

Für Hrn. F. Wreden macht Hr. Menschutkin folgende Mittheilung. Bei der Behandlung des Toluols mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Berthelot erhält man nicht einen vollständig gesättigten Kohlenwasserstoff, wie letzterer Forscher behauptet, sondern C_7H_{14} , der bei $94-100^{\circ}$ siedet und bei 0° das spec. Gew. 0.772 besitzt. Reducirt man die Camphersäure nach derselben Methode, so erhält man statt des gesättigten einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} Hexahydroisoxylol. Hr. Wreden hält daher den Uebergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte für nicht ausführbar. Hr. Wreden hat ferner die Reduction des Naphtalins in Arbeit genommen.

5./17. Mai 1875.

227. R. Gnehm, aus Zürich, am 26. Mai 1875.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 14. December 1874.

Hr. Luchsinger berichtet über „Physiologie und Pathologie des Glycogens.“

Hr. O. Billeter macht Mittheilungen über „Organische Sulfo-cyanverbindungen,“ welche bereits an anderer Stelle dieser Berichte eingehender besprochen sind.

Die von den HHrn. V. Meyer und M. Lecco ausgeführte Arbeit über „Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks“ ist in meiner letzten Correspondenz erwähnt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 11. Januar 1875.

Hr. V. Meyer giebt „Bemerkungen zu Geuther's Abhandlung: „Zur Kenntniss des Nitroäthans“.“

Die HHr. V. Meyer und J. Locher haben das Verhalten des Dinitropropan und der Aethylnitrosäure gegen Zinn und Salzsäure eingehend untersucht. Die HHrn. Verfasser haben der Gesellschaft über die betreffenden Gegenstände früher selbst ausführlich berichtet.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 8. Februar 1875.

Hr. A. Baltzer berichtet über ein eigenthümliches Vorkommen des Tridymits.

Eine eingehende Mittheilung über die „Einwirkung der Säuren auf nitrirte Fettkörper“ von den HHrn. V. Meyer und J. Locher ist in diesen Berichten bereits erschienen.

Hr. E. Kopp sprach über eine einfache Methode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.

Gegenüber der Bestimmungsmethode der Halogene mittelst reinem, gebranntem Kalk, welche bedeutende Flüssigkeitsvolumen und lang-

wierige Filtrationen nach sich zieht, war die Methode von Carius, die Verbrennung der organischen Substanz mittelst Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Glasrohr unter Druck zu bewerkstelligen, eine sehr anerkennende Vereinfachung und ein reeller Fortschritt.

Indessen bietet dieselbe in manchen Fällen bedeutende Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um hochnitrierte Substanzen handelt, welche neben NO_2 auch Cl, Br oder Jod enthalten. Solche Substanzen leisten der nassen complete Verbrennung einen hartnäckigen Widerstand; man muss concentrirte Salpetersäure und eine sehr hohe Temperatur anwenden, wobei in Folge des sehr bedeutenden Druckes im Innern der Röhren, dieselben häufig platzen. In solchen, sowie auch in den gewöhnlichen Fällen wird folgende sehr einfache Methode angewendet werden können. Man bedient sich einer ungefähr 60^{cm} langen und 5—6^{mm} inneren Durchmesser haltenden Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist. Es kann jede ordinäre, etwas starke Gasentbindungsröhre benutzt werden.

Die organische Substanz wird zur leichteren Regulirung der Zersetzung mit reinem Eisenoxyd (durch Glühen von umkrystallisirtem Eisenvitriol dargestellt) innig gemischt, zuerst in die Röhre eingebracht, so dass sie eine lockere Colonne von 12—18 Cm. Länge bildet. Mit etwas Eisenoxyd wird nachgespült.

Auf diese Schicht werden auf eine Länge von 20—25 Cm. mehrere enggewundene Spiralen von ziemlich feinem Eisendrahte niedergeschoben und den Rest der Röhre füllt man mit porösen Krusten von entwässerten, reinen Sodakrystallen.

Man erhält dieselben mit der grössten Leichtigkeit, indem man einige Krystalle von reinem Natriumcarbonat in einer Platinschaale bei einer nicht bis zum Schmelzen des Salzes steigenden Temperatur vollständig entwässert.

