

Ausser den im Vorliegenden besprochenen thatsächlichen Mittheilungen enthält die Abhandlung „über Ammoniumverbindungen“ noch eine Anzahl von Bemerkungen, die nicht die Sache, sondern meine Person zum Gegenstande haben. Form und Inhalt derselben schliessen eine Beantwortung aus, zwingen mich aber zu der Erklärung, dass ich meinerseits die Discussion hiermit abschliesse.

Zürich, den 16. Mai 1877.

Correspondenzen.

252. G. Wagner, aus St. Petersburg, den $\frac{25. \text{April}}{7. \text{Mai}}$ 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
7/19. April 1877.

Hr. A. Butlerow verliest eine vorläufige Mittheilung von G. Gustavson über eine neue Bromirungsmethode aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid. Aus den weiter unten angeführten Experimenten ist ersichtlich, dass im Benzol, Toluol und Mesitylen, wie auch scheinbar im Naphtalin, schon bei 0° die Substitution aller Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer der Seitenketten, erreicht werden kann, wenn man die betreffenden Kohlenwasserstoffe in überschüssiges Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, tropfenweise einträgt. Die Reaction geht so energisch vor sich, dass ein sorgfältiges Abkühlen erforderlich ist. Verfährt man umgekehrt, d. h. giebt man zu einer Lösung von etwas Aluminiumbromid in einem aromatischen Kohlenwasserstoffe nach und nach Brom, so können leicht und schnell, je nach der Quantität des hinzugesetzten Broms, beliebig viele Wasserstoffatome des Kerns substituiert werden. So wurde durch Einleiten von Benzol in überschüssiges, mit Aluminiumbromid versetztes Brom schon bei 0° C_6Br_6 erhalten. Die Wichtigkeit und Bequemlichkeit dieser neuerfundnen Verfahrungsweise werden besonders dann in die Augen fallend, wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe Verbindung erst durch Erhitzen von Benzol mit jodhaltigem Brom bis auf $350 - 400^{\circ}$ während 150 Stunden von Gessner hergestellt wurde. Ebenso leicht geht Mesitylen in Tribrommesitylen (identisch mit dem von Fittig und Storer) und Toluol in $C_7H_5Cl_3$ über, wenn man die besagten Kohlenwasserstoffe in die von den Gleichungen $C_9H_{12} + 12 Br_2 = C_9Br_{12} + 12 HBr$ und $C_7H_8 + 8 Br_2 = C_7Br_8 + 8 HBr$ verlangten Mengen Brom einträgt. Aber weder Hinzusetzen neuer Quantitäten

von Aluminiumbromid, noch ein Erhitzen des Reaktionsgemisches sind im Stande, die Bromirung weiter zu fördern, wodurch zu der Vermuthung, es seien unter den besagten Bedingungen nur die Wasserstoffatome des aromatischen Radicals dieser Verbindungen substituierbar, Anlass gegeben wird. Naphtalin liefert eine Verbindung, welche aus siedendem Benzol in nadelartigen, elastischen, an Glaswolle erinnernden Nadeln krystallisirt und deren Schmelztemperatur höher als die des Hexabromnaphtalins von Gessner liegt. Aus dem Gesagten ist leicht zu ersehen, welche Bedeutung die besprochene Bromirungsmethode nicht nur in Bezug auf leichte und schnelle Einführung von Brom in einige organische Verbindungen, sondern auch bei der Bestimmung der näheren Natur dieser Verbindungen haben kann. Hr. Gustavson beabsichtigt ferner den Einfluss der Haloidverbindungen des Aluminiums auf die Einführung von Halogenen in organische Verbindungen im Allgemeinen kennen zu lernen und hofft, dass dabei vielleicht auch die Ursache dieses Einflusses sich kundgeben wird.

Hr. Butlerow macht bekannt, Hr. W. Markownikoff habe das Anhydrid der normalen Pyroweinsäure, mit dessen eingehenderem Studium er noch beschäftigt ist, hergestellt.

Hr. Setschenoff theilt über die Absorption der Kohlensäure durch das Blut mit. Ein vergleichendes Studium der Kohlensäureabsorption von den einzelnen Bestandtheilen des Kalbs-, Schaafs-, Pferde- und Hundblutes führen ihn zu folgenden Hauptschlüssen:

1) Was das Blutserum anbetrifft, so stehen seine Lösungscoefficienten denen des Wassers sehr nahe. In dieser Beziehung könnte das Serum als eine schwache, wässrige Lösung von CO_3Na_2 , oder PNa_2HO_4 , oder von einem Gemische beider Salze betrachtet werden. Hinsichtlich der Erscheinungen der chemischen Absorption unterscheidet sich jedoch das Serum scharf von solchen wässrigen Lösungen (besonders von Natriumcarbonatlösungen), da die Mengen der vom Serum chemisch gebundenen Kohlensäure in einer deutlich wahrnehmbaren (und für geringe Kohlensäurespannungen sogar in die Augen fallenden) Abhängigkeit von dem Drucke und der Temperatur stehen. Zur Aufklärung dieser Eigenthümlichkeit und zur Entscheidung der Frage, welchen Einfluss das Kochen, Dialysiren und Ansäuern des Serums auf die Veränderlichkeit der Grössen chemischer Absorption ausübt, wurden verschiedene Experimente ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche, wie auch die schon längst nachgewiesene Fähigkeit der Eiweissstoffe, im Vacuum Natriumcarbonat zu zersetzen, führen zu der Annahme, dass die von Kohlensäure zersetzbaren Alkalien des Serums in demselben als Albuminate, deren Eiweissstoff, aller Wahrscheinlichkeit nach, Paraglobulin ist, enthalten sind.

2) Die Erscheinungen der Absorption der Kohlensäure von den

rothen Blutzellen sind in ihren Hauptzügen dieselben, ob man mit einem möglichst concentrirten Absatze der Blutkörperchen, der beinahe gar kein Serum einschliesst (z. B. aus Pferdeblut), obne vorhergehende Zerstörung der Zellen durch Kälte, operirt, oder ob man dieselben in diesem Absatze vorläufig auflöst, oder den Absatz bis zum Ausscheiden des krystallinischen Hämoglobins abkühlt, oder endlich gereinigtes Hämoglobin nimmt. In allen diesen Fällen ergibt es sich, a. dass den aus den experimentalen Daten berechneten Lösungsgrößen Coëfficienten entsprechen, welche diejenigen des Wassers bei Weitem überragen; b. dass die Mengen der chemisch absorbirbaren Kohlensäure in einer um Vieles grösseren Abhängigkeit von Temperatur und Druck stehen, als beim Serum und c. dass die Schwankungen der Temperatur und des Druckes auf die Mengen der gelösten und chemisch gebundenen Kohlensäure umgekehrt einwirken. So zeigt es sich, dass bei der Temperatur des Blutes (37—37.5°) die Absorption (zwischen 500 und 600 Mm.) beinahe dem Dalton'schen Gesetze folgt. Welche auch die Natur der Substanzen, die durch Kohlensäure zersetzt werden sein möge, steht es doch ausser Zweifel, dass diese Substanzen, unter sonst gleichen Bedingungen, schwerer zersetzbar als die Albuminate des Serums sind, und zwar um so minder leicht, je höher die Temperatur und je geringer der Druck der Kohlensäure ist. Obwohl man nun jetzt noch nicht mit Gewissheit entscheiden kann, ob die durch Kohlensäure zersetzbare Substanz des normalen Blutkörperchens ein alkalisches Albuminat des Hämoglobins, oder einfach Hämoglobin ist, so liegt doch, in Folge der von Hrn. Setchenoff schon früher nachgewiesenen Zersetzbarkeit des Blutfarbstoffs durch Kohlensäure, so lange der Farbstoff noch in den Blutzellen enthalten ist, kein Grund vor, daran zu zweifeln, dass, sogar in dem Falle, wenn alles Hämoglobin mit Alkalien verbunden ist, die zersetzende Wirkung der Kohlensäure nicht nur auf diese salzartige Verbindung, sondern auch auf den Bestandtheil derselben, das Hämoglobin selbst, sich erstreckt. Nachdem die Ergebnisse dieser Versuche in Händen waren, konnte die Vertheilung der Kohlensäure unter den beiden Blutbestandtheilen, wie überhaupt, so auch für den Fall der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillargefässen leicht ermittelt werden. Es hat sich nun erwiesen, dass in allen Fällen Kohlensäure sowohl im Serum, als auch in den Blutkörperchen in gelöster und in chemisch gebundener Form enthalten ist und b. dass der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillaren der Fall der Absorption bei 37 bis 37.5° und 50 Mm. Druck entspricht. Unter diesen Verhältnissen ist in den Blutzellen gewiss $\frac{1}{2}$ des gesammten Kohlensäuregehalts des Blutes enthalten, und da diese Menge einerseits ausreicht, um die in der Lunge angeathmete Kohlensäure zu ersetzen, und da von der anderen Seite dieser Theil

Kohlensäure, auf Grund der angeführten Experimente, als aufgelöster, d. h. leicht diffundirbarer, betrachtet werden kann, so ergibt es sich, dass die Hauptmasse der ausgeathmeten Kohlensäure aus den Blutzellen entnommen wird. Diese Schlussfolgerung giebt leicht über zwei sehr wichtige Thatsachen aus dem Respirationsgebiete Aufschluss: sie erklärt nämlich den leichteren Austritt von Kohlensäure in die Sauerstoffatmosphäre, als in eine Atmosphäre gegen das Hämoglobin indifferenter Gase, oder in einen luftleeren Raum und die Schwächung der chemischen Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff in den Capillargefässen.

