

	Theorie.		Versuch.			
			1.	2.	3.	4.
C ₁₅	180	67.16	67.10	67.16	—	—
H ₁₂	12	4.40	4.90	4.88	—	—
N ₂	28	10.44	—	—	10.51	10.92
O ₃	28	18.00	—	—	—	—
	268	100.00				

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure wird der dibenzoylirte Harnstoff in Benzoesäure und Ammoniak zersetzt.

Ich beabsichtige weitere Versuche über die Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und seine Abkömmlinge anzustellen.

Correspondenzen.

499. R. Gnehm, aus Zürich, am 11. December 1874.

Sitzung der chemischen Gesellschaft
am 2. November 1874.

Hr. A. Baltzer berichtet über seine Untersuchung eines interessanten, bisher nicht bekannten Vorkommens von Kieselsäure von der Insel Vulcano. Dasselbst warf am 7. September 1873 während dreier Stunden der dortige Hauptkrater in grossen Quantitäten eine schneeweisse Asche aus. Dieselbe besteht wesentlich aus Kieselsäure (94.5 pCt. der geglähten Substanz). Von Wasser werden 1.37 pCt. dieser Asche aufgenommen; der Auszug reagirt sauer. Er enthält H₂ SO₄, HCl, MgO, Fe, K₂O, Na₂O, ausserdem geringe Mengen einer organischen Substanz. Beim Glühen verliert die Asche 5.24 pCt. (hauptsächlich S), unter starker Entwicklung von SO₂.

Nach der bisherigen Auffassungsweise ist vulkanische Asche mechanisch veränderte, d. h. fein vertheilte und zerstäubte Lava. Die vorliegende Asche fügt sich dieser Definition nicht, da sie wesentlich ein chemisches Individuum darstellt und zerstäubte Lava nur in einzelnen kleinen Partikelchen beigemischt enthält.

Die mikroskopische Untersuchung dieser merkwürdigen Asche zeigte, dass sie krystallinisch ist und zum Theil aus doppelt brechender Substanz besteht.

Demnach sollte man das specifische Gewicht des Quarzes circa 2.6 erwarten; gynommetrische Versuche ergaben aber das spec. Gew. 2.208. Die dazu verwandte Probe war sorgfältig durch Extrahiren mit CS₂, C₂H₆O und H₂O gereinigt worden. Beim Kochen einer in gleicher Weise gereinigten Probe mit Na₂CO₃ zeigte sich, dass nur 6.23 pCt. löslich waren; die Hauptmenge blieb ungelöst.

Auf diese Verhältnisse gestützt glaubt der Vortragende (weitere Prüfung vorbehalten) die weisse Asche als wesentlich aus Tridymit

(spec. Gew. = 2.3), gemengt mit etwas amorpher Kieselsäure (spec. Gew. 2.1) zusammengesetzt betrachten zu dürfen ¹⁾).

Die Entstehung dieser Kieselsäure kann man durch mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen erklären, z. B. durch Zersetzung von Si Fl_4 ; Aufschliessung des entstehenden Silicatgesteins im Schlot (oder der Lava selbst) durch saure Dämpfe unter höherem Druck; Aussaigerung des an freier Kieselsäure reichen Siparits u. s. w.

Ausser dieser anormalen weissen Asche warf der Vulcanokrater am 14. und 15. September 1873 normale, graue Aschen aus, d. h. solche, welche durch mechanische Zerkleinerung und Zerstäubung von Lava entstanden waren. Den Beweis dafür lieferte die Uebereinstimmung im Kieselsäuregehalt und im petrographischen Habitus mit den in Form von Projectilen (vulkanischen Bomben) in grosser Anzahl ausgeschleuderten Lavafragmenten, die der Vortragende an Ort und Stelle sammelte. Kieselsäuregehalt der grauen Asche = 73.08 pCt., der Projectile = 73.79 pCt.

Diese Projectile stellen recente Gesteine dar, welche der von Roth mit Siparit bezeichneten Gruppe der Trachyte angehören. Ihre Grundmasse zeigte folgende Zusammensetzung:

Si O_2	73.79
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	13.81	} . . 17.59
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	3.78	
Ca O	1.43
Mg O	0.05
Alkalien	6.32
Glühverlust	0.72.

