

sich durch Schwefelkohlenstoff von etwas freiem Schwefel und durch Wasser und Alkohol von anderen Nebenproducten reinigen.

Da alle diese Körper aber amorph sind, so werde ich dieselben wiederholt darstellen und analysiren müssen. Um die dazu erforderliche Zeit zu gewinnen, habe ich mich zu dieser weiteren Mittheilung entschlossen, aus welcher vorläufig wenigstens die Methode ersichtlich ist, zu der meine bisherigen Arbeiten behufs Spaltung der Eiweisskörper geführt haben. Ich behalte es mir vor, mit der Zeit sämtliche Eiweisskörper und verwandte Substanzen, wie Leim, Horn etc. der gleichen Prüfung zu unterwerfen.

Leipzig, den 17. December 1870.

## Correspondenzen.

276. O. Meister, aus Zürich am 12. December.

Sitzung vom 7. November 1870.

Hr. Dr. Tuchschnid theilte die Resultate einer Obstweinuntersuchung mit. Der Obstwein dient hier häufig zur Verfälschung von schlechteren Weinsorten, ohne dass man bis jetzt im Stande war, diese Verfälschung mit einiger Sicherheit zu ermitteln. Bei der Vergleichung der Zusammensetzung der Obstweine mit derjenigen der Traubenweine ergibt sich eine grosse Differenz im Aschengehalt dieser Getränke. Der Obstwein enthält im Mittel aus zahlreichen Bestimmungen 0.11 bis 0.40 pCt.  $\text{Ca CO}_3$ , während der Kalkgehalt des Traubenweins höchstens 0.049 ausmacht. Es lässt sich gestützt hierauf das Minimum des Zusatzes von Obstwein zu Traubenwein berechnen.

Ist nämlich  $w$  die Anzahl der CC. Wein, die in 100 CC. eines Gemisches beider Getränke enthalten sind;  $t$  die Anzahl CC. Obstwein und  $a$  die gefundene Menge  $\text{Ca CO}_3$ , so ist:

$$a(t + n) = 0.04w + 0.1t$$

$$t = 100 - w,$$

wenn 0.04 das Maximum des Kalkgehaltes von Wein und 0.1 das Minimum des Kalkgehaltes von Obstwein bezeichnet

$$t = \frac{100a - 4}{0.06} \quad w = \frac{10 - 100a}{0.06}$$

Die Bestimmung des Kalks wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden ausgeführt.

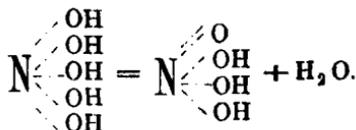
Hr. Prof. Wislicenus entwickelte seine Ansichten über die Natur der wässrigen Säuren, vorzugsweise der Salpetersäure. Durch Dalton wurde bekanntlich zuerst nachgewiesen, dass bei der Destillation von mit Wasser versetzter Salpetersäure der Siedepunkt über

den der beiden Gemengtheile steigt und bei etwa  $120^{\circ}$  stationär bleibt, wo dann ein Destillat von der constanten Dichte 1.42 übergeht. Mitscherlich fasste dasselbe zuerst als chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen auf und gab ihm die Formel  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , während Smith, Bineau und andere den Ausdruck  $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  für richtiger hielten. Roscoe zeigte indessen, dass die Zusammensetzungsverhältnisse jenes Destillats nicht nur keiner dieser Formeln entsprechen, sondern selbst je nach der durch Druckänderung variirten Siedetemperatur selbst verändert werden. Aehnliches wurde von demselben Forscher für die wässrigen Halogenwasserstoffsäuren und für Ameisensäure ermittelt. Roscoe bezweifelt auf Grund dieser Resultate die Existenz von bestimmten chemischen Verbindungen der Säuren mit Wasser, sieht die unverändert destillirenden wässrigen Säuren vielmehr als blosse Gemische beider an, „deren Bestandtheile bei der (jeweiligen) Siedetemperatur in dem nämlichen Verhältnisse in Dampf übergehen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind“.

