

ich noch, dass dieselbe nicht gelingt, wenn Lösungen von  $C_6H_3K_3O_6$  und  $C_6H_5KO_6$  gemischt werden, sondern diese beiden fast ganz wieder unverändert auskrystallisiren.

Die Existenz dieses sauren Salzes veranlasste mich, die Vergleichung der Kalium-Salze mit denen der Fumarsäure anzustellen. Reine Fumarsäure wurde in derselben Weise und nach denselben Gewichtsverhältnissen wie bei der Phenakonsäure in saure Salze verwandelt. Ich erhielt unter gleichen Umständen dieselben beiden sauren Salze von gleicher Zusammensetzung und gleicher Krystallform, wie die aus Phenakonsäure. Das eine dieser Salze ist bekannt:  $C_4H_3KO_4$ , und ich füge den Angaben von Winkler nur hinzu, dass ich es wasserfrei krystallisirt erhielt. Das zweite Salz besitzt die Zusammensetzung:  $C_{12}H_{10}K_2O_{12}$  oder  $C_6H_5KO_6$ , welche durch die Analyse mehrfach bestätigt wurde; es ist daher wahrscheinlich die Verbindung:  $(C_4H_3KO_4)_2$ ,  $C_4H_4O_4$ , wo dann nur seine Beständigkeit (z. B. auch gegen kochenden Alkohol) auffallend erscheint.

Indem ich seit Kurzem diese lange begonnene und unterbrochene Arbeit über Phenakonsäure, Fumarsäure und Trichlorphenomalsäure wieder fortsetze, stütze ich auf die mitgetheilten Thatsachen keine Schlüsse, als dass hiermit nachgewiesen ist, dass die Phenakonsäure identisch mit Fumarsäure ist. Die Molekulargröße der Phenakonsäure war früher gestützt: 1) auf ihre Entstehung aus Trichlorphenomalsäure,  $C_6H_7Cl_3O_5$ , 2) auf die Existenz des sauren Salzes  $C_6H_5KO_6$ , und 3) auf die Dampfdichtebestimmung des leider ziemlich unbeständigen Chlorides  $C_6H_3O_3Cl_3$ . Ich hoffe besonders durch vollständige Untersuchung der Trichlorphenomalsäure Gewissheit zu erhalten, deren mühsame Darstellung diese vorläufige Mittheilung veranlasst.

Marburg den 3. Decbr.

## Correspondenzen.

### 274. V. von Richter: Die Chemie auf der russischen Naturforscher-Versammlung in Kiew.

Kurze Zeit, nachdem im Nordwesten Europa's in Edinburg die British Association ihre Jahresversammlung abgehalten, versammelten sich auch im fernen Südosten — in Kiew — die russischen Jünger der Naturwissenschaft zu gemeinsamer Berathung und Pflege ihrer Wissenschaft. So hat das Institut der Naturforscher-Versammlungen, welches vor 45 Jahren in Deutschland ins Leben trat, bald darauf in England angenommen wurde, auch in Russland einen Schössling ge-

trieben, dessen kräftige Entwicklung und befruchtende Wirkung auf Wissenschaft und Praxis nicht ausbleiben können.

Die erste, allgemeine russische Naturforscher-Versammlung — mehrere locale hatten schon früher, namentlich in Kiew, stattgefunden — trat Ende des Jahres 1867 in St. Petersburg zusammen, wo sie sich auf festen Grundlagen constituirte. Das Verdienst, das Zustandekommen dieser Versammlungen angeregt und erwirkt zu haben, gebührt, laut den Protocollen der Versammlung, dem Hrn. Professor C. Kessler, derzeitigem Rector der St. Petersburger Universität. Nachdem die zweite Naturforscher-Versammlung im Jahre 1869 in der alten Czarenstadt Moskau getagt, trat die dritte Versammlung in Kiew, der alten Hauptstadt der russischen Grossfürsten-Ende August dieses Jahres zusammen. Die Wahl dieser Stadt zum dritten Versammlungsort war naturgemäss gegeben. Hauptstadt von Kleinrussland, Centrum der hier hoch entwickelten Runkelrüben-Industrie, auf der Grenze zwischen der Waldregion Mittel-Russlands, an dem mächtigen Dnieperstrome, der natürlichen Wasserstrasse zwischen Nord und Süd gelegen, bietet sich Kiew gerade als geeigneter Centralpunkt dar, um von hier aus durch Concentrirung der geistigen Kräfte der Naturwissenschaft einen mächtigen Einfluss auszuüben auf jene weiten südlichen Schwarzerdegefilde, die mit ihren Mineral- und Bodenschätzen nur des befruchtenden Impulses harren, um zu reichem Leben emporzublühen. Andererseits übten das rege wissenschaftliche Leben der dortigen Universität und die schöne landschaftliche Lage Kiew's eine starke Anziehung auf die Jünger der Naturwissenschaft, so dass die diesjährige Versammlung sich zu einer sehr besuchten und angeregten gestaltete. Namentlich erfreute sich auch die chemische Section eines lebhaften Verkehrs. Da es mir nicht gegönnt war, dieser Versammlung leizuwohnen, über die meisten Mittheilungen bis jetzt fast nur kurze Protocolle vorliegen, muss ich mich beschränken, Ihnen ein allgemeines Bild der chemischen Verhandlungen zu entwerfen, indem ich nur einzelne vollständigere und hervorragendere Mittheilungen näher bespreche, das Referat über andere späteren Correspondenzen überlassend — sobald ausführlichere Publicationen darüber erschienen sind.