Man bringt nun den Theil der Röhre, wo die Eisenspiralen sich befinden, zum Glühen und rückt mit der Hitze nach und nach bis zum geschlossenen Ende der Röhre. Bei dieser Temperatur wird die im Contact mit Fe_2O_3 sich befindende organische Substanz vollständig zersetzt. Sollte selbst eine partielle Verflüchtigung stattfinden, so findet sicher die Zersetzung auf den Eisenspiralen statt. In welcher Form auch die Halogene sich entwickeln mögen, sie werden vom glühenden Eisen, welches im Ueberschuss da ist, als wenig flüchtiges Cl_2Fe , Br_2Fe , u. s. w. zurückgehalten. Spuren von Cl_3Fe , Br_3Fe , welche verdampfen könnten, werden vom Natriumcarbonat zersetzt und das Halogen fest gebunden. Die Operation kann in relativ kurzer Zeit vollzogen werden. Die Röhre wird nach dem Erkalten äusserlich gereinigt, auf einem Papier in Stücke zerschnitten und nun Alles in einen Kolben mit etwas destillirtem Wasser gebracht und einige Zeit gekocht. Die Chlor-, Brom- und Jodeisenverbindungen

werden vom kohlen-sauren Natron zersetzt. Man filtrirt, wäscht aus, übersättigt mit Salpetersäure und präcipitirt mit Silbernitrat. In den meisten Fällen übersteigt das Gesamtvolumen der Flüssigkeiten nicht 40 CC.

Hr. E. Kopp beschreibt ferner ein practisches Verfahren zur Untersuchung des Chlorzinks; letzteres wird neuerdings vielfach zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen gebraucht, und war Verfasser daher mehrfach im Falle, Methoden zur Werthbestimmung dieses Körpers, welche leicht und rasch ausgeführt werden können, aufzusuchen.

Ferner giebt Hr. E. Kopp die Zusammensetzung eines von ihm untersuchten, kupferhaltigen Mineralwassers.

Eine Mittheilung des Hrn. O. Witt: „Zur Kenntniss des 1.3 Dichlorbenzols und seiner Derivate“ ist bereits in diesen Berichten publicirt worden.

Das auswärtige Mitglied Hr. Kern in Offenbach macht schriftliche Mittheilungen über Beobachtungen, die er bei der Fabrikation von Methylanilin im Grossen gemacht hat. Aus denselben geht hervor, dass die Methylierung des Anilins mittelst Holzgeist und Salzsäure sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome erstreckt, so zwar, dass das einmal angegriffene Anilinmolekul sofort in Dimethylanilin übergeht. In dem Reaktionsprodukt konnte nämlich Hr. Kern, selbst wenn die Methylierung, sei es absichtlich oder unabsichtlich, keine vollständige war, neben Dimethylanilin wohl noch intactes Anilin, nie aber die monomethylirte Base nachweisen.

Zur Prüfung auf Monomethylanilin wurde die Reaction angewandt, welche Hofmann zur Trennung der beiden Basen benutzt hatte, nämlich die Behandlung der entwässerten Basen mit Chloracetyl, durch welches Agens Monomethylanilin in die Acetverbindung übergeführt wird, die leicht zu isoliren ist.

Hr. Kern kann ferner die Beobachtung Hofmann's nicht bestätigt finden, dass durch Schwefelsäure noch ein Niederschlag von Anilinsulfat in dem Basengemenge erzeugt werde, wenn Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nicht mehr anzeige; er findet im Gegentheil, dass auch hier die Chlorkalkreaction an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lasse.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 22. Febr. 1875.

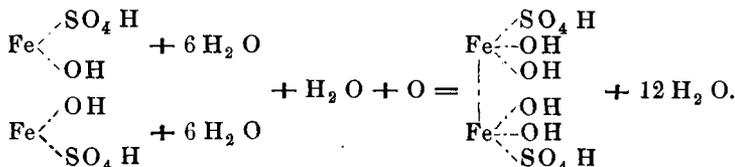
Hr. O. Meister berichtet über ein Vorkommen von krystallisiertem schwefelsauren Eisenoxyd, welches als einzig bisher beobachtetes Beispiel eines krystallisirten Ferrisulfates ein gewisses Interesse beansprucht. Die wohl ausgebildeten Krystalle hatten sich aus einer Eisenbeize des Handels bei längerem Stehen gebildet; allem Anschein nach gehören sie dem klinorhombischen Systeme an und stellen Kombinationen dar von Prisma, Hemipyramide, Basis- und