Nach Wanklyn, Berthelot und anderen finden solche Verhältnisse in der That bei Gemengen nicht chemisch auf einander wirkender Flüssigkeiten statt. Die Roscoe'sche Interpretation erscheint indessen für die wässrigen Säuren nicht zureichend, da bei ihrer Bildung sehr intensive Wärmcentwicklung stattfindet und die Siedepunkte wesentlich höher, als die der sogenannten wasserfreien Säure und des Wassers liegen. Die wässrigen Säuren von constantem Zusammensetzungsverhältniss bei der Verdampfung erscheinen danach vielmehr als die Producte sehr intensiver Affinitätswirkungen. Nach dem neuen Standpunkt unserer Kenntniss über die Natur der Dissociationsvorgänge, wie sie zuerst in eleganter Weise von Pfaundler entwickelt und von Naumann in manchen Punkten weiter ausgebaut worden ist, ergibt sich vielmehr für die von Roscoe gefundenen Thatsachen eine andere, weit einfachere Erklärung.

Die von Roscoe für die Zusammensetzungsverhältnisse unverändert verdampfender wässriger Salpetersäure gefundenen Resultate zeigen, dass dieselben den für die Mitscherlich'sche Formel berechneten Zahlen um so näher kommen, je niedriger die Verdampfungstemperatur gehalten wird (64 pCt.  $\text{HNO}_3$  bei  $13^{\circ}$  gefunden gegen 63.64 pCt. berechnet), während höhere Temperaturen stets concentrirtere Säure liefern. Es existirt also gegen  $0^{\circ}$  die Verbindung  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche Wislicenus mit Geuther als Nitrogenpentahydrat  $\text{N}(\text{OH})_5$  auffasst, wirklich. Schon bei wenig höherer Mitteltemperatur dagegen erreichen und überschreiten die Temperaturen einiger Molecüle die Dissociationstemperatur und zerfallen unter Wasserabspaltung, aber selbst bei  $120^{\circ}$  hat der Dissociationsprocess noch nicht die ganze Masse ergriffen. Ein Zerfall des Nitrogenpentahydrats in Salpetersäure und  $2\text{H}_2\text{O}$  indessen kann — wenigstens so

lange die Masse flüssig bleibt — nicht stattfinden, es müsste sonst die weit leichter als Wasser verdampfende Salpetersäure in grösserem Betrag als ersteres aus dem Verdampfungsrückstände entfernt werden, also mit steigender Temperatur dieser sich verdünnen. Die gegen-theilige Thatsache findet nun darin ihre Erklärung, dass beim Zerfall des Nitrogenpentahydrats zunächst nur ein Wassermolecül abgespalten wird, wobei das der gewöhnlichen Phosphorsäure entsprechende Nitro-trihydrat (dessen Siedepunkt auch oberhalb 100° liegen muss), ent-steht:



Das Wasser wird schneller als die beiden Stickstoffhydrate ver-dunsten und demnach der Säurerückstand um so concentrirter wer-den, je mehr von der Verbindung  $\text{NO}(\text{OH})_3$  durch Dissociation von  $\text{N}(\text{OH})_5$  entsteht. Für ersteres berechnet sich der Gehalt von  $\text{HNO}_3$  zu 77.78 pCt. Es lassen sich nun für die von Roscoe in Salpeter-säuregehalt  $A$  angegebenen Verdampfungsrückstände leicht als Ge-mische der beiden Polyhydrate berechnen. Aus den Gleichungen  $x + y = 100$  und  $x \cdot 0.6364 + y \cdot 0.7778 = A$ , wo  $x$  die Procentmenge von  $\text{N}(\text{OH})_5$ ,  $y$  die von  $\text{NO}(\text{OH})_3$  bedeutet, ergibt sich

$$x = \frac{77.78 - A}{0.1414} \quad \text{und} \quad y = \frac{A - 63.64}{0.1414}$$

