

gen, so consumiren dieselben eine Hälfte der Affinität des wasserfreien Salzes gegen sein Krystallwasser, und es wird so der Beweis geliefert, dass die Bildung von Doppelsalzen jener von chemischen Verbindungen im Allgemeinen ganz analog ist.

J. Watson Smith, „Vorläufige Notiz über einige Verbindungen von Naphtalin und Benzol mit Trichlorantimon“. Bei Gelegenheit des Erhitzens einer Mischung von Trichlorantimon und Naphtalin in einer rothglühenden Röhre war zufälliger Weise etwas Wasser in diese gerathen. Beim Entleeren der Röhre fanden sich weisse, nadelartige Krystalle vor, die Antimon und Kohlenstoff, aber kein Chlor enthielten. Auf Platinblech in Rothgluth schmelzen die Nadeln, verbrennen und verschwinden endlich. Der Verfasser hält diese Verbindung für Trimethylstibin oder Naphtyloxystibin. Schmelzen einer Mischung von Naphtalin und Trichlorantimon giebt beim Abkühlen klinorhombische Krystalle, die aus Petroleumäther unverändert auskrystallisiren. Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Antimonkaliumamalgam auf Brombenzol oder Bromnaphtalin bei hohen Temperaturen sich bezüglich Triphenylstibin und Trinaphtylstibin bilden würden.

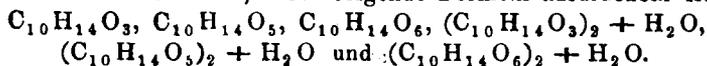
E. J. Mills und J. W. Pratt, „Einwirkung von Oxyden auf Salze“. Im Anschluss an frühere Arbeiten haben die Verfasser das Verhalten von kohlensaurem Kali gegen die Oxyde des Aluminiums, Eisens und Zinns bei 735° untersucht.

## 220. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 8./20. April 1879.

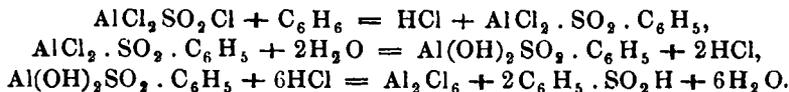
Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 1./13. März 1879.

Hr. P. Latschinoff verliert eine „die Oxydation der Cholsäure“ betreffende Notiz um sein Prioritätsrecht in dieser Untersuchung gegenüber Dextrein zu wahren. Er hebt hervor, dass er bereits ungefähr 3 Jahre lang in dem Studium der Produkte, welche unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus Cholsäure entstehen (vergleiche diese Berichte X, 2059) begriffen ist. Obwohl er gegenwärtig noch keine entscheidenden Resultate erlangt hat, hält er doch die Entstehung einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{35}O_{15}$ , welche Dextrein unter dem Einflusse desselben Oxydationsmittels erhalten haben will, für sehr zweifelhaft, da seines Wissens das Molekül der Cholsäure bei der Oxydation zersplittert wird. Die Hauptmenge des Reactionsprodukts besteht aus Essig-, Kohlen- und Oxalsäure. Buttersäure wird nicht gebildet, obwohl ihr Geruch wahrnehmbar ist. Ausser diesen Säuren entstehen noch kohlenstoffreichere, deren Zusammensetzung,

wie aus den bisher erlangten, freilich noch lückenhaften Thatsachen geschlossen werden kann, durch folgende Formeln ausdrückbar ist:



In der Abhandlung des Hrn. A. Adrianowsky „über Einwirkung des Essigsäure- und Schwefligsäureanhydrids auf Aluminiumchlorid“ ist eine eingehendere Beschreibung der Verbindung  $\text{AlCl}_3\text{SO}_2$ , welche aus Schwefligsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht, enthalten. Die in Rede stehende Verbindung ist ein sehr dickflüssiges, schwach röthlich gefärbtes Liquidum, welches bei  $-10^\circ$  zu einer glasartigen Masse erstarrt. Beim Erwärmen in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade erlangt sie die Consistenz des wasserfreien Glycerins, während beim Erhitzen in einer Retorte Zersetzung stattfindet. Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich Aluminiumchlorid, Schwefligsäureanhydrid und in geringer Menge Chlorschwefel neben Aluminiumsulfat auf. Wasser greift  $\text{AlCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  energisch unter Schwefligsäureanhydridentwicklung an. Mit Benzol reagirt die Verbindung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und scheidet dabei Salzsäure ab. Viel energischer verläuft die Reaction in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach dem Behandeln des Reactionsergebnisses mit Wasser und hernach mit Salzsäure wird benzolschweflige Säure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ ) erhalten. Nachstehende Gleichungen versinnlichen die Reaction:

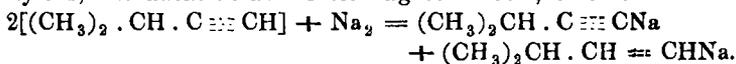


In der Notiz „Zur Interpretation der in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufenden Reactionen“ giebt Hr. Gustavson, gestützt auf die soeben besprochene Abhandlung des Hrn. Adrianowsky, eine Erklärung der von Friedel und Crafts studirten Reactionen zwischen Säureanhydriden, Benzol und Aluminiumchlorid. Nach seiner Meinung besteht die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Einwirkung des Säureanhydrids auf Benzol theils darin, dass es sich mit Benzol zu  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  verbindet, theils in der Umwandlung der Säureanhydride in Chlorverbindungen, welche auf  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  unter Salzsäureentwicklung einwirken. Zum Schlusse bemerkt er, dass die von Adrianowsky erlangten Resultate ihm Anlass zu einer eingehenderen Untersuchung des Verhaltens verschiedener Säureanhydride zum Aluminiumchlorid geben.

Hr. Lagermark beschreibt in einer vorläufigen Notiz die „Synthese der Tetrolsäure“. Wird gewöhnliches, aus Brompropylen hergestelltes, trockenes Allylen in abgekühlten Aether eingeleitet, so absorbiert der letztere eine beträchtliche Menge des Gases. Natrium reagirt mit dieser Lösung unter Wasserstoffentwicklung und Bildung

von Allylnatrium  $C_3H_3Na$ , welches in Aether unlöslich ist und in der Form eines weissen, krystallinischen Pulvers niederfällt. Kohlensäure wirkt auf Allylnatrium sehr energisch ein, so dass selbst in gut abgekühltem Gefässe Verharzung oder gar Verkohlung eintritt, wenn der Kohlensäurestrom nicht mässig genug ist. Wird hingegen die Kohlensäure in einem langsamen Strome zu dem Pulver hinzugeführt, so entsteht das Natriumsalz  $C_4H_3O_2Na$ . Die freie Säure, welche der Autor wegen ihrer Identität mit der von Geuther aus Monochlorcrotonsäure hergestellten, Tetrolsäure nennt, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Täfelchen, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, zerfliesst nicht an der Luft, wohl aber unter einer Glocke, deren Wände mit Wasser benetzt sind, schmilzt bei  $76^\circ$  (nach Geuther bei  $76.5^\circ$ ) und destillirt, sich dabei scheinbar zum Theil zersetzend, bei  $197 - 205^\circ$ . Die Säure ist geruchlos, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und addirt Brom. Das Additionsprodukt ist flüssig, wandelt sich aber unter Bromwasserstoffentwicklung in eine feste, krystallinische Substanz um. Fast alle Salze der Tetrolsäure sind löslich. Die Lösung des Natriumsalzes liefert unlösliche Niederschläge nur mit Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung, der etwas Ammoniak beigegeben war (?). Selbst das Silbersalz ist löslich und leicht reducirbar. Das Goldsalz ist gleichfalls leicht reducirbar. Quecksilberoxydulnitrat giebt einen weissen Niederschlag, welcher unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen Quecksilber ausscheidet. Ein Versuch, die Dampfdichte der Säure in dem Hofmann'schen Apparate im Benzoëätherdampfe zu bestimmen, lehrte, dass die Säure sich dabei vollständig in Allylen und Kohlensäure spaltet.

