

Die chemische Analyse, welche eben da sehr interessant gewesen wäre, da man es mit unzersetztem Mineral zu thun hatte, musste aus oben angeführten Gründen unterbleiben.

Der im olivinähnlichen Gehlenit eingesprengte Vesuvian, den ich analysirt und beschrieben (Heft 19), zeigt, obzwar er zersetzt ist, eine Aehnlichkeit mit dem von Rammelsberg analysirten V. von Ciklowa, welcher Ort sich unweit von dem Fundorte des beschriebenen G. befindet. Dass er zersetzt ist, erhellt aus der Analyse (dem auffallend niedrigem Kalkgehalt) und seinen physikalischen Eigenschaften; er ist trübe und zeigt das niedrige spec. Gew. von 2.69 (Vrba) bis 2.703 (meine Bestimmung). Charakteristisch für diese beiden Gehlenite bleibt der hohe Eisen- und Magnesiagehalt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass das den Gehlenit inkrustirende granatrothe Mineral nach v. Zepharovich als gleich mit dem von Dana bestimmten Samoit erkannt wurde. Vom chemischen Standpunkte aus ist das nur dann anzunehmen, wenn man bei der Classification nur die quantitative Vertretbarkeit anerkennt und die qualitative vernachlässigt. — Die Formel für Samoit und das von mir beschriebene Mineral ist $= R_2 Si_3 O_{12} + 10 aq.$; in dem letzteren aber verhält sich $Fe : Al = 1 : 6$ (siehe Heft 19). Dieses Mineral ist wohl als Zersetzungsprodukt des Gehlenits zu betrachten.

Prag, 20. Januar 1874.

38. Paul Jannasch: Oxydation der aus flüssigem synthetischem Dimethylbenzol erhaltenen Orthotoluylsäure mit Chromsäure.

(Eingegangen am 26. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Nachweis dafür, dass aus dem flüssigen Bromtoluol (aus Brom und Toluol) bei Vertretung des Broms durch Methyl und Oxydation desselben zur Carboxylgruppe die Orthotoluylsäure¹⁾, d. h. die der Salicylreihe zugehörige Toluylsäure entsteht, kann bereits einfach aus der Thatsache abgeleitet werden, dass man grosse Mengen des flüssigen Bromtoluols, welches sich sehr scharf vom krystallisirten unterscheidet, oxydirte und zeigte, dass hierbei keine Metabrombenzoësäure entsteht.

Dieser Versuch wurde wiederholt und mit peinlicher Sorgfalt in sehr grossem Maassstabe ausgeführt (Hübner und Retschy Ann. Chem. 169, 33) und ergab, dass neben Parabrombenzoësäure, welche sich von dem krystallisirten Bromtoluol herleitet, keine Brombenzoësäure entsteht, weil die dem flüssigen Bromtoluol entsprechende Orthobrombenzoësäure unter diesen Umständen verbrennt.

¹⁾ Zeitschrift f. Ch. N. F. 7, 706. Ann. d. Ch. u. Ph. 170, 117.

Da hier der Beweis für die Natur der aus dem Orthomethyltoluol erhaltenen einbasischen Säure allein aus der Abwesenheit der Metabrombenzoesäure gezogen werden musste, so war es sehr erwünscht, diesen Beweis durch weitere Versuche sicher zu stellen. Man konnte zunächst gleiche Abkömmlige der drei Toluylsäuren bilden und diese vergleichen; da aber bisher keine der Toluylsäuren zu einer solchen Vergleichung hinreichend genau untersucht ist, so wäre eine solche Beweisführung zu weitläufig geworden.

Ich habe aus diesem Grunde einen anderen Beweis ausgeführt, indem ich zeigte, dass bei Oxydation der fraglichen Orthotoluylsäure mit Chromsäure nicht Isophtalsäure entsteht, sondern, wie bei dem erwähnten Beweis, eine leicht verbrennende Säure, hier jedenfalls Phtalsäure, gebildet wird, die also nur durch ihre Oxydationsprodukte nachweisbar war.

Ogleich ich nur mit einer kleinen Menge von Orthotoluylsäure arbeiten konnte, so ist bei sorgfältiger Ausführung des Versuches ein Uebersehen der Isophtalsäure, die theilweise auch wohl verbrennen wird, doch nicht zu befürchten. Man wird daher nachfolgendem Versuch seine Beweiskraft nicht absprechen dürfen. Verwendet wurde eine Säure, welche nicht ganz vollständig von Paratoluylsäure befreit war.

