

Wie man sieht, steht das soeben erwähnte Verhalten der α - und γ -Resorcylsäure mit der angeführten Constitution dieser Verbindungen im Einklang.

Zu der Carboxylgruppe stehen in der α -Resorcylsäure beide Phenolhydroxyle in der Metabeziehung und in der γ -Resorcylsäure beide in der Orthobeziehung; aus jeder dieser Säuren darf daher, selbst wenn man sie unter den verschiedensten Bedingungen methylirt, immer nur eine Monomethylresorcylsäure entstehen, aus keiner derselben können sich, wie aus der α -Resorcylsäure zwei verschiedene Monomethylderivate bilden.

Wir beabsichtigen die für beide Säuren aufgestellten Formeln auch nach dieser Richtung einer Prüfung zu unterwerfen.

Durch eine genaue Untersuchung der Methylresorcylsäuren und der Methylresorcyaldehyde hoffen wir eine Grundlage zuschaffen, von welcher aus Versuche zur Aufklärung der Constitution von in der Natur vorkommenden, zu den Resorcylsäuren in naher Beziehung stehenden Substanzen mit Erfolg in Angriff genommen werden können.

562. Georg Wagner. Die Chemie auf der VI. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in St. Petersburg vom 20. bis 29. December 1879 (1.—10. Januar 1880).

(Eingegangen am 6. December.)

Die sechste Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte war in jeder Hinsicht die zahlreichste und glänzendste von allen bisher gewesenenen, obwohl die ungünstig gewählte Jahreszeit viele vom Besuch abgehalten hat, so dass manches wissenschaftliche Institut bloss spärlich vertreten, oder, wie z. B. das chemische Laboratorium zu Kazan, ganz ohne Repräsentanten war. Die Versammlung zählte im Ganzen 1435 Mitglieder, während an den Sitzungen der chemischen Sektion allein sich 179 Gelehrten beider Geschlechts betheilt haben. Entsprechend der Mitgliederzahl war die Versammlung auch reich an

ziehung. Ihre Lösungen werden, wie die des Brenzcatechins, von welchem sie abstammt, durch Eisenchlorid deutlich grün gefärbt. Diese Reaction, welche nach den Untersuchungen des Einen von uns für alle den Protocatechusäurerest $C_6H_3(C-)(OH)(OH)$ enthaltende Körper charakteristisch ist, lässt sich nicht mit den in Lösungen der Salicylsäuren eintretenden blauen, blauvioletten, rothvioletten oder rothen Reactionen verwechseln; beide Körperclassen unterscheiden sich ferner dadurch von einander, dass die durch Eisenchlorid gefärbten Lösungen der Protocatechusäure und ihrer Derivate auf Zusatz verdünnter Alkalien zunächst eine blaue, blauviolette und zuletzt rothe Farbe annehmen, während die durch Eisenchlorid in Lösungen der Salicylsäure und ihrer Abkömmlinge hervorgerufenden Färbungen durch verdünnte Alkalien entweder vollständig zerstört oder doch in keinerlei charakteristischer Weise verändert werden.

Mittheilungen auf den verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft, so reich, dass zur Verlesung aller die Zeit nicht hinreichte und einige unvorgetragen geblieben. —

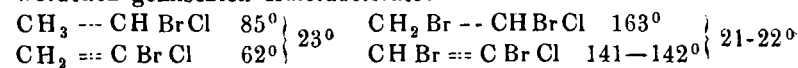
In den Sitzungen der chemischen Sektion und der während der Versammlung am $\frac{27. \text{December}}{8. \text{Januar}}$ 1879/1880 stattgehabten Sitzung der vereinigten physico-chemischen Gesellschaft sind folgende Mittheilungen gemacht worden:

Hr. G. Gustavson theilte über „die Substitution von Chlor durch Brom in den Chlorkohlenstoffen“ mit. Die Chlorkohlenstoffe CCl_4 , C_2Cl_4 und C_2Cl_6 gehen nach kurzem Erwärmen mit Aluminiumbromid leicht in die correspondirenden Bromverbindungen über. Zur Herstellung von Hexabromäthern ist es unnöthig, fertiges Aluminiumbromid anzuwenden, da man mit Aluminiumstücken auf eine Lösung von Tetrachloräthylen oder Hexachloräthan in Brom reagieren kann.

Hr. G. Gustavson machte eine Mittheilung über „die Theorie der Reaktionen, welche in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufen (diese Berichte XIII, 157).

Hr. A. Sobaneeff berichtete über Siedepunkte der Aethan- und Aethylenhaloidderivate. Aus einem Vergleiche der Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans und Aethylens, welche in der nahestehenden Tabelle zusammengestellt sind und zwar so, dass analog construirte Verbindungen, d. h. solche, von denen die eine aus der anderen durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen entstehen kann, nebeneinander zu stehen kommen, zieht der Autor den folgenden Schluss: Die Siedepunktdifferenzen der correspondirenden Haloidderivate des Aethans und Aethylens sind constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloids unabhängig von der Menge des letzteren. So differiren die Siedepunkte der Chlorverbindungen um ca. 30° , diejenigen der Bromderivate um 23° und diejenigen der Jodverbindungen um 16° .