Die Hll. Lagermark und Eltekoff beschreiben die „Synthese einer Säure von der Zusammensetzung  $C_6C_{10}O_2$ “. Das aus Isopropylacetylen entstehende Valerylen reagirt mit Natrium ohne Wasserstoffentwicklung. Zersetzt man die entstehende Natriumverbindung durch Wasser, so wird ein Produkt erhalten, das von Schwefelsäure nur zum Theil absorbirt wird. Der rückständige Theil verband sich bei circa  $40^\circ$  mit Bromwasserstoff zu einem Bromür, welches zwischen  $113 - 116^\circ$  übergang und dessen Dampfdichte der Formel  $C_5H_{11}Br$  entsprach. Als die einfachste und wahrscheinlichste Interpretation dieser Beobachtungen erscheint nach der Meinung der Autoren die Annahme, dass bei Einwirkung des Natriums auf Valerylen neben der Natriumverbindung des Isopropylacetylen diejenige des Isopropylacetylen, wie nachstehende Gleichung es darthut, entsteht:



Diese Auffassungsweise steht auch im Einklange mit dem Umstande, dass bei Behandlung der fraglichen Natriumverbindungen mit Kohlensäure und nachheriger Zersetzung der entstandenen Natrium-

salze mit Schwefelsäure zwei Säuren entstehen. Das saure, ölarartige Produkt ging nämlich bei der ersten Destillation bei 207—209° über, während in der Retorte eine harzartige Masse in beträchtlicher Menge zurückblieb. Bei wiederholten Destillationen blieb in den Destillirgefäßen immer ein harzartiger Rückstand zurück, während der Siedepunkt des Destillats stieg, so dass die Säure zuletzt bei 213—215° überdestillirte. Letztere ist ein dickflüssiges, wenig in Wasser lösliches und mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Liquidum. Ihr Geruch erinnert an Buttersäure; sie ist specifisch schwerer als Wasser und bildet mit den meisten Metallen, so auch mit Silber, leicht lösliche Salze, von denen das Zink-, Calcium- und Ammoniumsals gut krystallisiren. Die Salze der edlen Metalle geben das Metall leicht ab. Die Säure addirt 1 Molekül Brom; das Additionsprodukt ist allem Anscheine nach mit der Säure, welche Fittig und Mielck (diese Berichte VII, 649) beim Behandeln der Brenzterebinsäure mit Brom erhalten haben, identisch. Mit Bromwasserstoff verbindet sich die Säure gleichfalls und liefert dabei eine Verbindung, welche in schönen, vierseitigen Prismen von dem Schmelzpunkt 85—86° krystallisirt, von Wasser gar nicht, von schwachem Weingeist in der Wärme und leicht von absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff aufgenommen wird. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig; mit Silber liefert sie ein weisses, unlösliches Salz, welches unter dem Einflusse des Lichts sich zersetzt. Die Analyse lehrte, dass die fragliche Bromwasserstoffverbindung die Zusammensetzung der Monobromcapronsäure hat. Die aus der Natriumverbindung abgeschiedene Säure ist also der Brenzterebinsäure sehr ähnlich und unterscheidet sich von der letzteren nur durch ihren etwas höheren Siedepunkt, durch ihre schwere Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, besonders aber hinsichtlich ihres Verhaltens zu Bromwasserstoff. Wird das saure, aus der Natriumverbindung entstehende Produkt von Anfang an, ohne vorübergehende Destillation mit Bromwasserstoff behandelt, so geht ein Theil desselben in Lösung über, während ein anderer ungelöst bleibt und erstarrt. Dies letztere feste, krystallinische Produkt ist identisch mit der oben beschriebenen Monobromcapronsäure. Die aus der Bromwasserstofflösung durch Wasser abgeschiedene Säure ist ein farbloses, syrupartiges Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist, bei der Destillation sich zersetzt und die Zusammensetzung  $C_6H_9Br_2OOH$  hat. Die Entstehung einer so zusammengesetzten Säure weist darauf hin, dass aus den Natriumverbindungen neben der Säure  $C_6H_{10}O_2$  noch eine andere, mit der Sorbinsäure isomere entsteht. Die Untersuchung wird fortgesetzt

Hr. Setschenoff theilt „über diejenigen Blutbestandtheile, welche die Kohlensäure absorbiren“, mit. Aus seinen Experimenten gehe, wie er angiebt, hervor, dass als solche gewisse, salzartige Verbindungen

der Globuline mit Alkalien angesehen werden müssen. Dabei soll die Kohlensäure diese salzartigen Verbindungen nicht nur unter Carbonatbildung zersetzen, sondern auch auf die Globuline selbst einwirken, und dadurch den letzteren saure Eigenschaften erteilen.