In Hohlräumen enthalten diese Projectile schöne, durchsichtige, bis 3^{mm} lange Quarze mit ein- und aufgewachsenen (sublimirten) Hornblendenadeln; ferner Magneteisen und namentlich viel Eisenkies.

Ist es nun auch unmöglich in den Heerd des Vulcanokraters selbst hinabzusteigen, so lassen sich doch aus obigen Angaben einige Schlüsse über die Natur der Vorgänge in ihm ziehen. Man muss sich daran erinnern, dass andere, einer früheren Epoche vulcanischer Thätigkeit angehörende Vorkommnisse auf der Insel sich finden, und dass dieselben von den gegenwärtigen sehr verschieden sind, sich dagegen den Produkten des Aetna annähern. Damals wurden in dem unterirdischen Laboratorium von Vulcano kieselsäurearme Laven erzeugt. Jetzt dagegen ist der Vulcano in einem sehr sauren Stadium angelangt, d. h. er producirt ungemein kieselsäurereiche Produkte, ja Kieselsäure selbst. Deutlich giebt sich die Steigerung im Kieselsäuregehalt noch für die neuere Zeit zu erkennen, denn das

¹⁾ Dolomieu hat früher schon von einem Niederfall weisser Asche auf Vulcano berichtet, sie wurde aber nicht untersucht.

Gestein der Wandung des Kraters ist kieselensäureärmer wie das der neuesten Produkte.

Ausführlicheres über diesen Gegenstand wird der Vortragende in der Zeitschrift der deutschen geol. Gesellschaft erscheinen lassen.

Was die Fabrikation auf der Insel Vulcano anbelangt, so ist dieselbe gegenwärtig in den Händen eines Engländers, Mr. Stephenson. Man gewinnt Borsäure, Salmiak, Schwefel und „Balsamo di Zolfo“. Die Alaungewinnung ist aufgegeben worden, dagegen beabsichtigt man Schwefelsäure zu fabriciren.

Die Gewinnung des Rohmaterials scheint, so weit man beobachten konnte, sehr einfach statt zu finden. Man wirft lockeres Material (vulkanisch. Asche u. s. w.) auf die Mündung der kleineren Fumarolen im Krater. Die Dämpfe streichen hindurch und lagern ihre gelösten Bestandtheile darin ab. So entsteht eine Art cementirtes Conglomerat. Dasselbe ist erfüllt mit faserigem Salmiak, gelbrothem Selenschwefel, Alaun, und den weissen, seidenglänzenden Schuppen der Borsäure. Dieses Rohmaterial wird, wenn es mit den Fumarolenprodukten genugsam beladen ist, in Körbe gefüllt und von den Arbeitern zur Fabrik am Nordfuss des Kegels hinunter befördert, um daselbst weiter verarbeitet zu werden.

Hr. V. Meyer macht mehrere Mittheilungen:

„Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe“ von Hrn. Demole; „Ueber die Pseudonitrole“ und „Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradikale durch Farbenreactionen“ von HH. V. Meyer und J. Locher, welche Mittheilungen von den HH. Verfassern bereits in diesen Berichten publicirt wurden.

Sitzung der chemischen Gesellschaft

am 16. November 1874.

Hr. O. Meister sprach über eine neue Methode der Seifenuntersuchung. Der bisherige Gang ist namentlich in der Bestimmung des Trockengehaltes und der Fettsäure wenig dazu angethan, genaue, übereinstimmende Resultate zu liefern; er entbehrt der für technische Untersuchungen wünschenswerthen, raschen Ausführbarkeit und bei der kleinen Menge der zu den Proben verwendeten Substanz giebt er nicht die Garantie eines zuverlässigen Durchschnittsresultates.