Längsflächen, von denen namentlich die beiden letzteren Gestalten stark entwickelt hervortraten. Ursprünglich vollständig klar und durchsichtig von schön hyacinthrother Farbe bedecken sie sich schon nach kurzem Stehen an der Luft durch Verwitterung mit einem röthlich gelben Pulver. In Wasser sind sie wenig und träge löslich, von mehr Wasser werden sie besonders rasch beim Erwärmen zersetzt, leicht lösen sie sich auf in einer Lösung von Eisenvitriol und können dann ohne Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden; eine solche concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer gallert- oder syrupartigen Masse, aus welcher selbst bei längerem Stehen nicht wieder Krystalle anschliessen. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung im Krystallwasser; durch längeres Erhitzen im Trockenkasten auf 110—115° lassen sich 35—36 pCt. Wasser austreiben; 10 weitere pCt. Wasser entweichen beim Glühen mit Bleioxyd.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet für $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 2 \text{SO}_3 + 15 \text{H}_2 \text{O}$.
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	27.1	27.1
SO_3	27.3	27.1
$\text{H}_2 \text{O}$	45.6	45.8.

Berücksichtigt man, dass ca. 36 pCt. Wasser = 12 $\text{H}_2 \text{O}$ sich leicht austreiben lassen, daher wahrscheinlich als Krystallwasser fungiren, so würde unter Benutzung von Erlenmeyer's Ansicht über die Konstitution des Eisenvitriols die Entstehung der Verbindung aus Eisenvitriol durch Salpetersäure sich durch folgende Gleichung erklären:



Die Formel $\text{Fe}_2 \text{O}_3, \frac{2}{3} \text{SO}_3 + 12 \text{H}_2 \text{O}$ verlangt 36.6 pCt. Krystall- und 9.1 pCt. Constitutionswasser.

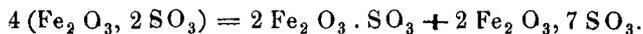
Der Niederschlag, der beim Uebergiessen der Krystalle mit viel kaltem Wasser sich bildet und ebenso die gelbrothe, ockrige Trübung, die beim starken Verdünnen von Eisenbeize entsteht, sind basisches Ferrisulfat und entsprechen nahezu der Formel:



Gefunden: 61.4 pCt. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$; 14.6 pCt. SO_3 und 23.9 pCt. $\text{H}_2 \text{O}$.

Berechnet: 60.9 - - - 15.2 - - - 23.9 - - -

Das gelbliche Filtrat enthält $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ und SO_3 im Verhältniss 2 : 7; die Zersetzung mit kaltem Wasser erfolgt also nach der Gleichung:



Ein noch basischeres Ferrisulfat ist der Niederschlag, der mit heissem Wasser entsteht. Die Krystalle, kurze Zeit mit etwa ihrem 100fachen Gewicht Wasser gekocht, geben einen reichlichen, röthlich-gelben Niederschlag, der $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ und SO_3 im Verhältniss 3:1 enthält, während im farblosen Filtrat $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ und SO_3 im Verhältniss 1:7 sich finden.

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

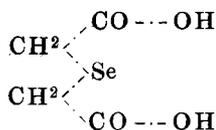


Folgende Mittheilungen sind bereits in den Berichten erschienen: „Ueber organische Sulfocyanverbindungen“ von Hrn. O. Billeter; „Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks“ von HHrn. V. Meyer und M. Lecco; „Zur Kenntniss der Nitroverbindungen“ von Hrn. J. Tscherniak.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 8. März 1875.

Hr. Luchsinger setzt seine Mittheilungen über „Physiologie und Pathologie des Glycogens“ fort.

Hr. E. Schulze hat in Verbindung mit Hrn. A. Ulrich die Selenverbindung dargestellt, welche der früher von ihm beschriebenen Thiodiglycolsäure (oder Sulfidiglycolsäure) entspricht. Man kann diese Verbindung als Selenodiglycolsäure bezeichnen und ihre Constitution durch die Formel:



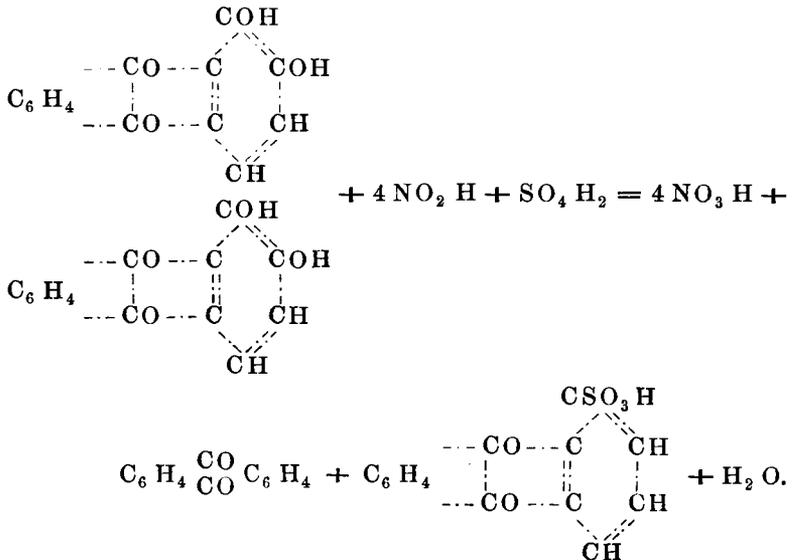
ausdrücken. Das Ammoniumsalz derselben entsteht, wenn man Selenammonium auf eine alkoholische Lösung von monochloressigsaurem Ammonium einwirken lässt. Da das Salz in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich aus, gemengt mit dem gleichzeitig gebildeten Salmiak. Man löst das Gemenge in Wasser und fällt mit Kupfersulfat; es entsteht ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag von selenodiglycolsaurem Kupfer, der bei der Zersetzung mit $\text{H}^2 \text{S}$ die freie Säure liefert. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr schönen, grossen, prismatischen, farblosen Krystallen, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Das Amid der Selenodiglycolsäure, welches man leicht durch Umsetzung von Monochloracetamid mit Selenammonium erhalten kann, krystallisirt in glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Hr. W. Weith sprach „über die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak“ und hat bereits eine Mittheilung hierüber in diesen Berichten erscheinen lassen.

Ebenso werden die HHrn. Weith und Eberth „über die Constitution des Tetraphenylmelamins“ der Gesellschaft direct berichten.

Hr. C. Nienhaus hat das Verhalten von Alizarin gegen salpetrige Säure näher untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Löst man künstliches Alizarin in conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ und trägt allmählich KNO_2 in die Lösung, oder leitet man salpetrigsaure Dämpfe (aus Salpetersäure und Stärke) durch dieselbe, so geht die ursprünglich hochrothe Farbe der Lösung bald in Braun über. Ein Tropfen des Gemisches in verdünntes Na HO gebracht, giebt nicht mehr die violette Reaction des Alizarin, sondern eine gelbrothe. Auf weiteren Zusatz von KNO_2 wird die Farbe der Lösung schliesslich dunkel weingelb, ein Tropfen derselben giebt mit Na HO keine Farbenreaction mehr und beim Ausgiessen in Wasser bildet sich ein Niederschlag, der aus Anthrachinon besteht. Beim Filtriren erhält man den Niederschlag in graugelber Farbe; derselbe giebt mit Zinnoxidul-Natron die rothe Anthrachinonreaction, sublimirt und das Sublimat zeigt den Schmelzpunkt des Anthrachinon. Das Filtrat war hellgelb gefärbt; es wurde mit Ca CO_3 versetzt, aus der Lösung der Kalk durch $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ausgefällt, das Filtrat zur Trockne abgedampft, wodurch ein orangegelbes Salz erhalten wurde. Dieses wurde einer vorsichtig geleiteten Alkalischemelze unterworfen, deren Resultat auf eine anthrachinonmonosulfo-saure Verbindung schliessen liess. Das Gewicht des regenerirten Anthrachinons betrug annähernd $\frac{1}{3}$ des angewandten Alizarins. Der Vorgang würde folgender sein:



Da eine Präexistenz von Anthrachinon in dem künstlichen Alizarin nicht absolut ausgeschlossen war, wurde ein Parallelversuch mit sublimirtem, natürlichen Alizarin ausgeführt, der zu demselben Resultat führte. Ferner wurde der Versuch dadurch variirt, dass das Alizarin statt in $\text{SO}_4 \text{H}_2$ in Eisessig gelöst wurde, wobei ebenfalls die Reaction vor sich ging.

Die angegebene Farbenreaction mit NaHO deutet darauf hin, dass das Alizarin zuerst zu Monoxyanthrachinon, dann zu Anthrachinon wird.

Natürliches und künstliches Purpurin wurden ebenfalls der Reaction unterworfen und führte diese zu demselben Endresultat, jedoch war ein Uebergang des Purpurins in Alizarin durchaus nicht zu constatiren. Die hochrothe Alkalireaction des Purpurins ging bald in eine weinrothe, aber nicht in eine violette über. Dies würde übereinstimmen mit der Beobachtung Rosenstiehl's, dass Purpurin durch Reduction nicht in Alizarin, sondern in Purpuroxanthin übergeht.