Aus einem Vergleiche der Siedepunkte der bisher bekanntgewordenen gemischten Haloidderivate:



folgt Hr. Sobaneeff die Gesetzmässigkeit, dass die Siedepunktdifferenz gemischter Haloidderivate von der Natur des Haloids von dem grössten Atomgewicht abhängig ist, während die anderen Haloide dieselbe nicht beeinflussen.

„Treten aus einem Grenzhaloïdderivate, dessen Molekül aus drei Kohlenstoffatomen besteht, zwei Wasserstoffatome, welche an haloidfreie Kohlenstoffatome fixirt sind,

Chloridivate	Siedepunkte	Differenzen	Bromderivate	Siedepunkte	Differenzen	Jodderivate	Siedepunkte	Differenzen
$C_2 H_5 Cl$	12°	29—30°	$C_2 H_5 Br$	39°	23—24°	$C_2 H_5 J$	72°	16°
$C_2 H_3 Cl$	17—18°		$C_2 H_3 Br$	15—16°		$C_2 H_3 J$	56°	
$CH_3 Cl \dots CH_3 Cl$	85°	30°	$CH_3 Br \dots CH_3 Br$	130°	21—24°	—	—	—
$CHCl \dots CHCl$	55°		$CHBr \dots CHBr$	106—109°		—	—	—
$CH_3 \dots CHCl_2$	58°		$CH_3 \dots CHBr_2$	111—112°		—	—	—
$CH_2 \dots CCl_2$ 1)	32—33°	25—26°	$CH_2 \dots CBr_2$	88°	22—24°	—	—	—
$CH_3 Cl \dots CHCl_2$	115°	28°	$CH_3 Br \dots CHBr_2$	186°	23—24°	—	—	—
$CHCl \dots CCl_2$	87°		$CHBr \dots CBr_2$	162—163°		—	—	—
$CHCl_2 \dots CHCl_2$	147°	30°	—	—	—	—	—	—
$CCl_3 \dots CCl_3$	117°		—	—		—	—	—

Der Autor ist der Ansicht, der Siedepunkt des Dichloräthylens sei nicht vollkommen genau festgestellt und müsse in der Wirklichkeit um einige Grade tiefer liegen. Daher die Abweichung der Differenz in den Siedepunkten des Äthylendichlorids und Dichloräthylens von der in anderen Fällen sich kundgebenden.

aus, so erleidet die Siedetemperatur, nach Hrn. Sobaneeff, fast gar keine Aenderung; im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn die an mit Haloiden verbundenen Kohlenstoffatome fixirten Wasserstoffatome aus dem Molekül entfernt werden, wird der Siedepunkt erniedrigt, aber weniger als es bei den Haloidderivaten des Aethans der Fall ist. So sieden z. B. die Propylderivate bei derselben Temperatur, wie die Allylderivate, während die Siedepunkte der Isopropylderivate höher, als die der correspondirenden Propylenderivate liegen. Schliesslich spricht der Autor die Meinung aus, es müsse zwischen den Siedepunkten der gesättigten und ungesättigten Verbindungen überhaupt eine einfache Abhängigkeit, zu deren Aufsuchung er sich anschickt, statt haben.

Hr. M. Andreeff giebt die Beschreibung zweier automatischer Apparate zum Waschen der Niederschläge. Die Construction des ersten Apparats ist auf der Fig. 1 abgebildet. An dem Stative *A*

Fig. 1.

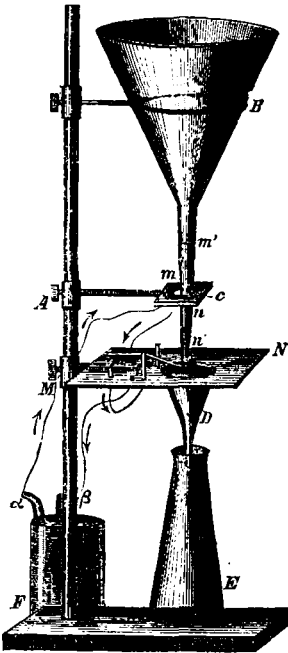
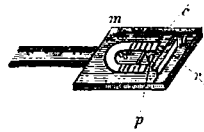


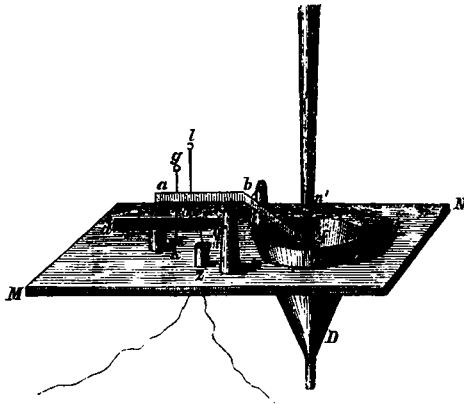
Fig. 2.