Der allgemeine Charakter der Versammlung war weniger durch die Zahl neuer Mittheilungen gegeben, als durch lebhaftere theoretische Discussionen, — wie das sich bei den weiten, sonst die einzelnen Forscher trennenden Entfernungen naturgemäss ergibt.

Hr. Markownikoff diskutirte die Frage über die Molekularverbindungen. Aus einer allgemeinen Uebersicht des Verhaltens der chemischen Körper zog er den Schluss, dass das Zerfallen einzelner bei erhöhter Temperatur keinen Grund abgebe, dieselben als Molekularverbindungen in eine besondere Gruppe abzutrennen. Jeder

Körper ist nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig. Eine Grenze zu ziehen zwischen physikalischen und chemischen Veränderungen ist nicht möglich. Es folgt hieraus, dass die Atomigkeit der Elemente keine beständige sei, sondern je nach den Bedingungen in weiten Grenzen variiren könne. Eine solche Vorstellung über die Atomigkeit, meint Hr. Markownikoff, zerstöre die Grundlagen der modernen Structurtheorie, verbinde jedoch nicht, sich der früheren Vorstellungen für eine gewisse Späre chemischer Erscheinungen zu bedienen.

Ich erlaube mir hierzu zu bemerken, dass meiner Ansicht nach durch die Annahme der wechselnden Atomigkeit der Elemente die Grundlagen der Constitutionstheorie nicht aufgehoben, sondern nur erweitert werden, indem dadurch Verbindungen, die als sogenannte molekulare von der constanten Atomigkeit bisher nicht berücksichtigt wurden, jetzt ebenfalls dem Principe der partiellen Bindungsweise der Atome untergeordnet werden — wie das von Geuther und mehreren anderen Chemikern für viele Krystallwasserverbindungen mit Erfolg gethan ist. Dieses Princip der partiellen Bindungsweise polyvalenter Atome halte ich für das Wesentliche der Constitutionstheorie — die Anzahl der Atomvalenzen einzelner Elemente war stets eine streitige.

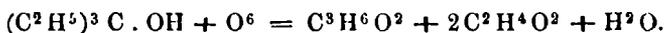
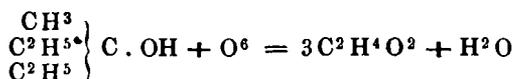
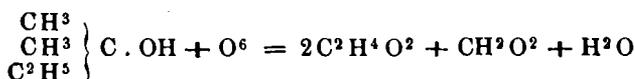
Aehnliche Ansichten, wie Hr. Markownikoff vertretend, führte Hr. Mendelejeff aus, dass das Krystallwasser nicht streng vom Hydratwasser getrennt werden könne. Die Bindung des ersteren werde wie die des letzteren durch das Grenzgesetz geregelt und stehe in Abhängigkeit von dem Wassergehalte der wahren Hydrate. Die Art, wie Hr. Mendelejeff den Krystallwassergehalt der Salze aus dem Wassergehalt der Bestandtheile erklärte, erregte das lebhafteste Interesse der Versammlung. So beträgt z. B. der Wassergehalt des schwefelsauren Natriums  $10\text{H}^2\text{O}$ , entsprechend den Hydraten  $\text{NaH}^3(\text{OH})^4 = (\text{NaOH} \cdot 3\text{H}^2\text{O})$  und  $\text{S}(\text{OH})^6 = (\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O})$ :  
 $\text{S}(\text{OH})^6 + 2\text{NaH}^3(\text{OH})^4 = \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ .

Aehnliches ergibt sich für die Alaune deren Wassergehalt von  $24\text{H}^2\text{O}$  gleich ist dem der schwefelsauren Thonerde plus dem der schwefelsauren Alkalien.

Ferner wies Hr. Mendelejeff darauf hin, dass man an den Chlorverbindungen der Elemente leicht erkennen könne, dass das specifische Volum einer Verbindung nicht gleich sei der Summe der specifischen Volume der Bestandtheile. Das specifische Volum der meisten Chlorverbindungen sei nahezu gleich  $n \cdot 27$  (spec. Volum des Chlors = 27), wenn die Formel der Verbindung  $\text{RCl}^n$  sei — wo R ein Element bezeichnet. Das specifische Volum von  $\text{TiCl}^4$  z. B. sei = 108.

Hr. Butlerow wies an den Oxydationsprodukten der tertiären Moleküle folgende Gesetzmässigkeit nach, die derjenigen bei der Oxy-

dation der Ketone entspricht. Bei der Oxydation der tertiären Moleküle bleibt ein Alkoholradical in Verbindung mit dem die drei Radicale zusammenhaltenden Kohlenstoffatom — und zwar das kleinste Radical, falls dieselben nicht gleich sind. Dasselbe oxydirt sich zu einer Säure  $C^tH^{2t}O^2$ ; die beiden anderen Radicale oxydiren sich jedes für sich und geben, falls sie primäre waren, ebenfalls Säuren mit dem nämlichen Kohlenstoffgehalt. Diese Gesetzmässigkeit ist an folgenden Beispielen ersichtlich:



In den Fällen, wo Ameisensäure auftreten sollte, bildet sich natürlich Kohlensäure. Diese Gesetzmässigkeit kann man auch so ausdrücken, dass sich zuerst eines der Alkoholderivate abtrenne (und zwar das höchste, falls dieselben ungleich), die beiden restirenden aber mit dem bindenden Kohlenstoffatom ein Aceton liefern, welches sich dann nach der früher angegebenen Gesetzmässigkeit oxydirt. Es wird hierdurch das Auftreten von Acetonen bei gemässiger Oxydation erklärt.

Nun glaubte Hr. Butlerow früher gefunden zu haben, dass sich bei der Oxydation des Trimethylcarbinols neben Essigsäure Propionsäure bilde, was der gegebenen Gesetzmässigkeit widersprechen würde. Er hat daher die Oxydation desselben mit grösseren Mengen wiederholt und gefunden, dass sich dabei nicht Propionsäure, sondern Isobuttersäure bilde; diese destillirt aus dem wässerigen Gemenge mit Essigsäure zuerst über. Das Silbersalz, welches seinem Procentgehalt nach früher für Propionsäure-Silber gehalten wurde, erwies sich als ein Doppelsalz von Essigsäure und Isobuttersäure. Dasselbe wurde auch synthetisch erhalten und krystallisirt in matten, dünnen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die ganz verschieden sind von den Silbersalzen der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure, so wie auch von dem Doppelsalz von Essigsäure und Propionsäure. Die Krystallform des Essigsäure-Silbers wird schon durch geringe Beimengungen der Isobuttersäure verändert. Die Bildung von Isobuttersäure

$$\left. \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right\} CH.CO^2H$$

aus Trimethylcarbinol als Nebenprodukt muss einer ähnlichen Umagerung zugeschrieben werden, nach welcher auch Linnemann Derivate des Trimethylcarbinols aus Isobutylalkohol erhalten hat.

Hr. N. Beketoff theilt einige, in Gemeinschaft mit Hrn. Czernay angestellte Untersuchungen mit über die Dissociation von  $H^2S$  und  $H^2Se$ , die den Zweck hatten, eine von Hrn. Beketoff ausgesprochene Ansicht über den Einfluss des relativen Gewichts der Moleküle auf ihre Zersetzbarkeit zu prüfen. JH bleibt bei  $210^0$  ohne alle Zersetzung;  $H^2S$  zeigt bei  $440^0$  (Siedepunkt des Schwefels) erst Spuren von Dissociation, welche bei der Temperatur des erweichenden Glases  $7\frac{3}{8}$  beträgt. Reiner  $H^2Se$  zeigte bei dem Siedepunkt des Schwefels eine Dissociation von  $47\frac{3}{8}$ . Es folgt hieraus, dass bei den Wasserstoffverbindungen  $H^2O$ ,  $H^2S$ ,  $H^2Se$  die Dissociation um so eher eintritt und um so grösser ist, als das Molekulargewicht zunimmt.

