

so folgt daraus für das neue, bei 99° schmelzende Phenylendiamin, mit Nothwendigkeit die Stellung 1, 2*), zu deren Gunsten auch die glatte Bildung eines krystallisirbaren Oxydationsproduktes durch Einwirkung von Eisenchlorid spricht. Was den Schluss betrifft, den man hieraus auf die Constitution des Chinons ziehen könnte, so stimme ich darin mit V. Meyer überein, dass ein derartiger Schluss zunächst noch als verfrüht zu bezeichnen sein möchte. Zwar scheint die Beobachtung von V. Meyer, dass bei der Oxydation des neuen Phenylendiamins kein Chinongeruch auftritt, entschieden dagegen zu sprechen, dass im Chinon die Sauerstoffatome benachbart stehen, allein ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Ich habe bei der Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure einen sehr deutlichen Geruch nach Chinon wahrgenommen, im festen Zustande habe ich dasselbe freilich nicht erhalten können, doch hat mir dies, wie ich gestehen muss, auch bei dem β -Phenylendiamin von Hofmann nicht gelingen wollen. Bestätigt sich die Chinonbildung auch aus dem neuen Diamin, so ist dies jedenfalls ein neuer Beweis dafür, dass man aus der Bildung von Chinon bei der Oxydation keine Schlüsse auf die Constitution eines Benzolderivats ziehen darf.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 1. August 1872.

Correspondenzen.

198. A. Henninger, aus Paris den 22. Juli 1872.

Academie, Sitzung vom 8. Juli.

Hr. Becquerel verlas eine Abhandlung über den Einfluss des Druckes auf das Phänomen der Endos- und Exosmose. Ferner theilte er einige Beobachtungen über die Einwirkung gewisser Salzlösungen auf Mineralien und die dabei stattfindende Bildung künstlicher Mineralien mit. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man das Mineral in einem geschlossenen Gefässe während zwanzig Jahren in Berührung mit der Salzlösung liess. So erhielt er aus Gyps und zweifach kohlensaurem Kalium Arragonitkrystalle, aus Gyps und kohlensaurem Kalium Kalkspathkrystalle, aus Bleiglanz und KHCO^3 schöne rhombische Krystalle von kohlensaurem Blei etc. etc.

Hr. Th. Schloesing leitete aus seinen Bestimmungen über die

*) Welche Schlüsse man hieraus auf die Constitution der Griess'schen Säuren ziehen kann, ist leicht zu ersehen.

Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser, über welche ich in meinem letzten Briefe berichtet, die Formel:

$$x^m = ky \text{ ab,}$$

in welcher x den Druck der Kohlensäure (bezogen auf die Einheit des atmosphärischen Drucks 760^{mm}), y die gelöste Menge sauren kohlensauren Kalks ausdrückt; m und k sind Constante.

Bei 16° wird $m = 0,37866$ und

$$k = 0,92128.$$

Für die Löslichkeit des kohlensauren Baryts in kohlensäurehaltigem Wasser ist dieselbe Formel gültig, nur ist

bei 16° $m = 0,38045$ und

$$k = 0,534726.$$

Reines Wasser löst bei 16° 0,0186 Gr. kohlensauren Baryt.

Hr. G. Salet beschrieb das primäre Spectrum des Jods, welches vollständig dem bekannten Absorptionsspectrum entspricht. Plücker und Hittorf war es bei Anwendung gewöhnlicher Geisler'schen Röhren nicht gelungen, das primäre Spectrum zu erhalten. Hr. Salet ist zum Ziele gelangt, indem er die früher von ihm beschriebene Röhre mit äusseren Electroden und Electricität von geringer Spannung anwandte. Das Licht der Röhre ist in der Kälte gelb bronzefarbig, in der Wärme violett.

Bei einer genauen Untersuchung des Spectrums des rothen Lichts, welches überhitzter Joddampf aussendet, hat Hr. Salet jetzt die hauptsächlichen Streifen des Absorptionsspectrums auffinden können. Dieselben sind jedoch schwach und bei geringer Dispersion erscheint das Spektrum kontinuierlich.

Hr. F. Pisani hat früher dargethan, dass der Montebrazit mit dem sächsischen Amblygonit identisch ist. Er theilt nun die Analyse einer Varietät mit, welche schwach grünlich und zugleich viel durchsichtiger ist. Dieselbe enthält kein Natron, weniger Fluor, dagegen bedeutend mehr Wasser. Sie stimmt in ihrer Zusammensetzung mit dem Amblygonit der vereinigten Staaten überein.