Danach sind die Roscoe'schen Verdampfungsrückstände (Ann. d. Chem. Pharm. CXVI, 204)

	bei Druck	Temperatur	Gehalt an $\text{HNO}_3$	Gemische von $\text{N}(\text{OH})_5$	+ $\text{NO}(\text{OH})_3$
durch Sieden erhalten	1220 <sup>mm</sup>	?	68.6 pCt.	64.9 pCt.	35.1 pCt.
	735	120.5°	68.0 "	69.2 "	30.8 "
	150	?	67.6 "	72.0 "	28.0 "
	75	70°	66.7 "	78.4 "	21.6 "
Beim Durchleiten eines trockenen Luftstromes erhalten		100°	66.2 "	81.9 "	18.1 "
		60°	64.5 "	93.9 "	6.1 "
		13°	64.0 "	97.5 "	2.5 "

Dieselben Anschauungen auf die organischen Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  angewendet, werden für die Producte ihrer Vereinigung mit Wasser die Formeln  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{C}(\text{OH})_3$  ergeben, für welche letztere Annahme die Existenz des sogenannten Orthoameisensäureäthers spricht. Auch diese Polyhydrate beginnen schon bei mässiger Temperatur zu zerfallen, indem hier die den Salzen zu Grunde liegenden Säuren und Wasser entstehen. Bei der Ameisensäure liegt der Siedepunkt des Polyhydrates entschieden über III/II/19

dem des Monohydrates — die Dissociationstemperatur jedenfalls noch höher. Diese beiden Umstände bedingen die Unmöglichkeit aus wässriger Ameisensäure das Monohydrat durch Destillation zu gewinnen. In ähnlicher Weise wie oben ergibt sich aus Roscoe's Zahlen

bei Druck	Siedetemperatur	Gehalt an		
		CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH(OH) <sub>3</sub>	+ CHO(OH)
760 <sup>mm</sup>	107.1 <sup>o</sup>	77.5 pCt.	80 pCt.	20 pCt.
1350 „	124.1 <sup>o</sup>	80.0 „	71.1 „	28.9 „
1830 „	134.6 <sup>o</sup>	83.2 „	59.8 „	40.2 „

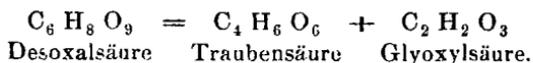
Für Essigsäure und Valeriansäure dagegen scheinen die Dissociationstemperaturen im Vergleich zu den Siedepunkten wesentlich tiefer zu liegen, weshalb aus wässriger Essigsäure stets Eisessig, aus wässriger Valeriansäure (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>) noch leichter die einbasische Valeriansäure erhalten werden kann.

Der Vortragende wird auf Grund eigener Untersuchungen in dieser Richtung später Mittheilungen über andere wässrige Säuren folgen lassen.

#### Sitzung vom 21. November 1870.

Herr Heinrich Brunner, Assistent am analytischen Laboratorium des Polytechnikums hat die „Desoxalsäure“ einem genaueren Studium unterzogen; über diese Untersuchung, die er zum Gegenstand seiner Inaugural-Dissertation machen wird, gab Hr. Brunner der Gesellschaft einen interessanten Bericht, von dem ich hier nur das Hauptsächlichste kurz wiedergeben kann.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäure-Aethyläther erhielt Hr. Brunner wesentlich von den Löwig'schen Angaben abweichende Resultate. Zunächst ist es ihm nicht gelungen Löwig's Vermuthung, dass in dem von Desoxalsäureäther befreiten wässrigen Rückstand sich gährungsfähiger Zucker befinde, zu bestätigen, sodann bewies er durch vielfache analytische Belege, dass die Desoxalsäure nicht die Formel C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, sondern C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub> habe und dass dieselbe eine sechsatomig-dreibasische Säure sei, welche unter Umständen aber 4 Atome Base aufnehmen könne, eine Erscheinung, die auf die Analogie mit der Glyoxylsäure zurückgeführt wurde. Die Desoxalsäure, welche durch Zersetzung ihres Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt wurde, konnte nicht als solche erhalten werden, indem ihre wässrige Lösung beim Eindampfen sich zersetzt; es spaltet sich die freie Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure nach der Gleichung:



Die Formel der Desoxalsäure wurde aus ihren Salzen ermittelt.