Hr. Ebert berichtet über die von ihm im Universitätslaboratorium ausgeführte Untersuchung eines Leichenwachses. Behufs Zerlegung des Säuregemisches (frühere Versuche hatten schon die Abwesenheit von Glycerin im Untersuchungsobject dargethan) wurde mit Kali verseift (wobei 1 pCt. NH_3 entweicht und ein unlöslicher Rückstand von ca. 6 pCt. aus Geweben u. s. w. bestehend, bleibt) und hierauf die Methode der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia angewendet. Es wurden so folgende Resultate erlangt.

Die Hauptmasse bestand aus Palmitinsäure (mittlere Fractionen, Verbrennungen, Analysen von Salzen und vom Aethyläther, sowie Schmelzpunktsbestimmungen gaben sehr genau die verlangten Zahlen); in bedeutend geringerer Menge war Margarinsäure vorhanden (1. Fraction). Obgleich diese Säure bisher nur durch Synthese erhalten wurde, glaubt Vortragender doch, dass sie im Leichenwachs vorkommt, wenigstens wurde durch wiederholte fractionirte Fällung mit Magnesia der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure (59° , Heintz giebt 59.9° für Margarinsäure an) nicht verändert. Die durch Analysen gefundenen Werthe stimmten genau mit den von der Theorie verlangten.

Aus der letzten Fraction, welche schon nicht mehr durch Magnesia, wohl aber durch essigsaureres Blei fällbar war, wurde eine in nadelartigen, farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirende Säure erhalten, die bei 80° schmolz. Elementaranalysen, Silber- und Magnesiabestimmungen der betreffenden Salze führten zu der Formel $\text{C}_{17} \text{H}_{34} \text{O}_3 = \text{Oxymargarinsäure}$. Dieselbe ist in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Das Silbersalz bildet amorphe, lichtbeständige, weisse, beim Erhitzen auf 100° sich zersetzende Flocken, das Magnesiumsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und kann daraus in harten Körnern krystallisirt erhalten werden.

Die Prüfung auf Oelsäure (deren Bleisalz bekanntlich in Aether löslich ist) gab ein negatives Resultat.

Hr. R. Lüssy hat „über Toluylencyanat und Toluylensulfocarbamid“ der Gesellschaft direct berichtet.

Schliesslich möchte ich meiner letzten Correspondenz noch eine Berichtigung anfügen. Es findet sich daselbst als Anmerkung eine kurze Notiz über Eosin, welche von verschiedener Seite so aufgefasst wurde, als wäre sie von mir selbst gemacht worden. Dies ist nicht richtig, denn es wurde jene Beschreibung des Eosins von Hrn. Meister gelegentlich seines Vortrages vom 16. November 1874 über Seifenuntersuchung gegeben und gehört somit dem Referate des Hrn. Meister an.

228. A. Henninger, aus Paris, 26. Mai 1875.

In der Sitzung der Akademie vom 10. Mai kam ausser einer Arbeit des Hrn. Scheurer-Kestner über die Gegenwart des Schwefelsäureanhydrids unter den Verbrennungsprodukten der Pyrite, deren ich schon in meiner letzten Correspondenz erwähnt habe, nichts Chemisches vor.

Akademie, Sitzung vom 17. Mai.

Hr. A. Müntz zeigt durch eine Reihe interessanter Versuche, dass die physiologischen (geformten) und chemischen (ungeformten) Fermente gegen Chloroform ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Die geformten Fermente der Milchgährung, Harnsäuregährung, Buttersäuregährung, Alkoholgährung und der Fäulniss werden bei Gegenwart von Chloroform unwirksam; das Alkoholferment wird sogleich getödtet, dagegen scheint das Milchsäureferment, wenn es nicht zu lange Zeit in der chloroformhaltigen Flüssigkeit verweilt hat, seine frühere Thätigkeit wieder annehmen zu können.

Was nun andererseits die chemischen Gährungsprocesse durch ungeformte Fermente (Diastase, Emulsin, Synaptase, Ptyalin, Ferment des Hefenwassers) anbelangt, so werden dieselben durch Chloroform weder verhindert noch verlangsamt. Das Chloroform gestattet folglich, die beiden Arten von Gährungen scharf abzugrenzen.

Hr. A. Baudrimont beschreibt einen Versuch über die schleimige Gährung der Lösungen von Rohzucker, aus dem er folgern zu können glaubt, dass dieser sonderbare Process, wenigstens im Anfange, nicht auf einer Veränderung des Zuckers, sondern auf einer ganz besonderen Entwicklung des Fermentes, welches der Rohstoff enthält, beruht.