Hr. Meister verwendet zur Untersuchung 80—100 Grm. aus verschiedenen Stellen der Seifentafel, löst in 1000 CC. Wasser und führt die einzelnen Bestimmungen mit je 50—100 CC. dieser Seifenlösung aus. Die Bestimmung des Trockengehalts wird vorgenommen durch Trocknen in einem tarirten Kochfläschchen bei 130° bis 140° mit gleichzeitigem Durchsaugen eines heissen, trockenen Luftstromes

Die Fettsäure, mit HCl ausgeschieden, wird mit CS₂ ausgeschüttelt und im Wasserstoffstrom (zur Verhinderung einer Oxydation der Oelsäure) völlig getrocknet. — Zur raschen Titration des Alkalis ist als Indicator der neue Farbstoff Eosin¹⁾ dem Lackmus vorzuziehen; beim Lackmus erfolgt die Röthung durch freie Mineralsäure allmählig ohne scharfen Uebergang, während beim Eosin die schön „morgenrothe“ Farbe bei eintretender Säuerung plötzlich verschwindet.

Zur schnellen Vergleichung verschiedener Seifen eignet sich ein Titrir-Verfahren, welches auf einer Umkehrung der Clark'schen Härtebestimmung beruht; mit einer verdünnten Bariumnitratlösung, die nach den von Clark oder Boutron und Boudet angegebenen Verdünnungsverhältnissen auf eine Normal-Seife eingestellt ist, lässt sich eine beliebige Seifenlösung titriren, indem die Menge von Bariumnitratlösung, die bis zum Verschwinden des Seifenschaumes gebraucht wird, mit einiger Uebung sich genügend scharf bestimmen lässt. — Anstatt Bariumsalz verwendet man für die Seifentitration noch besser $\frac{1}{10}$ Normalbleinitrat; mit Jodkaliumpapier ist sehr genau der Punkt zu erkennen, wo alle Seife als unlösliches Beipflaster ausgeschieden und eben überschüssiges Blei in der Lösung vorhanden ist.

Hr. Piccard aus Basel macht Mittheilung über die Bestandtheile der Samenfäden des Rheinlachs und weist bezügliche Präparate vor.

Hr. Hotz-Osterwald giebt das gedrängte Resumé einer grösseren Arbeit: „Die Zerstörung der Codices und Palimpseste durch die modernen Gelehrten. Beiträge zur paläographischen Chemie und zur Geschichte der Technik.“

Seit Sir Humphrey Davy's analytischen Untersuchungen vernachlässigt die Chemie paläographische Studien. Doch thut Abhülfe Noth, da die gelehrten Philologen etc. durch zweckwidrige Reagentien und deren verkehrte Anwendung die alten Handschriften zu schädigen, ja zu ruiniren pflegen. Abgesehen von der auf Papyrus verwendeten antiken Kohlen- oder Tuschtinte sind freilich die im Alterthum und Mittelalter gebrauchten Schreibpigmente bisher unerforscht. Namentlich ist der dunkel- bis hellbraune, ausnahmslos auf Pergament gebrauchte Farbstoff bis jetzt völlig räthselhaft. Gestützt auf sorgfältige Untersuchungen wies der Vortragende durch eine Reihe historischer, chemischer, mikroskopischer etc. Momente die Identität desselben mit dem Oenocyanin bez. Rosit und Purpurit nach. Dieser

¹⁾ Eosin, ein neulich von der Stuttgart-Mannheimer Gesellschaft in den Handel gebrachter Farbstoff, zeichnet sich in Lösung und auf Seide durch eine prachtvolle Fluorescenz aus, wodurch es in brillanter Weise die schönen Töne von Rosa und Granatroth vereinigt. Es erscheint in grünlich schimmernden, in Wasser leicht löslichen Krusten, der Alkaliverbindung eines durch Säuren in gelbrothen Flocken sich ausscheidenden Farbstoffes; es scheint mit den Bayer'schen Phtalsäurefarbstoffen verwandt zu sein.

Farbstoff wurde mittelst Coction meist aus Hefe dargestellt. Er war dem Alterthum schon lange vor seiner Verwendung zur Schrift zunächst als Malerfarbe bekannt. Während die herrschende Meinung den Stoff *a priori* als eisenhaltig betrachtet und danach behandelt, ist er an sich eisenfrei. Thatsächlich kommt allerdings vielfach ein Eisengehalt vor; aber er ist der Existenz und dem Quantum nach durchaus zufällig, übrigens leicht erklärlich, und fehlt häufig genug ganz. Dieses „Rebenbraun“ tritt seit dem III. Jahrhundert nach Chr. zunächst in Griechenland als „*ἔγκανον*“: das „Eingebrannte“ „Gekochte“ auf (woher *incaustum*, *inchrosto*, *encre* und *ink*), herrscht, nahezu alle erhaltenen Handschriften antiker Werke umfassend, bis zu seiner Ablösung durch das moderne Gallat im XIV. Jahrhundert, welches letzteres ohne Zweifel eine arabische Erfindung ist.