Der Desoxalsäure-Aethyläther C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>9</sub> existirt

in zwei isomeren Modificationen, in schön ausgebildeten wasserhellen anorthischen Krystallen und als nicht krystallisirender Syrup.

Um das Amid der Desoxalsäure zu erhalten, wurde trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Desoxalsäureäther geleitet; nach einigem Stehen bildete sich in der ammoniakalischen Lösung eine prachtvoll zinnoberrothe unkrystallinische Masse, die aus mehreren Körpern zu bestehen scheint, deren Studium aber noch nicht vollendet ist.

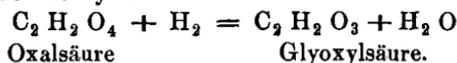
Das Ammoniumsalz der Desoxalsäure  $C_6 H_5 (NH_4)_3 O_9 + H_2 O$  aus dem Bariumsalz durch Behandeln mit Ammoncarbonat dargestellt, schießt in farblosen, bis anderthalb Linien grossen Krystallen an, die leicht zersetzbar sind.

Das Bariumdesoxalat wird erhalten durch Kochen einer wässrigen Lösung von Desoxalsäureäther mit überschüssigem Bariumhydrat; es bildet ein weisses unkrystallinisches Salz von der Formel  $C_6 H_4 Ba_2 O_9 + 3 H_2 O$ .

Das aus dem Ammonsalz mit Bleizucker dargestellte Bleidesoxalat ist ebenfalls ein weisses unkrystallinisches Salz von der Zusammensetzung  $C_6 H_4 Pb_2 O_9 + 2 H_2 O$ .

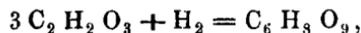
Das Silberdesoxalat  $C_6 H_4 Ag_4 O_9 + H_2 O$  durch Zersetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, wird, selbst im zerstreuten Tageslicht äusserst leicht zersetzt, indem sich, besonders im feuchten Zustand, das Silber wie bei der Reduction durch Aldehyd spiegelartig an den Gefässwandungen ablagert.

Die Bildung der Desoxalsäure aus der Oxalsäure durch Wasserstoff lässt sich auf folgende Weise erklären: Zunächst wird Oxalsäure zu Glyoxylsäure desoxydirt.

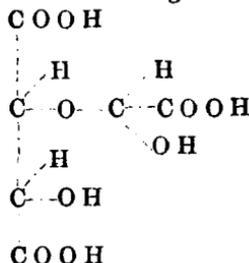


Aus der Glyoxylsäure, deren Aldehydnatur von Debus nachgewiesen ist, entsteht dann Desoxalsäure durch Zusammenlagerung von

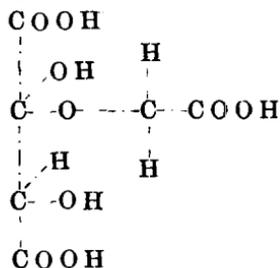
3 Moleculen und Umwandlung der Aldehydgruppe  $\begin{array}{c} C = O \\ | \\ H \end{array}$  in  $\begin{array}{c} CH \\ | \\ OH \end{array}$  durch Anlagerung von H



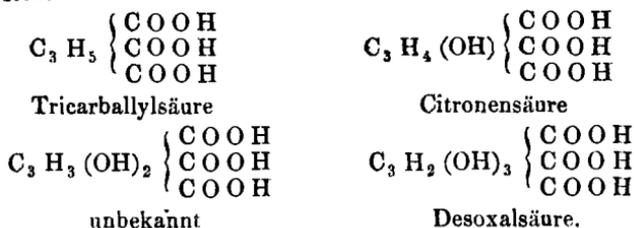
woraus sich für die Desoxalsäure folgende Structurformel ergibt:



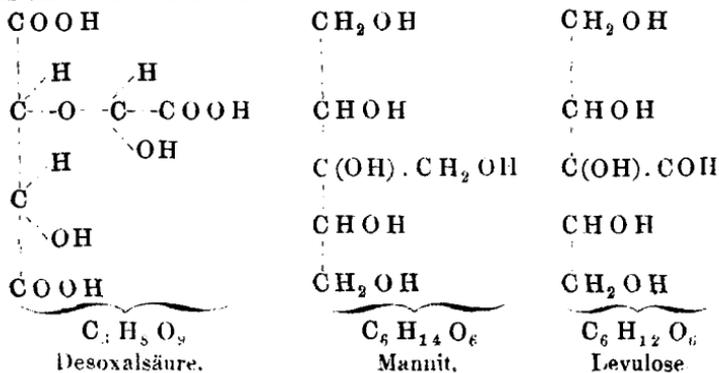
Für die isomere Desoxalsäure, die in der syrupförmigen Modification des Desoxalsäureäthers anzunehmen ist, nimmt der Vortragende folgende Constitution an:



Die Desoxalsäure lässt sich als eine Dioxycitronensäure betrachten, indem sie in naher Beziehung zur Tricarballylsäure und Citronensäure steht:



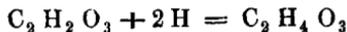
Ist es dem Vortragenden auch nicht gelungen, direct Zucker unter den Producten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther nachzuweisen, so zweifelt er nicht an der Möglichkeit seiner Bildung, indem die Desoxalsäure in inniger Beziehung zum Mannit und zur Levulose steht; man braucht nur die Carboxylgruppen der Desoxalsäure in die Alkoholreste  $\text{CH}_2 \text{OH}$  zu verwandeln so gelangt man zum Alkohol der Desoxalsäure von der Formel des Mannits und da, wie Linnemann nachgewiesen hat, die Levulose durch Wasserstoff in Mannit übergeht, so wäre letztere als der erste Aldehyd der Desoxalsäure zu betrachten.



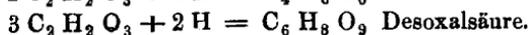
Ein klares Licht auf die Verschiedenheit der Resultate Löwig's und des Vortragenden wirft ein saures Kaliumsalz, welches durch Zersetzung des Ammondesoxalats mit Kaliumcarbonat, Verdampfen des entstandenen Ammoncarbonates und Uebersättigen mit Essigsäure erhalten wurde. Es entspricht dieses schwer lösliche Kaliumsalz genau der Formel  $C_5 H_4 K_2 O_8 + H_2 O$  und ist ganz dasselbe Salz, welches Löwig schon als saures desoxalsaures Kali beschrieben hat; allein es ist nicht Desoxalat; unter den angegebenen Umständen spaltet sich die Desoxalsäure in die Säure  $C_5 H_6 O_8$  (Löwig's Desoxalsäure) und in Dioxymethylen oder Essigsäure, wahrscheinlicher in letztere, indem keinerlei stechender Geruch bemerkt werden konnte und die Mutterlauge ein zerfließliches Salz enthielt:  $2 C_6 H_8 O_9 = 2 C_5 H_6 O_8 + C_2 H_4 O_2$ .