Das eine der analysirten Muster war von Montebraz (Creuse), das andere von Hébron; sie stimmen in ihren Zusammensetzungen ziemlich überein.

$$\text{I) Fl} = 3,80; \text{P}_2\text{O}_5 = 47,15; \text{Al}_2\text{O}_3 = 36,90; \text{Li}_2\text{O} = 9,84; \\ \text{H}^2\text{O} = 4,75.$$

$$\text{II) Fl} = 5,22; \text{P}_2\text{O}_5 = 46,65; \text{Al}_2\text{O}_3 = 36,00; \text{Li}_2\text{O} = 9,75; \\ \text{H}^2\text{O} = 4,20.$$

Die HH. Ch. Friedel und R. D. Silva berichteten über ein neues zweifach-gechlortes Propylen und Hr. Maumené über die Oxydation des Zuckers. Ich habe beide Arbeiten schon erwähnt.

Hr. I. Riban condensirt die Aldehyde durch Erhitzen derselben mit Zinkspänen. Aus gewöhnlichem Aldehyd hat er auf diese Weise Crotonaldehyd, Aldol und ein neues Condensationsprodukt $C_6H_{10}O_2$ erhalten.

Valeraldehyd liefert mit Zink auf 180° erhitzt, neben anderen Produkten, den schon früher beschriebenen Körper $C_{10}H_{18}O$, der bei 190° siedet.

Aus Benzoylwasserstoff entstehen noch nicht untersuchte Condensationsprodukte. Aceton wird selbst bei 290° von Zink nicht angegriffen.

Die HH. Berthelot und Longuinine theilten mehrere calorimetrische Bestimmungen über die Zersetzung der Chloride und Bromide des Phosphors durch Wasser mit. Die erhaltenen Resultate sind durch thermische Untersuchung der Reaction von Kalihydrat auf die Chloride controlirt.

$P Cl_3$	mit $H^2 O$ entwickelt	63600 ^c	=	3×21200^c
$P Cl_3 O$	- - -	74700	=	3×24900
$P Cl_5$	- - -	118900	=	5×23800
$P Cl_5$	in $P Cl_3 O$ verwandelt	44200	=	2×22100
$P Br_3$	mit $H^2 O$ entwickelt	64100		

Aus diesen Zahlen folgt, dass der erzeugte Wärmeeffect ungefähr der Anzahl der gebildeten Salzsäuremoleküle proportional ist.

Academie, Sitzung vom 15. Juli.

Hr. Des Cloizeaux hat bei vergleichenden Beobachtungen der optischen Eigenschaften des Amblygonits von Penig (Sachsen) und von Montebrias die Identität beider Mineralien festgestellt. Die Beobachtungen von Pisani, Rammelsberg und Kobell sind dadurch bestätigt. Der Amblygonit von Hébron differirt dagegen in seinen optischen Eigenschaften.

Hr. A. Houzeau theilte mit, dass Alkohol oder Aether sehr rasch durch Ozon oxydirt werden. Neben Aldehyd und Essigsäure entsteht Wasserstoffsperoxyd.

Hr. N. Gréhannt bedient sich zur Harnstoffbestimmung mittelst des Reagens von Millon einer Quecksilberluftpumpe. Die angewandte Vorrichtung gestattet ihm, in eine luftleere Röhre zuerst die Harnstofflösung oder den Urin, darauf etwas Wasser und zuletzt die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure einzuführen. Mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe sammelt er das entwickelte Gas über Quecksilber auf und bestimmt darin die Kohlensäure und den Stickstoff. Aus der erhaltenen Kohlensäure kann der Harnstoff berechnet werden; der Stickstoff ist etwas zu hoch, denn das Reagens von Millon entwickelt

immer Stickstoff. Hr. Gréhant hat für 20 CC. Reagens 1,7 CC. Stickstoff erhalten.

Zuletzt erwähnt Hr. Gréhant, dass er im Widerspruche mit den Angaben von Hoppe-Seyler gleiche Volumina Kohlensäure und Stickstoff erhalten hat. Dieses Resultat steht im Einklange mit den Angaben von Liebig, Woehler und anderen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Juli.