Hr. N. Beketoff giebt eine vorläufige Mittheilung „über Bestimmung der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, über das Verhalten des Natriums zum Natriumhydroxyd und des Wasserstoffs zu dem wasserfreien Natriumoxyd“. Der Autor hat beobachtet, dass Natrium auf Natriumhydroxyd bei Rothglühhitze nicht einwirkt. Wasserfreies Natriumoxyd (dargestellt durch Verbrennung des Natriums in einem Gemisch von Sauerstoff und Luft und um dem Auftreten von Natriumhyperoxyd vorzubeugen darauffolgendes, anhaltendes Glühen des Verbrennungsobjectes mit überschüssigem Natrium) wirkt auf Wasser sehr energisch ein, so dass bei der Reaction  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{aq} = 55-56$  Cal. Wärme frei werden. Da die Wärme, welche bei der Verbindung des Natriumhydroxyds mit Wasser entbunden wird, nach Berthelot = 19.5 (für 2 Moleküle) ist, so ist die bei der Verbindung von  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  freiwerdende Wärme =  $55 - 19.5 = 35.5$ . Nun werden aber nach Thomsen bei der Verbindung  $\text{Na}_2 + \text{O} + \text{aq} = 155.2$  Cal. Wärme frei und folglich ist die bei der Verbindung  $\text{Na}_2 + \text{O}$  freiwerdende Wärme =  $155.2 - 55 = 100.2$ , oder auf je ein Natriumatom = 50.1. Ist die Oxydationswärme des Natriums und die Wärme der Verbindung des Oxyds mit dem ersten Wassermolekül (35.5, oder für 1 Hydroxydmolekül

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}}{2} = 17.75)$$

bekannt, so lässt sich berechnen, dass die Reaction  $\text{NaOH} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$  unter Wärmeabsorption vor sich gehen muss. Diese Reaction lässt sich nämlich thermochemisch in folgender Weise ausdrücken,  $+ 50.1 - (34.5 + 17.75) = -2.15$ . Ist dies aber richtig, so muss die umgekehrte Reaction  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H} = \text{NaOH} + \text{Na}$  unter Wärmeentwicklung vor sich gehen. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung bestätigt: Natriumoxyd wird durch Wasserstoff leicht in Natriumhydroxyd und Natrium zersetzt.

In einer vorläufigen Notiz „über einige Derivate des linksdrehenden Terpens aus französischem Terpentinöl“ theilt Hr. Flawitzky mit, dass es ihm gelungen sei, aus käuflichem französischen, Terpentinöl ein Terpen von grösserem Drehvermögen ( $[\alpha]_D = -43.4^\circ$ ), als das Terpen von Riban ( $[\alpha]_D = -40.3^\circ$ ) abzuscheiden. Wird dieses Terpen oder seine Lösung in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, oder wasserfreiem Aether mit Salzsäure gesättigt, so entsteht die feste Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$ , während die weingeistige Lösung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}2\text{HCl}$  giebt. Zieht man aber in Betracht, dass starke Säuren, wie Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol Terpinhydrat, welches

mit Chlorwasserstoff bekanntlich  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  giebt, liefern und dass  $C_{10}H_{16}HCl$  unfähig ist, Salzsäure zu addiren, so lässt sich der Schluss ziehen, dass  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  beim Sättigen der weingeistigen Terpenlösung mit Salzsäure nicht direct, sondern vermittelt einer stufenweisen Hydratation, bei welcher Atomumlagerungen stattfinden, entsteht. Hr. Flawitzky macht diese Mittheilung in der Absicht, sich das Recht des weiteren Studiums der Entstehungsbedingungen des festen  $C_{10}H_{16}HCl$ , des  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  und des sogenannten flüssigen  $C_{10}H_{16}HCl$ , an dessen Existenz er zweifelt, zu wahren.

Die zweite Mittheilung des Hrn. Flawitzky, gleichfalls eine vorläufige, bespricht „die Zusammensetzung des Terpinols“. Seine Versuche haben ergeben, dass das sogenannte Terpinol, welches aus Terpinhydrat durch Wasserverlust entsteht, ein Gemenge von  $3C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}O$  ist. Dafür spricht die Analyse, welche 84.95 pCt. Kohlenstoff und 11.91 pCt. Wasserstoff ergab, und die Uebereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Dampfdichte (4.878) mit der gefundenen (4.944). Der Autor bemüht sich  $C_{10}H_{18}O$ , welches er nun mit dem Namen „Terpinol“ bezeichnet, zu isoliren oder Bedingungen, bei welchen diese Verbindung allein entstehen würde, aufzufinden.