Hr. W. Luginin berichtet über Resultate seiner thermochemischen Untersuchungen einiger Verbindungen aus der Anilingruppe. Er hat gefunden, dass bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze der untersuchten Basen folgende Quantitäten Wärme frei werden:

a. wenn die Basen, die Säure und die gebildeten Salze in gelöstem Zustande genommen werden:

des Anilins . . .	7.436	des Parachloranilins	7.198
des Orthochloranilins	6.274	des Paranitroanilins	1.811
des Metachloranilins.	6.606	des Paratoluidins	7.908

b. wenn die Basen nicht, die Säure und die Salze aber gelöst werden:

des Anilins . . .	7.342	des Parachloranilins	2.808
des Orthochloranilins	5.464	des Paratoluidins	4.730
des Metachloranilins.	6.025		

Ausserdem hat der Autor thermochemische Erscheinungen, welche das Auflösen der angeführten Basen (mit Ausnahme des Nitroanilins) in Wasser oder Salzsäure begleiten, und die Einwirkung von Wasser auf die Lösung dieser Salze studirt. Alle diese Untersuchungen haben ergeben: a. dass Paratoluidin und Anilin beinahe gleich starke Basen sind; sie entwickeln nämlich bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze gleichviel Wärme, wenn mit gelösten Basen operirt wird, und Paratoluidin wird aus seiner Verbindung mit Salzsäure durch Anilin nicht verdrängt. b. Dass bei der Entstehung chlorwasserstoffsaurer Salze der Monochloraniline weniger Wärme entwickelt wird, als beim Anilin, und verschieden viel bei den verschiedenen Isomeren; c. dass unter diesen am meisten Wärme beim Parachloranilin (gelöste Basen) frei wird und dass diese Base aus ihrer Verbindung mit Salzsäure durch Anilin nicht vollkommen verdrängt wird; d. dass die Substitution eines H im Anilin durch Cl weniger Einfluss auf die Quantität der bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze frei werdenden Wärme auszuüben scheint, als eine Ersetzung desselben durch NO_2 . Uebrigens beruht diese letzte Schlussfolgerung auf dem Studium nur eines einzigen Nitroanilins und bedarf zu ihrer Bestätigung noch eines Studiums der anderen Isomeren.

Hr. D. Mendelejeff folgert aus den gegenwärtigen Kenntnissen der Gase und Dämpfe den Schluss, dass die lebendige Kraft der Moleküle (d. h. $\frac{m r^2}{2}$) eine beständige Grösse ist, welche weder von der Zusammensetzung, noch dem Gewichte und Drucke abhängt und nur mit der Temperatur wechselt.

Hr. Menschutkin giebt für Hrn. Kern folgendes Verfahren zur Bestimmung von Mangan in Manganeisenlegierungen. 0.05 Gr. Manganeisen werden gepulvert und in 20—25 Cc. Salpetersalzsäure gelöst; die Lösung dampft man zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit HCl (10 Cc. HCl und 15 Cc. H₂O) und filtrirt vom SiO₂ ab. Aus dem eingeengten Filtrat werden Eisen und Mangan durch NH₃ ausgefällt und in einem Platintiegel vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in einer Glasröhre, deren Gewicht bekannt ist, circa 20 Minuten im Wasserstoffstrome erhitzt. Nach erfolgter Reduction des Eisens leitet man durch die Röhre Cl hindurch und erwärmt dieselbe nachdem Fe₂Cl₆ sich verflüchtigt hat, in einem Luftstrome. Die nun Mn₃O₄ enthaltene Röhre wird abermals gewogen. 10 Analysen haben gezeigt, dass die Differenz in der Bestimmung des Mangans nach dieser und den anderen Methoden zwischen 0.04 und 0.11 pCt. variirt.

Hr. Beilstein theilt mit, dass nach den Untersuchungen von S. Stempnewsky bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf eine Lösung von CO₂ K₂, ausser Glycol, Vinylbromür entsteht, dass wässrige Kalilauge C₂H₄Br₂ vollkommen in C₂H₃B₂ und HBr zersetzt und dass C₂H₄Br₂ auch mit einer Sodalösung Glycol liefert.

253. R. Gnehm, aus Zürich, den 16. Mai.

Aus der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 22. Januar ist noch ein Vortrag des Hrn. Annaheim mitzutheilen:

Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Resorcin.

In diesen Ber. (VI, 1306 und IX, 622) wurde früher Mittheilung gemacht über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenol und Kresol im Verhältniss von 1 Molekül Säure auf 2 Molekül der aromatischen Verbreitung. Im ersten Fall entstand Oxysulfobenzid, im zweiten ein sich in Eisessig mit fuchsinrother Farbe lösender Körper, der aber bis jetzt noch nicht näher untersucht ist.

Es schien von Interesse, dieselbe Reaction auch auf ein Dihydroxylderivat z. B. Resorcin anzuwenden, um womöglich ein Diresorcin-