

gewichtige Verantwortlichkeit auf. Ob er als Recht in Anspruch nehmen kann, angebliche Aeusserungen Engelbach's über seine Absicht, Giessen zu verlassen u. s. w., in den Berichten unserer Gesellschaft zum Abdruck zu bringen, blieb der Publications-Commission zu entscheiden übrig.

Mich trifft allein der Vorwurf, unter den Veröffentlichungen Engelbach's, welche ich zusammengestellt habe, seinen Beitrag zur Geschichte der Wiedergewinnung des Schwefels unerwähnt gelassen zu haben. Diese Mittheilung war mir wohl bekannt. Sie enthält keine eigene Arbeit, sondern die Vertheidigung gegen die Anklage, in einer unerfreulichen Prioritätssache partiell berichtet zu haben.

Es erschien mir passend, diesen Streit, in welchem Engelbach nur nebensächlich verwickelt war, dem Nekrolog fern zu halten. Denn ich glaube, dass den Todten, welche wir achten, vor allem Eines gebührt: der Friede über ihrem Grabe.

Münster i. W., 8. Juli 1877.

A. Oppenheim.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 332. Adolf Baeyer: Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Bei einer gelegentlichen Beschäftigung mit den normalen Gliedern der Oxalsäurereihe fiel es mir auf, dass in dem scheinbaren Wirrwarr der für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlen eine sehr merkwürdige Gesetzmässigkeit herrscht, indem diejenigen Glieder, welche eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die mit einer unpaaren Anzahl. Die folgende Tabelle, deren Zahlen Fittig's Lehrbuch entlehnt sind, giebt den Beweis dafür.

Normale Bernsteinsäure	$C_4 H_6 O_4$	. . . . .	180°	Schmelzpunkt
Normale Brenzweinsäure	$C_5 H_8 O_4$	. . . . .	97°	-
Adipinsäure	$C_6 H_{10} O_4$	. . . . .	148°	-
$\alpha$ -Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_4$	. . . . .	103°	-
Korksäure	$C_8 H_{14} O_4$	. . . . .	140°	-
Azelaänsäure	$C_9 H_{16} O_4$	. . . . .	106°	-
Sebacinsäure	$C_{10} H_{18} O_4$	. . . . .	127°	-
Brassylsäure	$C_{11} H_{20} O_4$	. . . . .	108°	-

Zu gleicher Zeit sieht man, dass der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen steigt, während jener der paaren fällt, so dass die beiden Reihen sich einem gewissen mittleren Werthe nähern:

## Anzahl der Kohlenstoffatome

paar	unpaar
4) 180	5) 97
6) 148	7) 103
8) 140	9) 106
10) 127	11) 108

Es sind nun zwar noch nicht alle Glieder dieser Reihe so genau untersucht, dass man mit Bestimmtheit behaupten könnte, sie gehörten sämtlich der normalen Reihe an, indessen spricht doch für die obige Annahme, dass kein einziger Ausnahmefall zu constatiren ist, und dass ganz ähnliche Regelmässigkeiten in der normalen Fettsäurereihe vorkommen, deren Glieder mit Ausnahme der höchsten genau bekannt sind:

Normale $C_2 H_4 O_2$ . . . .	+ 17°	Schmelzpunkt
$C_3 H_6 O_2$ . . . .	erstarrt bei - 21°	nicht
$C_4 H_8 O_2$ . . . .	0°	
$C_5 H_{10} O_2$ . . . .	erstarrt bei - 16°	nicht
$C_6 H_{12} O_2$ . . . .	- 2°	Schmelzpunkt
$C_7 H_{14} O_2$ . . . .	- 10.5°	-
$C_8 H_{16} O_2$ . . . .	+ 16°	-
$C_9 H_{18} O_2$ . . . .	+ 12°	-
$C_{10} H_{20} O_2$ . . . .	+ 30°	-
$C_{16} H_{32} O_2$ . . . .	+ 62°	-
$C_{17} H_{34} O_2$ . . . .	+ 59.9°	-
$C_{18} H_{36} O_2$ . . . .	+ 69.2°	-

## Anzahl der Kohlenstoffatome

paar	unpaar
2) + 17	3) bleibt flüssig
4) 0	5) bleibt flüssig
6) - 2	7) - 10.5
8) + 16	9) + 12.
10) + 30.	

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das um ein Kohlenstoffatom reichere, während doch in beiden Reihen die Schmelzpunkte mit Ausnahme der ersten Glieder steigen. Bei den höheren Fettsäuren war man gewohnt, anzunehmen, dass der Schmelzpunkt mit dem Kohlenstoffgehalt steigt und betrachtete den Schmelzpunkt der synthetischen Margarinsäure, welcher niedriger liegt als der der Palmitinsäure, als eine einzeln stehende Ausnahme. Bedenkt man aber, dass alle anderen gut bekannten Fettsäuren — mit Ausnahme der Hyänasäure, welche übrigens auch im Vergleich zur Behensäure einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat:  $C_{22} H_{44} O_2$  schmilzt bei 76°,  $C_{25} H_{50} O_2$  schmilzt bei 77—78° —

cine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die höheren Glieder der Fettsäurereihe ebenfalls einen abwechselnd steigenden und fallenden Schmelzpunkt besitzen.

Ob diesen Regelmässigkeiten ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, würde sich zunächst wohl am leichtesten durch das Studium der Schmelzpunkte der Amide und Anilide von normalen Fettsäuren ermitteln lassen, und es wäre daher sehr zu wünschen, dass Fachgenossen, welchen das nöthige Material zu Gebote steht, unsere Kenntnisse in dieser Beziehung erweitern wollten. Ein Gesetz, welches so lauten würde, dass in homologen Reihen von Verbindungen gleicher Constitution der Schmelzpunkt bei unpaarer Kohlenstoffzahl verhältnissmässig niedriger ist als bei paarer, würde unzweifelhaft für die Molekularphysik ein erhebliches Interesse haben und zu Untersuchungen auffordern, ob die Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ebenfalls in Beziehung zu der Natur der Zahl steht, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome ausdrückt.

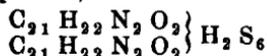
### 333. Ernst Schmidt: Ueber die Polysulphhydrate des Strychnins und Brucins.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte macht Hr. A. W. Hofmann die interessante Mittheilung, dass dem durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf eine kalt gesättigte alkoholische Strychninlösung erhaltenen Polysulphhydrat dieser Base, nicht wie sich als einfachster Ausdruck der analytischen Daten ableitete, die Formel

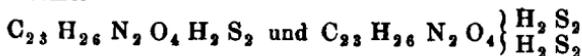


sondern wie sich durch die Zersetzung mit arseniger Säure und Bleiacetat ergab die complexere,



zukommt. Dieselbe Formel ergab sich auch, als Hr. Hofmann den von Wichelhaus und später von mir<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Strychninlösung erhaltenen Körper der analogen Zersetzung unterwarf.

Bei dem Lesen dieser Mittheilungen musste sich mir sofort der Gedanke aufdrängen, die weiter von mir dargestellten Brucinpolysulphhydrate einer entsprechenden Reaction zu unterwerfen, um so zu entscheiden, ob sie Verbindungen des Wasserstoffdisulfids mit Brucin von der Formel



seien, wie sich als nächstliegender Ausdruck der analytischen Daten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1267.