Der Umstand, dass dieses saure Kaliumsalz aus essigsaurer Lösung erhalten war, sowie Materialmangel hinderten den Vortragenden vorläufig, diese Gleichung vollständig zu begründen. Dadurch, dass Löwig diese Zersetzung der Desoxalsäure entging und er mit Ausnahme eines Bleisalzes seine Desoxalate aus dem sauren Kaliumsalz darstellte, sowie theilweise indirect auch die freie Säure, war er genöthigt, seine Analysen auf die Säure  $C_5 H_6 O_8$  zu beziehen, welche Beziehung natürlich auch in den meisten Fällen völlig richtig ist; bei einem Bleisalz jedoch, welches Löwig aus dem Desoxaläther direct darstellte, war er, obgleich es aus essigsaurer Lösung erhalten ward, gezwungen, ein basisches Salz mit 7 Atomen Blei anzunehmen; es ist dieses Bleisalz aber nichts anderes als normales Bleidesoxalat, der Desoxalsäure  $C_6 H_8 O_9$  angehörend, was aus einer Vergleichung der Analysen Löwig's und des Vortragenden aufs Unzweideutigste erhellt. Eine weitere Unterstützung für diese Ansicht ist, dass die aus dem sauren Kaliumsalz dargestellte Säure  $C_5 H_6 O_8$  durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure sich nicht in Traubensäure überführen lässt, was nach Löwig unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure geschehen soll; nur aus dem Aether der Desoxalsäure gelang es Löwig Traubensäure zu erhalten, da in diesem nicht die Säure  $C_5 H_6 O_8$  sondern  $C_6 H_8 O_9$  enthalten ist, die, wie schon angeführt, leicht in Traubensäure und Glyoxylsäure sich spaltet. Die dabei auftretende Glyoxylsäure scheint übrigens schon Löwig erhalten zu haben, indem er aus den Mutterlauge eine syrupförmige Säure erhielt, deren Silbersalz genau zu der Formel des Silberglyoxylats stimmt.

Zum Schluss knüpfte Hr. Brunner noch interessante Betrachtungen an über die Entstehung der Pflanzensäuren in der Natur, indem je nachdem 2 H sich addiren zu 1, 2 oder 3 Molecülen Glyoxylsäure, Glycolsäure, Traubensäure oder Desoxalsäure erhalten werden:



Glyoxylsäure                  Glycolsäure

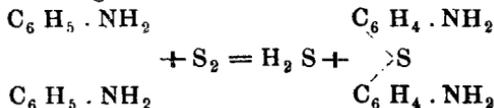


Hr. Brunner ist mit der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung beschäftigt und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor.

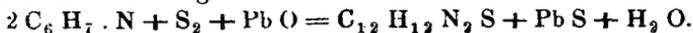
Sitzung vom 5. December 1870.

Die Herren Prof. V. Merz und W. Weith brachten vorläufige Mittheilungen über geschwefeltes Anilin. Sie liessen überschüssiges Anilin und Schwefel am Rückflusskühler sieden, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich; hierauf wurde unverändertes Anilin mit Wasser abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es bleibt viel dunkles Harz ungelöst; man filtrirt davon ab, verdampft die braunrothe Lösung zur völligen Trockne, löst in viel Wasser, wobei neuerdings Harz zurückbleibt und versetzt mit Alkali, bis alles Harz und etwas Oel ausgefallen ist; wird nun filtrirt und mit Alkali übersättigt, so präcipitirt mehr oder weniger gelbliches Oel, das allmählig krystallinisch erstarrt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Base als Chlorhydrat mehrfach umkrystallisirt; spätere Versuche ergaben indessen als vortheilhafter, die Base aus Aether-Weingeist durch Schwefelsäure zu fällen und das Sulfat gehörig auszuwaschen. Derart kann auch rohe, noch nicht erstarrende Base leicht gereinigt werden. — Wird die wässrige Lösung des reinen Chlorhydrats oder Sulfats mit Alkali übersättigt, so fällt — rasch beim Schütteln — weisse, ohne weiteres feste und krystallinische Base heraus.

Die Analyse der Base und ihrer Salze führte zu der Formel  $C_{12}H_{12}N_2S$ ; hiernach ersetzt ein Atom Schwefel in 2 Moleculen Anilin je 1 Atom Wasserstoff und ist die Base Schwefel- oder Thioanilin oder kurzweg Thioanilin zu nennen.



Die harzigen Producte der Reaction sind stärker geschwefelt und jedenfalls höhere Schwefelderivate des Anilins. Wegen erwähnter Körper und umständlicher Reinigung ist die Ausbeute an Thioanilin verhältnissmässig gering; doch können durch ein ergänztes Schwefelungsverfahren bessere Resultate erzielt werden. Vorstellungen über Massenwirkung lassen chemische Reactionen rapider und glatter verlaufen, wenn man die Producte der Reaction sofort trennt, eventuell anderweitig reagiren lässt, um jede Regressivbildung unmöglich zu machen. Hiernach haben die HH. Merz und Weith Anilin mit Schwefel und zugleich mit Metalloxyd, gewöhnlich Bleiglätte erhitzt. Da das eine Reactionproduct, der Schwefelwasserstoff sofort verschwindet, wird auch das Anilin schon beträchtlich unter seinem Siedepunkt rasch geschwefelt. Es entsteht Schwefelmetall, Wasser, reichlich Thioanilin und nur wenig Harz, resp. höher geschwefeltes Product. Offenbar gilt hier die Gleichung:



Zur Gewinnung des Thioanilins extrahirt man mit Weingeist, jagt diesen sowie das überschüssige Anilin und verfährt im Ganzen wie früher angegeben wurde, nur setzt man hier zur verdünnten säurefreien Lösung des rohen Chlorhydrats Alkali, bis eine filtrirte Probe, mit überschüssigem Alkali geschüttelt, sofort feste Substanz abscheidet; dieser Punkt ist bald erreicht, worauf alles filtrirt, gefällt und unter Darstellung des Sulfats weiter gereinigt wird.

Das letzte Verfahren macht leicht, beliebige Mengen von Thioanilin darzustellen, die Producte der beiden Darstellungsweisen sind identisch.

Das Thioanilin löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt es unter zuvoriger milchiger Trübung in weissen atlasglänzenden, dünnen aber zolllangen Nadeln. Die Krystalle schmelzen in kochendem Wasser, sonst aber erst bei  $104-105^{\circ}$  zu einem farblosen Oel, das langstrahlig krystallinisch erstarrt; sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Das Thioanilin verhält sich wie ein Diamin. — Thioanilin-Chlorhydrat  $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl + H_2O$  bildet farblose lange Nadeln oder auch kürzere central stehende Prismen. Von Wasser wird das Chlorhydrat leicht, viel weniger von Weingeist, kaum von Aether gelöst. — Thioanilin-Sulfat  $C_{12}H_{12}N_2S \cdot H_2SO_4 + H_2O$  krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen glasglänzenden Prismen oder Spiessen. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, so gut wie gar nicht in Weingeist oder Aether. Wird die wässrige Lösung partiell durch Ammoniak zersetzt, so fällt in weissen perlmutterglänzenden Schuppen das basische Sulfat:  $2(C_{12}H_{12}N_2S)H_2SO_4 + H_2O$ .

Die Salze des Thioanilins krystallisiren durchweg ausgezeichnet. Sie reagiren sauer; auch stark verdünnte Lösungen tingiren Fichtenholz schön orangefarben. Chlorwasser färbt die Lösung zunächst bräunlichroth, worauf — rasch beim Schütteln — dunkelbraune, bei stark überschüssigem Chlor aber Ferridhydratfarbene Flocken ausfallen. Kaliumbichromat fällt violette Flocken, die Weingeist violett löst. Platinchlorid gibt zunächst keine Fällung, doch wird die Flüssigkeit allmählig trüb und scheidet schwarze Flocken ab, sogleich und massenhaft beim Erhitzen. Thioanilin und concentrirte Schwefelsäure liefern beim Erhitzen eine zunächst rothe bis blaue oder blauviolette Lösung; wird diese in Wasser gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll roth. An diesen Reactionen können Thioanilin und seine Verbindungen leicht erkannt werden.

Noch wurde hervorgehoben, dafs das Thioanilin den ersten Fall einer directen Schwefelung organischer Substanzen bilde. Die Reaction verspricht, namentlich bei Zuhilfenahme von Oxyden eine reiche Ernte an Verbindungen, welche bis jetzt gar nicht oder nur mühsam und

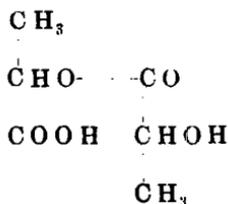
auf Umwegen erhalten wurden. Wie Schwefel dürften sich übrigens auch Selen und Tellur für Wasserstoff in organische Verbindungen einführen lassen. Die Analogie mit der Chlorgruppe wäre dann eine vollständige.