Hr. Guignet gab einige Beiträge zur Kenntniss des Cochenillenfarbstoffs.

In der Industrie hatte man schon lange beobachtet, dass die gefärbten Stoffe häufig schwarze Flecken haben und man hatte diese Erscheinung der Gegenwart des Eisens zugeschrieben. Nach Hrn. Guignet ist diese Färbung durch die Bildung von carminsauerm Kalk bedingt, der ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver darstellt. Das Salz ist in Essigsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe löslich und bleibt beim Eindampfen der Lösung als schwarzer Rückstand.

Hr. Maumené, für den es eine Nothwendigkeit geworden, in jeder Sitzung das Wort zu ergreifen, um der Gesellschaft seine Theorien gleichsam aufzuzwingen, giebt neue Beweise für die Richtigkeit derselben. Unter anderen Folgerungen behauptet er, dass bei Einwirkung gleicher Theile Glycerin und übermangansauen Kaliums, beide in wässriger Lösung, keine Glycerinsäure entsteht. Bei solchen Behauptungen sei es nur erlaubt, die Mittheilung des Hrn. Maumene, sowie die dadurch hervorgerufene Discussion zu übergehen.

Hr. Bourgoin hat aus Brommaleinsäure $C_4 H_3 Br O_4$ eine Oxymaleinsäure $C_4 H_4 O_5$ dargestellt. Die Umwandlung gelingt nicht durch Kochen des Kalisalzes mit Kali, denn dabei tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Setzt man jedoch zu dem Kaliumsalz der Brommaleinsäure frisch gefälltes Silberoxyd, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt, und man erhält das Kaliumsalz der Oxymaleinsäure. Ihre Salze sind krystallisationsfähig; das Silbersalz explodirt beim Erhitzen.

Ihr Correspondent theilt im Namen der HH. Ossikovszky und Barbaglia drei Notizen mit; die erste über einen Versuch der Synthese der Mesoxalsäure und die zweite über den Acetyloxaminsäureäther; die dritte von Hrn. Ossikovszky über das Guanidin. Ich bin so glücklich, Ihnen die Notizen dieser HH. beilegen zu können.

Hr. Grimaux berichtete über einige Derivate des Tetrachlor-naphthalins.

Hr. A. Lebel hat das bei der Destillation von Erdöl (Pechelbronn, Elsass) gebildete Hexylen mittelst Schwefelsäure in einen bei $135-140^\circ$ siedenden Isohexylalkohol übergeführt. Er bedient sich eines mit Schwefelsäure gefüllten und in einer Kältemischung befind-

lichen Kugelapparates und lässt das Hexylen hindurchstreichen; es wird dadurch eine innige Berührung des Kohlenwasserstoffs mit der Säure erzielt.

Hr. Lebel beschrieb sodann einen Apparat, dessen er sich schon seit längerer Zeit mit Vortheil bei der Destillation von Petroleum bedient. Derselbe ist sehr einfach und beruht auf demselben Principe wie die Apparate der Industrie, hat jedoch vor dem von Linnemann den Vortheil, dass er eine continuirliche Destillation ermöglicht.

Hr. Jungfleisch hat jetzt die durch einfaches Erhitzen von Weinstein säure erhaltene Traubensäure durch Krystallisation des Doppelsalzes von Ammonium und Natrium in rechts- und linksdrehende Weinsäure zerlegt.

Beim Erhitzen der Weinsäure mit Wasser auf 175° entsteht neben Traubensäure eine weit löslichere Säure in geringer Menge, deren Kaliumsalz in Blättern krystallisirt.

Hr. Wurtz beschrieb einige Abänderungen bei dem Verfahren der Bereitung des Aldols. Er gab sodann eine kurze Erwiderung auf die sehr heftige Kritik, welche seiner Arbeit über den Aldol von Seiten des Hrn. Kolbe zu Theil geworden [Journ. prakt. Chem., [2] s. V. p. 465] ist, ohne jedoch dem Beispiele seines unerbittlichen Gegners zu folgen und sich der Ausdrücke zu bedienen, welche nicht eines Gelehrten würdig seien.