Ferner machte Hr. Beketoff die Versammlung auf einige That-sachen aufmerksam, die der angenommenen Atomigkeit des Chlors und Fluors widersprechen. So seien in den Chlordoppelsalzen des Zinns und Titans zwei Chloratome mit einander verbunden und zeigten doch einen zweiatomigen Charakter. Hr. Mendelejeff fügte hierzu bei, dass nach den Beobachtungen von Marignac ein Fluoratom in einigen Verbindungen isomorph sei, nicht mit einem halben, sondern mit einem ganzen Sauerstoffatom:  $R^2WO^2Fl^4$ ,  $R^2NbOFl^5$  und  $R^2ZrFl^6$  seien isomorph.

Fräulein Anna Wolkow, welche eine der Sectionsversammlungen mit ihrem Vorsitz beehrte, theilte weitere Untersuchungen über die säureartigen Amide mit, die sie durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die Amide der Sulfosäuren erhalten hat (siehe diese Ber. 1870, S. 869). Diese säureartigen Amide, von denen Erl. Wolkow noch mehrere dargestellt hat:  $N(C^{10}H^7SO^2)(C^7H^5O)H$ ,  $N(C^8H^9SO^2)(C^7H^5O)H$ ,  $N(C^{10}H^{13}SO^2)(C^7H^5O)H$  — und die mit Metallen Salze bilden, geben alle mit  $PCl^5$  Chloranhydride, z. B.  $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$ . Ueber die Natur dieser Chloranhydride konnte noch nicht entschieden werden; sie sind jedoch nicht als Verbindungen von Nitrilen mit Säurechloranhydriden zu betrachten (z. B.  $C^7H^5N \cdot C^7H^7SO^2Cl$ ), da sie aus diesen Componenten, so wie auch durch Einwirkung von  $C^7H^5O \cdot NH^2$  auf  $C^7H^7 \cdot SO^2Cl$  nicht erhalten werden können. Mit kohlen-saurem Ammoniak erhitzt gaben diese Chloranhydride  $NH^2$ -Verbindungen  $[N(X)(X^1)]NH^2$ .

Hr. Wreden berichtete über eine neue, isomere Mesocampher-säure und ein Amidocamphersäureanhydrid  $(C^{10}H^{13}(NH^2)O^3)$ . Ueber diese Mittheilungen, so wie auch über Untersuchungen des Herrn Gustavson über Einwirkung von Borderivaten auf Phosphorderivate werde ich nächstens Näheres berichten.

Hr. Colley hatte früher durch Einwirkung von Chloracetyl auf Glycose einen Körper  $C^6H^7(C^2H^3O)^4O^4Cl$  erhalten, den er der Nomenclatur von Berthelot für Glycerinderivate entsprechend Aceto-

chlorhydrose benannt hat (s. Ann. de Ch. et de Ph. Ser. 4, Th. XXI, S. 376). Aus dieser Acetochlorhydrose hat nun Hr Colley durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  einen krystallinischen Körper erhalten, der 20—23  $\frac{1}{2}$  Chlor enthält, ohne Zersetzung siedet, die Polarisationsebene nach rechts dreht und nach dem Erhitzen mit Wasser auf 100° alkalische Kupferlösung reducirt. Es ist dieser Körper wahrscheinlich Triacetdichlorhydrose  $\text{C}^6\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{O}^3\text{Cl}^2$ .

Hr. Petrieff hat vergleichende Untersuchungen angestellt über die Azoverbindungen aus festem und flüssigem Nitrotoluol. Das Azoxytoluol aus flüssigem Nitrotoluol giebt Mono-, Di- und Trinitroderivate, während das aus dem festen Nitrotoluol nur Mono- und Dinitroazoxytoluol liefert. Ebenso sind die Bromderivate beider Azoxytoluole verschieden. Die beiden Azotoluole sind ebenfalls verschieden, geben aber identische Trinitroprodukte. Von den Hydrazotoluolen schmilzt das aus flüssigem Nitrotoluol viel höher als dasjenige aus festem Nitrotoluol. Ersteres geht bei der Oxydation sehr leicht in Azoxytoluol über und giebt mit Säuren sehr leicht Toluidinsalze — letzteres erleidet diese Umwandlungen viel schwerer. Die beiden erhaltenen Toluidine sind ganz verschieden.

Hr. Lonatschefsky berichtete über ein krystallinisches Kamphen, das er durch Destillation von festem Terpinol-Monochlorhydrat mit  $\text{CaO}$  erhalten. Aus dem flüssigen Monochlorhydrat und dem festen Dichlorhydrat wurden nur flüssige Produkte erhalten. Durch Einwirkung von  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Ag}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^2$  auf die alkoholische Lösung des festen Monochlorhydrats, sowie auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Ammoniak auf festes und flüssiges Monochlorhydrat gelang es nicht, aus letzteren chlorfreie Produkte zu erhalten, was die Festigkeit der Bindung von Terpen mit  $\text{HCl}$  erweist.