Hr. Goldstein verliest eine Abhandlung „über eine Methode die Siedepunkte normaler Aethane zu berechnen“, welche eine Ergänzung der publicirten ist. Bei der Betrachtung der Formel

$$R = \frac{380}{n(n+1)} + 19,$$

welche die Siedepunktsdifferenzen zweier benachbarten, normalen Aethane vorstellt, ist leicht zu ersehen, dass ihr ein bequemer wörtlicher Ausdruck gegeben werden kann und dass R sehr regelmässig unter dem Einflusse von n, d. h. der Anzahl Kohlenatome, welche in dem Molekül der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe enthalten sind, sich ändert. Giebt man nämlich n verschiedene Bedeutung, so wird

$$R' \text{ zwischen } CH_4 \text{ und } C_2H_6 = \frac{380}{1 \cdot 2} + 19$$

$$R'' \text{ zwischen } C_2H_6 \text{ und } C_3H_8 = \frac{380}{2 \cdot 3} + 19$$

$$R^k \text{ zwischen } C_kH_{2k+2} \text{ und } C_{k+1}H_{2(k+1)+2} = \frac{380}{k(k+1)} + 19,$$

d. h. die Siedepunktsdifferenz zweier benachbarter Aethane ist gleich  $19 +$  einem Bruch, dessen Zähler eine constante Grösse ist, während der Nenner das Produkt der Zahlen der in den benachbarten Aethanen, deren Siedepunktsdifferenz gesucht wird, enthaltenen Kohlenatome repräsentirt. Da das Auffinden der Siedepunkte mittelst der Addition der einzelnen Differenzen unbequem erscheint, so hat Hr. Goldstein sich bemüht, eine allgemeine Formel aufzufinden.

Um die Siedetemperatur eines gewissen Gliedes  $K$  der in Rede stehenden, homologen Reihe aufzufinden, muss Folgendes in Betracht gezogen werden. Zwischen dem ersten und dem Gliede  $K$  sind  $K-1$  Glieder vorhanden. Addiren wir den Siedepunkt des ersten Gliedes zu den Siedepunktsdifferenzen zwischen dem ersten und zweiten, zweiten und dritten u. s. w. Gliede, so gelangen wir zu der gesuchten Siedetemperatur des Gliedes  $K$ . Die Zahl der Siedepunktsdifferenzen ist augenscheinlich  $= K-1$  und die Reihenfolge der einzelnen Differenzen die nachstehende:

$$\frac{380}{n(n+1)} + 19 + \frac{380}{(n+1)(n+2)} + 19 \dots + \frac{380}{(n+K-2)(n+K-1)} + 19.$$

Setzen wir statt 380 C ein und bezeichnen die gesuchte Temperatur mit  $x$  und den Siedepunkt des ersten Gliedes mit  $t$ , so wird

$$x = t + \frac{C}{n(n+1)} + \frac{C}{(n+1)(n+2)} + \frac{C}{(n+2)(n+3)} \\ \dots + \frac{C}{(n+K-2)(n+K-1)} + (n+K-2) 19,$$

oder

$$x = t + \frac{(K-1)C}{n(n+K-1)} + (n+K-2) 19.$$

Da aber  $n = 1$  ist, so wird diese letztere Formel zu

$$x = t + \frac{(K-1)C}{K} + (K-1) 19,$$

vermittelst der die Siedetemperatur eines jeden normalen Aethans leicht berechnet werden kann.

Alle diese Abhandlungen sind in der 4. Lieferung des Journals der russischen physico-chemischen Gesellschaft enthalten.

## 221. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Emil Meyer in Coepenick. Verfahren zur Darstellung von reinem Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd. (D. P. No. 5061, v. 19. Oct. 1878.) Aus einer Lösung von Potasche und Soda fällt in der Hitze bei einer Concentration von 1.6 Volumgewicht alle Soda aus. Die in der Hitze davon getrennte Lösung erstarrt beim Erkalten zu dem Hydrat  $K_2CO_3 + 2H_2O$ . Waren Chlorverbindungen zugegen, so ist die Potasche nicht ganz frei davon. Es ist zwar bekannt, dass aus dem Gemisch von Soda und Potasche das erstere Salz sich zunächst ausscheidet (Kuhlmann hat schon im Jahre 1862 so gearbeitet, er giebt das Volumgewicht zu 1.54 an), aber nach E. Meyer soll diese Abscheidung bisher nie vollständig gewesen sein.