomgewicht und nicht das Moleculargewicht in Betracht zieht.

Die specif. Wärme der Gase bei constantem Druck (s) wird nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie, wenn man keine innere Arbeit für die Gase annimmt, nahezu durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{sP}{n} = K + \frac{2}{n},$$

wo K die absolute specif. Wärme der Atome = 2,4 beträgt, P das Moleculargewicht und n die Anzahl der Atome im Molecül bedeutet. So berechnet sich z. B. für den Sauerstoff, wo $P = 32$ und $n = 2$, die specif. Wärme des Atoms $\frac{s \cdot P}{n}$ zu 3,45; der Versuch ergibt 3,48.

Für die Alkoholdämpfe, wo $P = 46$ und $n = 9$, ist $\frac{sP}{n} = 2,6$; der Versuch ergibt 2,3. Die Abweichungen entspringen aus der innern Arbeit, die für Dämpfe, flüssige und feste Körper sehr bedeutend ist. Indem er nun die Formel für die Gase auch für die festen Körper anwendet, und voraussetzt, dass in ihnen, wie in den Dämpfen, die innere Arbeit von P und n abhängt, und dass die absolute specifische Wärme der Atome K gleich 2,4 bleibt, sucht Mendelejeff für die festen einfachen und zusammengesetzten Körper das Maximum und Minimum der beobachteten specif. Wärmen der Atome $\left(\frac{sP}{n}\right)$ zu bestimmen. Für zusammengesetzte Körper verändert sich diese Grösse augenscheinlich mit P und n , so dass bei grossen P und geringem n sie das Maximum 6—6,8 erreicht — bei grossem n dagegen und geringem P nähert sie sich zuweilen der Minimalgrenze 2,4. So variirt für NaCl , MgO u. s. w., wo $n = 2$, der Ausdruck $\frac{sP}{n}$ von 5,0—6,8; für C^{10}H^8 , $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ u. s. w., wo $n = 18$ und 21, variirt $\frac{sP}{n}$ von 4 bis 2. Indem man diese Begriffe auf die einfachen Körper anwendet, muss man zwei Gruppen derselben unterscheiden. Für die eine Gruppe, wohin wohl alle Metalle gehören, wo $n = 1$ oder 2 beträgt hat der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ den grössten Werth 6 — 6,8. Für diesen Fall gilt das Gesetz von Dulong und Petit. Die andere Gruppe umfasst diejenigen einfachen Körper, deren Molecül aus mehreren Atomen besteht. Da bei ihnen also n gross ist, nähert sich für dieselben der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ um so mehr der Grenze 2,4, je grösser n ist. So beträgt der Ausdruck für As^4 6,1; für Schwefel, dessen Molecül wenigstens aus 6 Atomen besteht, 5,2. Da für zusammengesetzte Körper, in denen $n = 6$ ist (wie Na^2CO^3 , KMnO^4 , NH^4Cl u. s. w.), der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ 3,3 — 4,8 beträgt, so ist für den

Schwefel nicht die geringe, sondern vielmehr die grosse specif. Wärme auffallend. Für den Kohlenstoff (ebenso für Bor, Silicium) beträgt $\frac{s, P}{n}$: 2,8. Obgleich das wahre Moleculargewicht des Kohlenstoffs nicht bekannt ist, so muss sein Molecül doch aus mehreren Atomen bestehen, was durch die geringe specif. Wärme bestätigt wird. Mendelejeff vergleicht ferner H^2O und H^2O^2 mit O^2 und O^3 , ebenso H^2S , H^2S^3 , H^2S^5 mit S^2 , S^4 und S^6 ; PH^3 und P^2H^4 mit P^4 . Da der Kohlenstoff sich mit Wasserstoff ausser zu CH^4 , C^2H^2 , auch zu $C^{10}H^8$, überhaupt zu C^nH^{2n} verbindet, so müssen verschiedene Modificationen des Kohlenstoffs existiren, C^2 , C^3 , C^n , wo n sehr gross sein kann, wie in der Kohle, im Graphit und am grössten im Diamant.

Mittheilungen.

222. L. Henry: Untersuchungen über die ätherartigen Abkömmlinge der mehrwerthigen Säuren und Alkohole.

(Zweiter Theil.)

Anisderivate.

Ich habe in einer früheren Veröffentlichung*) die Verschiedenheiten bezeichnet, welche man, nach verschiedenen Gesichtspunkten, zwischen den einfachen Wasserstoffverbindungen und den entsprechenden methylirten und äthylirten Verbindungen feststellt. Ich habe da zum Theil die Aufmerksamkeit auf die Beständigkeit gelenkt, welche im allgemeinen die Methoxyl- CH_3O und Aethoxyl- C_2H_5O Gruppen gegen den fünffach Chlorphosphor und fünffach Bromphosphor zeigen. Ich hatte in dieser Notiz nur auf die eigentlichen sogenannten Alkohol-Verbindungen und ihre ätherartigen Derivate Rücksicht genommen, in der Erwartung, dass ich zur Stütze dieser allgemeinen Ansichten neue experimentelle Beweise würde beibringen können**). Ich glaube, schon jetzt darthun zu können, dass man bei den Phenol-Verbindungen zwischen den Hydroxylverbindungen und ihren ätherartigen Abkömmlingen analoge Beziehungen findet.

Wie fundamental auch sonst die Verschiedenheiten sein mögen, welche die Phenole von den wirklichen Alkoholen trennen:

*) Diese Berichte II, S. 276.

***) Ich habe verschiedene Aethyl-Verbindungen, neutrale und alkoholische Aether, sowie die Aether der Glycol-Milch-Aepfel-Wein-Citronen-Säure der Einwirkung von PCl_5 unterworfen; obgleich meine Untersuchungen hierüber noch nicht völlig abgeschlossen sind, kann ich schon jetzt mit Recht behaupten, dass bei den verschiedenen Reactionen die Aethoxyl- C_2H_5O Gruppe unangegriffen geblieben ist.