Hr. Kolbe hält die Benennung des Körpers Aldehyd-Alkohol, oder abgekürzt Aldol für vorzeitig und findet durchaus nicht bewiesen, dass derselbe gleichzeitig die Functionen eines Alkohols und eines Aldehyds spielt. Hr. Wurtz ersucht Hrn. Kolbe, doch nur in diesem Falle etwas Geduld zu haben; denn obgleich die schon veröffentlichten Reactionen, namentlich die Spaltung in Crotonaldehyd und Wasser, die Bildung eines Trichlorids und eines Monoacetats zur angenommenen Formel berechtigen, so hat sich Hr. Wurtz dennoch nicht damit begnügt, sondern mehrere Versuche über Oxydation und Hydrogenation des Aldols begonnen, welche die Arbeit zum Abschluss führen sollen.

Er erinnert, dass im Verlaufe eines schon langen wissenschaftlichen Wirkens es nie seine Gewohnheit gewesen, sich mit vorläufigen Notizen zu begnügen und noch weniger Theorien auf nicht festgestellte Thatsachen zu bauen. Sollte es ihm aber deshalb versagt sein, an experimentelle Resultate theoretische Betrachtungen zu knüpfen!

Dieser Einwurf muss um so mehr erstaunen, als er von Seiten eines Gelehrten kommt, der so oft theoretische Speculationen dem Versuche vorausgeschickt hat.

Hr. Ponomareff hat durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf ein Gemenge von Oxalsäure und Harnstoff eine Säure erhalten, deren Silbersalz die Zusammensetzung des parabansauren Silbers be-

sitzt. Die freie Säure hat ebenfalls die Zusammensetzung der Parabansäure, nur enthält sie 2 Mol. Wasser.

Hr. Montgolfier hat verschiedene Derivate des Kamphers untersucht. Die Camphinsäure, deren Existenz von Kachler bestritten worden, existirt dennoch und der Misserfolg Kachler's liegt darin, dass derselbe unter ungünstigen Bedingungen gearbeitet.

199. H. Schiff, aus Florenz am 26. Juli 1872.

Wenn ich Ihnen heute schon wieder berichte, so ist es nicht etwa Fülle von Material, welche mich dazu veranlasst, wohl aber inzwischen eingegangene Mittheilungen von Hrn. Longuinine, welche erlauben die vermeintliche Syntese des Terebens auf ihren wirklichen Werth zurückzuführen. Hr. Longuinine behandelte 100 Gr. Cymol vom Siedepunkt $172-175^{\circ}$ (corrigirt) und von dessen Reinheit er sich jetzt vorher überzeugt hatte, allmählig unter Zusatz von Salzsäure mit 2400 Gr. 3 pCt. Amalgams, ohne dass dieses Mal Veränderung constatirt werden konnte. Hierbei war das Cymol unter Aetherzusatz in wässrigem Weingeist gelöst. Bei einem zweiten Versuch wurde das nur in Weingeist gelöste Cymol allmählig mit Natriumstückchen beschickt, aber auch der in dieser Weise entbundene Wasserstoff bewirkte keine Umwandlung. Hr. Longuinine glaubt demnach, dass das Cuminöl, welches bei verschiedenen früheren Versuchen zur Darstellung des Cymols gedient hatte, mit Terpentinöl verfälscht war. Das rohe Cymol, welches im vergangenen Jahre in meinem Laboratorium fraktionirt wurde, war im Jahre 1868 von mir selbst aus Cuminöl abgeschieden, welches von Merck in Darmstadt bezogen worden war. Es zeugt für die gewissenhafte Arbeit des Dr. Guareschi, dass er aus der durch die Operation verminderten Quantität den grössten Theil des Terebens abscheiden konnte, welcher Longuinine bei der vorgängigen Fraktionirung gänzlich entgangen war. Die durch die Arbeiten von Barbier und von Oppenheim so nahe gelegte Ueberführung von Cymol in Tereben scheint also durch Natriumamalgam nicht bewerkstelligt werden zu können.

In den beiden letzten Nummern der *Gazetta chimica* findet sich eine Mittheilung von A. Cossa (Turin) über Darstellung und Eigenschaften des Chlorpikrins. Erstere ist die von A. W. Hofmann angewandte. Cossa fand, dass reines Chlorpikrin ohne irgend welche Zersetzung constant bei $112^{\circ},8$ (743^{mm}) siedet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und absolutem Alkohol, weniger in wasserhaltigem. Aether nimmt bei 11° $\frac{3}{10}$ seines Volums auf. Wurde Chloroform mit dem gleichen