Die gebräuchlichen Reagentien sind sämmtlich theils absolut, theils relativ tadelhaft; voraus die bis vor kurzem höchst angesehene, jetzt noch vielfach beliebte „Gioberti-Tinctur“ (d. h. Blutlaugensalz mit Salzsäure), welche in Bälde Schrift und Pergament in blauen Staub verwandelt; nicht minder aber auch die gerühmten, angeblich ganz unschädlichen Schwefelmetalle, durch welche die Schrift verwaschen und häufig nach einiger Zeit ganz unerkennbar wird. Empfohlen wurde dagegen gelbes sowie rothes Blutlaugensalz mit Essigsäure, deren Produkt sich sammt dem Pergament bestens erhält. Successive Auftragung dieser Lösung kann z. B. selbst bei sonst verzweifelten Palimpsestfällen von Nutzen sein. Dagegen wirkt Rhodankalium, theoretisch anscheinend das beste Mittel, mit Essigsäure merkwürdiger Weise vehement contrahirend auf die Membran und ist aus diesem Grunde wenigstens in genannter Mischung unzulässig.

Beiläufig wurde u. a. der von der herrschenden Ansicht fälschlich den mittelalterlichen Mönchen schuldgegebene Verlust zahlreicher antiker Werke auf die physikalische Beschaffenheit des Papyrusstoffes, speciell auf dessen Neigung in feuchter Luft zu vermodern, zurückgeführt.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft
am 30. November 1874.

Hr. Nölting berichtet über eine von ihm und Hrn. Wurster in diesen Berichten bereits veröffentlichte Arbeit: „Ueber die Constitution einiger substituirtter Benzole“.

Hr. V. Meyer macht Mittheilung über das von ihm und Hrn. J. Locher dargestellte Dinitropropan, sowie über eine neue Bildungs- und Zersetzungsweise des Hydroxylanims. Er wird hierüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Derselbe Redner macht sodann auf die Gefahr aufmerksam, mit welcher die Darstellung von Nitroform verbunden ist. Dasselbe

wurde genau nach Schischkoff's Vorschrift durch Erhitzen von Trinitroacetonitril mit Wasser (in Portionen von 7 g.) dargestellt. Während nun die Reaction gewöhnlich glatt und ohne irgend welchen Unfall verläuft, trat bei einer Operation, welche genau wie die übrigen ausgeführt wurde, eine heftige Explosion ein, deren Ursache vollkommen unaufgeklärt ist. Die Darstellung des interessanten Körpers in grösseren Mengen bietet übrigens sonst keinerlei Schwierigkeiten und es empfiehlt sich aus dem angeführten Grunde nur, die Operation an einem Orte, der eine Gefahr für den Experimentator ausschliesst, vorzunehmen. Der Vortragende warnte ferner bei dieser Gelegenheit davor, salpetrigsaures Aethyl, wie es häufig geschieht, in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren, da beim Abbrechen der Spitze einer direct aus einer chemischen Fabrik bezogenen, Aethylnitrit enthaltenden Röhre, das mit einem eisernen Instrumente geschah, einmal eine Explosion und Zertrümmerung der Röhre erfolgte.

In Anschluss hieran bemerkte Hr. Weith, dass auch er Explosionen beobachtet habe, wo dieselben durchaus nicht zu erwarten waren. Bei der Darstellung von Chlorcyan durch Einleiten von Chlor in Cyanquecksilberlösung traten wiederholt Explosionen von äusserster Heftigkeit auf. Neuerdings bereitet derselbe das Chlorcyan nur noch aus Blausäure und Chlor, wobei niemals Explosionen beobachtet wurden.