Die HH. Merz und Weith sind mit der weiteren Untersuchung der Reactionsproducte von Anilin und Schwefel beschäftigt und werden auch über andere Schwefelungen bald berichten.

Hr. Prof. Wislicenus berichtete über die Bildung von sogenanntem Milchsäure-Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Um sich behufs der Bestimmung ihres specifischen Volums, ganz reine und wasserfreie optische Fleischmilchsäure darzustellen, hielt er eine aus dem reinen Zinksalz abgeschiedene wässrige Säure Monate lang über Schwefelsäure im Vacuum und war bei wiederholter Filtrirung abgewogener Quantitäten überrascht, bei einem fünf Monate später als die erste Prüfung angestellten Versuch, zur Sättigung der Säure beträchtlich weniger Alkali aufwenden zu müssen, trotzdem dass dieselbe gegen früher an Volum und Gewicht wesentlich abgenommen hatte. Das Räthsel löste sich sofort durch eintretende Nachsäuerung, welche zu ihrer völligen Neutralisation noch eine sehr bedeutende Menge Alkali erforderte.

Bei der Prüfung einer ebenso behandelten Gährungsmilchsäure zeigte sich dasselbe Verhalten; ja es wurde schon an einer Probe bemerkt, welche längere Zeit im gewöhnlichen Exsiccator verweilt hatte.

Aus den Ergebnissen der directen Filtrirung und der Stärke der Nachsäuerung lassen sich die Mengenverhältnisse von unveränderter Milchsäure und Anhydrid leicht berechnen, wenn man bedenkt, dass letzteres ein zusammengesetzter Aether und gleichzeitig einbasische Säure ist:



also nach der Neutralisation bei Zersetzung mit Wasser noch ein Molecül Milchsäure liefert. Danach ergab sich die lange im Vacuum gehaltene optische Milchsäure als ein Gemenge von 85 pCt. sogenanntem Anhydrid mit 15 pCt. unveränderter Säure; die im Exsiccator gestandene Gährungsmilchsäure enthielt beziehungsweise 11.7 pCt. und 63 pCt., ausserdem noch Wasser. Die letzteren Verhältnisse stellten sich bei oft wiederholten Prüfungen anderer Präparate ausnahmslos heraus. Es geht also Milchsäure nicht nur nach vollkommener Entwässerung, sondern sogar schon ehe alles Wasser ausgetrieben ist, bei

gewöhnlicher Temperatur in mit der Zeit wachsende Mengen von sog. Anhydrid über, wenn sie sich in einer trockenen Atmosphäre befindet, d. h. sobald das eine Umsetzungsproduct constant aus der Flüssigkeit entfernt wird. Die mitgetheilte Thatsache ist eine nicht uninteressante Vermehrung der partiellen Dissociationen bei Mitteltemperaturen, welche weit unterhalb der eigentlichen Dissociationstemperatur liegen und findet wie alle diese Erscheinungen ihre elegante Erklärung durch die von Pfaundler, Naumann und Horstmann entwickelte Theorie der Dissociationsphänomene.

Noch machte Hr. Follenius Mittheilungen über die Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Weingeist und entwickelte die dafür geltende Curve; in ausführlicherer Weise wird er über diesen Gegenstand direct referiren.

---

Der Bericht über die General-Versammlung vom 14. December erscheint erst später als besonderes Heft; es wird aber hierdurch rechtzeitig zur Kenntniss der Mitglieder gebracht, dass der Vorstand seinen Antrag auf Abänderung von § 6 und § 9 der Statuten zurückgezogen und an dessen Stelle einen neuen eingebracht hat, über den in einer besonderen General-Versammlung vor der Sitzung am 23. Januar 1871 abgestimmt werden soll.

Der neue Antrag lautet:

- „Der Beitrag der auswärtigen Mitglieder wird um 1 Thaler
- „erhöht, um die Porto- und Expeditions-Kosten zu decken;
- „§ 6 der Statuten wird hiernach verändert“.

---

Nächste Sitzung: Montag, den 9. Januar 1871.

---