0.5 Gr. der bei 98—99° schmelzenden Säure wurden genau nach dem Verfahren von Fittig zur Bildung der Isophtalsäure oxydirt, d. h. mit 20 Th. Kaliumbichromat und 30 Th. concentrirter, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure gekocht. Nach ungefähr sechsständigem Kochen am Rückflusskühler war alle Säure so gut wie verschwunden. Ein durch ein Chlorcalciumrohr vor Wasserdampf geschützter Geissler'scher Kaliapparat nebst Kalirohr hatte um 0.15 Gr. an Gewicht durch Kohlensäureanhydrid zugenommen, und im Kochkolben konnte Essigsäure durch den blossen Geruch sicher erkannt werden. Nachdem die Flüssigkeit im Kolben erkaltet war, wurde ein chromhaltiger Rückstand im Gewicht von einigen Milligrammen abfiltrirt. Derselbe, mit Natronlauge ausgekocht, lieferte ein Filtrat, welches schwach angesäuert einen flockigen, unter dem Mikroskop sich als völlig amorph erweisenden Niederschlag absetzte. Diese höchst geringe Menge ausgeschiedener Säure wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und darauf mit e. 100^{cc} Wasser anhaltend gekocht. Die Säure blieb so gut wie ungelöst; aus dem Filtrat derselben schied sich nach dem Erkalten nur ein gleichfalls amorpher, mit blossen Augen eben sichtbarer Niederschlag aus. Ich hatte demnach durch Oxydation der Orthotoluylsäure **keine** Isophtalsäure (Metaphtalsäure) erhalten; nur eine an und für sich ganz unbedeutende Menge von Terephtalsäure (Paraphtalsäure)

war entstanden, herrührend von einer geringen Verunreinigung der verwendeten Orthotoluylsäure.

Vielleicht bildet sich Phtalsäure, resp. Nitroptalsäure durch Behandlung von Orthotoluylsäure mit einer mässig concentrirten Salpetersäure. Ich werde diesen Versuch bei Gelegenheit ausführen.

Göttingen, Januar 1874.

39. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und Constitution der Jodsäure.

(Eingegangen am 28 Januar.)

Die grosse Aehnlichkeit, welche die drei Körper Chlor, Brom und Jod, sowohl im freien Zustande, wie auch in ihren Wasserstoff- und Metallverbindungen und ebenfalls in manchen organischen Körpern zeigen, liesse vermuthen, dass sie sich auch gegen Sauerstoff in ähnlicher Art verhalten müssten. In der That zeigt sich aber in dieser Beziehung ein grosser Unterschied zwischen Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits. Zwar lassen sich die wichtigsten Säuren dieser drei Körper durch dieselbe empirische Formel, RO_3H , ausdrücken; aber diese Säuren zeigen doch in fast allen chemischen und physikalischen Beziehungen so grosse Unterschiede, dass das Molekül der Jodsäure kaum denjenigen der Chlor- und der Bromsäure analog gebaut sein kann.

1. Die Leichtlöslichkeit der Salze der Chlor- und Bromsäure, der Mangel an sauren Salzen und die Unmöglichkeit, das Anhydrid direkt aus dem Hydrat darzustellen deuten zweifellos auf den einbasischen Charakter dieser Säuren (wenn man überhaupt solche Säuren annehmen darf).

Bei der Jodsäure ist es aber ganz anders: die Mehrzahl der Salze sind sehr schwerlöslich; mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugsweise saure Salze, und ihr Anhydrid lässt sich leicht direkt durch Erwärmung des Hydrats darstellen, — Eigenschaften, welche wir als charakteristisch für die mehrbasischen Säuren betrachten.

2. Die Jodsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen und ist in der That isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itakonsäure. Die krystallographischen Constanten dieser drei Säuren sind nämlich nach Hrn. Rammelsberg's kryst. Chemie die folgenden:

	a	b	c	
Itakonsäure	0.581	1	1.255	Baup, Schabus,
	0.590	1	1.281	
Jodsäure	0.589	1	1.190	} Rammelsberg.
Bernsteinsäure	0.574	1	$\frac{1}{2}$.1.197	