Ueber einen Vortrag, in welchem Hr. Weith über ein neues unsymmetrisches Triphenylguanidin vom Schmelzpunkt 131° berichtete, das er in Gemeinschaft mit Hrn. B. Schröder aus Cyananilid und salzsaurem Diphenylanim dargestellt hat, werden die Autoren direct berichten.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Weith in Gemeinschaft mit Hrn. Ad. Weber Versuche angestellt, welche genau zu den jetzt auch von Carius constatirten Resultaten führten, dass nämlich aus Wasser und Stickstoff unter keinen Umständen salpetrigsaures Ammoniak entstehe. Die Versuche wurden nicht mit Luft, sondern mit chemisch reinem Stickstoff angestellt. Trotzdem man dies Gas 12 Stunden durch Wasser leitete, wurde keine Spur salpetrige Säure gebildet. Da das Ammoniumnitrit sehr zersetzbar ist, so hätte ein Theil desselben gleich nach seiner Entstehung wieder in Stickstoff und Wasser zerfallen können. Um auch diese Ursachen eines etwaigen Verlustes zu vermeiden, wurde das Gas durch reine Natronlauge (aus Natrium und Wasser bereitet) geleitet, da dann die salpetrige Säure in der Lauge zurückgehalten worden wäre. Der Versuch fiel indessen rein negativ aus. Die HH. Verfasser haben dagegen constatirt, dass Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak mit einander reichlich salpetrige Säure gaben, wodurch die Entstehung der salpetrigen Säure in der Natur eine einfache Erklärung findet. Die HH. Ver-

fasser werden über diese Versuche in einer ausführlichen Abhandlung berichten, in welcher auch eine Anzahl Versuche über Ozonbildung mitgetheilt werden sollen.

Zur Verallgemeinerung der von ihm gefundenen Synthese aromatischer Säuren durch Entschwefelung der Senföle hat Hr. Weith in Gemeinschaft mit Hrn. A. Landolt auch das Verhalten des aus Parabromanilin (aus Acetanilid) entstehenden Senföls gegen Kupferpulver untersucht. Es wurde so Parabrombenzoëssäure erhalten, die über 250° schmolz. Wie auch Beilstein bei der analogen Reaction mit Chloranilin beobachtet, ist die Ausbeute an Säure in diesem Falle gering. Trotzdem wurde genug davon erhalten, um Analysen des Silber- und Bariums Salzes ausführen zu können.

Hr. Witt machte Mittheilungen — welche bereits in diesen Berichten publicirt sind — über einige Derivate des 1,3 Dichlorbenzols.

Er sprach ferner über die Fortsetzung seiner Versuche zur Charakteristik der Croissant und Bretonière'schen Farbstoffe, über welche er der Naturforscher-Versammlung zu Breslau bereits vorläufige Mittheilungen gemacht hat. Die käuflichen Farbstoffe bilden das Natriumsalz einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Säure, die durch Fällen der Farbstofflösung mittelst Salzsäure als rein schwarzer, gallertartiger, in Wasser völlig unlöslicher Niederschlag erhalten wurde. Nach sorgfältigem Waschen, Abfiltriren und Trocknen schrumpft derselbe zu einer sammetschwarzen bröckligen Masse zusammen. Gegen die meisten Reagentien verhält sich dieser Körper ziemlich indifferent.

Hr. Witt hat in der Folge versucht, im Kleinen die besprochenen Farbstoffe darzustellen. Er hat dies nach der Patentvorschrift der Erfinder (deren Mittheilung er der Güte des Hrn. E. Kopp verdankt) durch Schmelzen geeigneter organischer Verbindungen mit einer Schwefellauge (dargestellt durch Kochen von 70 CC. Natronlauge von 40° Bé., 65 CC. H₂O und 30 Gramm Schwefelblumen) gethan. Er verwandte zunächst gemäss dem Patente 40 Gramm eines Kohlenhydrates (Stärkemehl, Sägespähne, Kleie) und 80 Grm. Schwefellauge. So, und noch leichter bei Anwendung grösserer Mengen der Schwefellauge, erhielt er Farbstoffe, die in jeder Beziehung den käuflichen gleichkommen. Von Interesse ist die Beobachtung von Hrn. Kopp, dass trocknes Natriumacetat mit Schwefel bis nahe zur Rothgluth erhitzt, eine kohlige Masse liefert, aus der sich ein ganz analoger Farbstoff ausziehen lässt. Bei der Bereitung dieser Farbstoffe entwickeln sich gleichzeitig äusserst stinkende Gase, die sich in dem reichlich übergehenden Wasser auflösen.