Das Referat über mehrere andere interessante, aber leider zu unvollständig mitgetheilte Untersuchungen der HH. Werigo, Schultschenko, Basarow, Lagermark u. A. muss ich auf eine spätere Zeit verschieben, sobald nähere Publicationen darüber erschienen sind.

Eine Eigenthümlichkeit der Kiewer Naturforscher-Versammlung waren die combinirten Sectionssitzungen, auf welchen Fragen, die zwei oder mehrere Sectionen gemeinschaftlich berühren, verhandelt wurden. — So associirte sich die chemische Section für mehrere Sitzungen der physikalischen sowie der agronomischen Section. Von den in diesen Sitzungen behandelten Fragen mögen folgende unser Interesse beanspruchen.

Hr. Sabanejeff theilte sehr ausführliche Untersuchungen mit, die er in der Absicht unternommen, die Bodenfrage synthetisch zu lösen. Er hatte aus Thon, Kieselsäure, kohlen-saurem Kalk, Eisenoxydhydrat und Dungstoffen zwölf verschiedene Mischungen dargestellt, die er auf

ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Absorptionsfähigkeit für Chlorkalium und phosphorsaures Natron untersuchte. Er folgert aus ihnen folgende Schlüsse: 1) Die Cohäsion und Feuchtigkeitscapacität der Mischungen ist durchaus nicht proportional derjenigen ihrer Bestandtheile; 2) die Kieselsäure bildet in Berührung mit Eisenoxyd und kohlensaurem Kali theilweise Silikate und wird in kohlensaurem Natron unlöslich, 3) die Absorptionsfähigkeit für Kali hängt hauptsächlich von der Kieselsäure sowie vom kohlen-sauren Kalk ab; 4) die Absorptionsfähigkeit für Phosphorsäure vergrößert sich durch Eisenoxyd, sowie besonders durch kohlen-saures Kali — sie vermindert sich etwas durch Dungstoffe sowie durch Kieselsäure; 5) die Absorptionsfähigkeit von Mischungen, die alle Bestandtheile enthalten, wird weniger durch die chemischen als die physikalischen Eigenschaften der Bodenarten bedingt.

Hr. Lewitzky theilte seine Untersuchungen über die vortheilhafteste Form mit, in welcher Phosphorsäure von den Wurzeln aufgenommen wird. Aus seinen Vegetationsversuchen mit Hafer in künstlichem Boden von reinem Sand, gemengt mit den zu prüfenden Verbindungen, zieht Hr. Lewitzky folgende Schlüsse: 1) Das phosphorsaure Eisen ist diejenige Verbindung, aus welchem die Pflanzen ihre Phosphorsäure ziehen; phosphorsaure Thonerde kann ebenfalls Phosphorsäure abgeben; 2) der phosphorsaure Kalk dient nicht als Nährstoff, seine Wirkung beginnt erst dann, wenn einige Mengen desselben in phosphorsaures Eisen oder Thonerde übergegangen sind.

Hr. Tscherbatschoff referirte die ersten Resultate seiner Untersuchungen, aus welchen sich ergibt, dass verschiedene Hydrate desselben Salzes in Lösungen als verschiedene Körper existiren können. Gläseröhren wurden mit wässerigen Lösungen von schwefelsaurem Natron auf  $32^{\circ}$  und auf  $35^{\circ}$  C. erhitzt und zugeschmolzen; aus ersterem krystallisirte  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  — aus letzterem  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ . Ähnliche Resultate wurden für  $\text{Na}^2\text{CrO}^4$  und andere Salze erhalten. Es ergab sich, dass  $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  über  $33,5^{\circ}$  C.,  $\text{Na}^2\text{CrO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  über  $30^{\circ}$  C. nicht existiren können, sondern in die Hydrate  $\text{Na}^2\text{XO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  übergehen.

Aus dieser kurzen, unvollständigen Uebersicht über die vielseitig anregenden Verhandlungen der diesjährigen Kiewer Versammlung glaube ich, dass der Schluss abgeleitet werden könne, welcher sich für alle Theilnehmer ergab, dass das Institut der Naturforscher-Versammlungen in Russland auf einem fruchtbaren und vorbereiteten Boden aufgegangen ist

St. Petersburg, im November 1871.