Auf Veranlassung des Hrn. Kopp stellte Hr. O. Hausmann Versuche an über die Bildung des rothen Schwefelquecksilbers und gelangte hierbei zu einer interessanten Darstellungsweise dieses Körpers, welche auf der Eigenschaft des Mercuriammonium-

chlorids, sich unter gewissen Verhältnissen in einer Natriumhyposulfidlösung aufzulösen, basirt.

Verfasser macht über die Bereitung des Zinnobers folgende Angaben.

Er stellt zunächst das Mercuriammoniumchlorid dar (den sogenannten unerschmelzbaren, weissen Präcipitat) durch Eingiessen einer Sublimatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak. Der weisse Präcipitat setzt sich in Flocken zu Boden und die überstehende Flüssigkeit enthält Salmiak und überschüssiges Ammoniak. Zu dieser Flüssigkeit setzt man unter öfterem Aufrühren des Niederschlages etwas mehr einer concentrirten Natriumhyposulfidlösung als zur vollständigen Lösung des Präcipitates nothwendig ist. Wird diese Lösung in einer Schale erwärmt, so beginnt bald die Ausscheidung von Zinnober; das Erhitzen wird bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt.

Es scheint, dass das in der Lösung vorhandene Ammoniak und Chlorammonium auf die Bildung sowohl als auf das Aussehen des Produktes einen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Temperatur beim Eindampfen der Hyposulfidlösung spielt ebenfalls eine Rolle in Bezug auf das Aussehen des Zinnobers. Wird bei 50 — 60° C. eingedampft, so entsteht ein helleres Präparat als bei circa 90 — 100° C.; Verfasser erhielt den schönsten Zinnober (hochroth) bei 70 — 80°.

Verfasser suchte, gestützt auf diese Beobachtungen, den Zinnober auf Baumwollgeweben darzustellen, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. Er imprägnirte mit der nach obigen Angaben bereiteten Hyposulfidlösung Baumwollzeug und dämpfte dasselbe; auch durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhielt er auf dem Gewebe nur orangefarbenes Quecksilber. Verf. glaubt sich dieses dadurch zu erklären, dass — da die Lösung des Präcipitats in Hyposulfid sehr verdünnt ist — der Zinnober in sehr fein zertheiltem Zustande auf der Faser ausgeschieden wird.

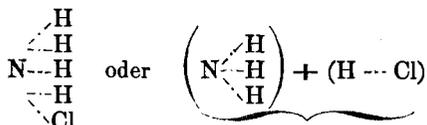
Sollten übrigens auch die Resultate noch günstiger ausfallen, so würden sich dennoch der Einführung dieses Verfahrens in den Zeugdruck gewisse praktische Schwierigkeiten entgegenstellen; so dürften z. B. die Druckklötze keine kupfernen oder messingenen Stifte enthalten, weil letztere von der Hyposulfidlösung sehr rasch angegriffen werden.

R. Gnehm zeigt hierauf einige Derivate des Methyl-diphenylamins, über welche er bereits an anderer Stelle der Berichte Mittheilung machte, vor; unter anderem ein in schönen, weissen Nadeln krystallisirendes Bromsubstitutionsproduct und ein aus letzterem durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Nitrokörper. Ueber die näheren Eigenschaften dieser Körper wird Verf. bald Mittheilung machen können.

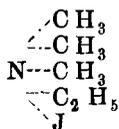
Die HHrn. V. Meyer und M. Lecco haben eine Reihe von

Versuchen begonnen, in der Absicht, experimentelles Material zur Entscheidung der Frage zu sammeln, ob der Salmiak (und die ihm analogen Verbindungen) als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs oder als Molekularverbindungen zu betrachten sind. Die Verf. geben vorläufig die ersten Resultate dieser noch nicht vollendeten Untersuchung.

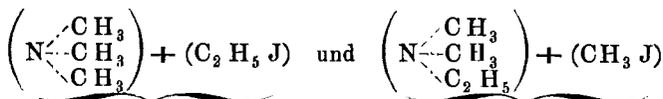
Die Frage, ob dem Salmiak die Formel



zukommt, lässt sich auf experimentellem Wege an den Substitutionsprodukten desselben prüfen. Verbindet man z. B. einerseits Trimethylamin mit Jodäthyl und andererseits Dimethyläthylamin mit Jodmethyl zu Ammoniumjodüren, so müssen die entstehenden Verbindungen, wenn der Salmiak der ersteren Formel entspricht, mit einander identisch sein, da sie dann beide der Formel



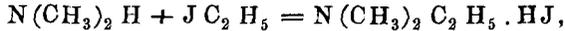
entsprechen. Sind aber der Salmiak und die ihm analogen Verbindungen molekulare Aneinanderlagerungen, so müssen zwei verschiedene Substanzen resultiren, die durch die Formeln



auszudrücken sind, und deren Verschiedenheit unzweifelhaft sein müsste, da die eine einen Complex Jodmethyl, die andere an dessen Stelle ein Molekül Jodäthyl enthielte.

Zur Prüfung dieser Fragen wollten die Verf. zunächst Dimethyläthylamin bereiten. Sie erwarteten dasselbe durch Einwirkung von reinem Dimethylamin auf Jodäthyl zu erhalten, da man ja allgemein annimmt, dass secundäre Amine durch Einwirkung von secundären in tertiäre übergehn. Dies ist indessen keineswegs allgemein der Fall und trifft, soweit die Erfahrungen der Verf. bisher reichen, gerade bei den einfachsten Basen nicht immer zu. Lässt man nämlich Dimethylamin (das Verf. nach der eleganten Methode von Baeyer und Caro leicht in chemisch reinem Zustande darstellen konnten) auf Jodäthyl einwirken, so erhält man keine nachweisbaren Mengen von Dimethyläthylamin, vielmehr verläuft die Reaction glatt in ganz anderem Sinne. Man erhielt leicht und in anscheinend äquivalenten Men-

gen zwei Salze, welche sich als die Jodwasserstoffsalze des Dimethylamins und des Dimethyl-Diäthylammoniums erwiesen. Die Reaction verläuft also nicht in dem erwartetem Sinne:

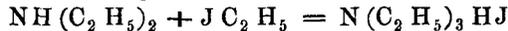


sondern vielmehr nach folgender Gleichung:

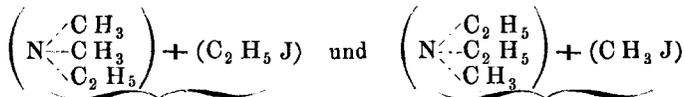


Beide so erhaltene Basen wurde durch genau stimmende Analysen ihrer Platinsalze identificirt.

Diese Reaction scheint nicht nur für den gegebenen Fall, sondern auch für andere flüchtige Basen gültig zu sein, da auch bei Einwirkung von Diäthylamin auf Jodmethyl ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde, über das die Verf. später genauer berichten werden. Verf. beabsichtigen auch, die Reaction zwischen einigen Jodüren und secundären Aminen mit demselben Alkoholradical zu untersuchen, was jetzt um so interessanter erscheint, da A. W. Hofmann bekanntlich nachgewiesen hat, dass, für die von ihm untersuchten Fälle, das folgende Reactionsschema gilt:



Die Lösung des Eingangs besprochenen theoretischen Problems werden Verf. nach diesen Erfahrungen auf einem etwas veränderten Wege anstreben: das oben erwähnte Dimethyl-Diäthylammoniumjodid (aus Jodäthyl und Dimethylamin) haben dieselben bereits in grösserer Menge rein dargestellt. Sie sind nun beschäftigt, ein Salz von gleicher Zusammensetzung aus reinem Diäthylamin und Jodmethyl darzustellen und die so entstehenden Salze



mit einander genau zu vergleichen. Erweisen sich dieselben identisch, so würde dies zu Gunsten der Fünferthigkeit des Stickstoffs und der monomolekularen Natur des Salmiaks sprechen, während eine etwaige Verschiedenheit derselben zur Annahme der bimolekularen Natur des Salmiaks oder mindestens zu der Ansicht führen müsste, dass der Stickstoff nicht fünf gleichwerthige Affinitäten besitze, sondern dass zwei derselben in anderer Weise als die drei übrigen chemisch wirksam wären.