sind der Trichter *B*, Elektromagnet *C* und das hölzerne Brett *MN* angebracht. Das untere Ende des Trichters ist mit einer Kautschukröhre *m'n'*, welche zwischen dem Elektromagnet *C* und der eisernen Platte *r* (Fig. 2) mitten hindurch bis an den Trichter *D*, in welchem der Niederschlag sich befindet, geht. Das Element *F* steht mittelst

eines Drahts mit dem Elektromagnet *C*, von dem ein anderer Draht in das mit Quecksilber angefüllte Gefäss *O'* (Fig. 3) geht, in Verbindung. Der mit dem anderen Polende verbundene Draht taucht in das gleichfalls Quecksilber haltende Gefäss *Z*. Sobald der Trichter *B* mit Wasser angefüllt wird, fließt letzteres durch den Kautschukschlauch *m'n'* in den Trichter *D*. Mit dem Steigen des Wasserniveaus in dem Trichter *D* wird auch der Schwimmer *f* (Fig. 3), welcher aus einer Glaskugel angefertigt und an dem Kniehebel *abc* angebracht ist, emporgehoben. Das Emporsteigen des Schwimmers *f* zieht das Niedersinken des Hebelendes *a* nach sich. Bei *a* sind zwei an den unteren Enden hackenförmig gebogene Dräthe *gk* und *lo* befestigt. Indem sich die Hacken *k* und *o* senken, wird es sich in einem gewissen Momente treffen, dass *o* an den Hebel *de* anstösst und denselben niederbeugt. An dem Hebel *de* ist aber im Punkte *e* der Platindraht *mn* (Fig. 3) so angebracht, dass er beim Niederbeugen

Fig. 3.



des Hebelendes mit dem Quecksilber in den Gefässen *O'* und *Z* in Berührung tritt. Hierdurch wird der elektrische Strom geschlossen, und der dadurch in Thätigkeit gesetzte Elektromagnet *c* zieht die Eisenplatte *r* (Fig. 2) an sich und verschliesst die Kautschukröhre *m'n'*. Auf diese Weise wird das Zufließen des Wassers zu dem Trichter *D* unterbrochen und erst dann wieder in Gang gesetzt, nachdem der Hacken *K* das Hebelende *e* emporgehoben und dadurch den Strom unterbrochen hat. Dies wird aber nur nach dem Ausfluss des Wassers aus dem Trichter *D* erfolgen. Da der Abstand zwischen den Hacken *o* und *k* nach Belieben vergrößert werden kann, so ist hierdurch die Möglichkeit, die Pause zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zufließen beliebig abzukürzen oder zu verlängern, gegeben.

Der andere Apparat ist weniger complicirt. An dem Stative *A* (Fig. 5) ist der dreifach tubulirte Ballon *B* und das Brett *M N* befestigt. Der Hals des Ballons *a* wird mit einer Kautschukröhre *O P* in Verbindung gesetzt; das andere Ende des Kautschukschlauches ist mit einer Glasröhre *g k* (Fig. 4 und 5) versehen. Durch *C* wird in den

Fig. 4.

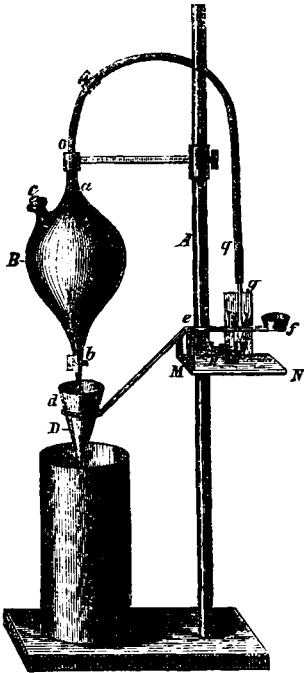
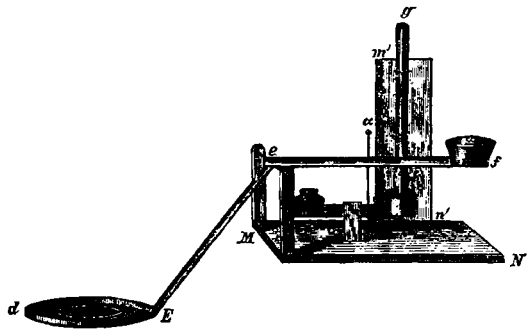


Fig. 5.



Ballon Wasser hinzugegossen und die Oeffnung alsdann durch einen Kork verschlossen. Das Brett *M N* trägt die Hebel *d e f* und *pr*. Die Glasröhre, welche an ihrem unteren Ende *k* erweitert ist, wird an dem Brette *m' n'* befestigt. Der Hebel *d e f* endigt mit einem Ringe *d E*, innerhalb dessen ein anderer Ring so auf Axen befestigt ist, dass er beim Emporheben und Niedersinken von *d E* in horizontaler Lage bleibt. Dieser innere Ring trägt den Trichter *D*. Das andere Ende des Hebels *d e f* ist mit einer Schale versehen. Letztere trägt ein dem Gewichte des Trichters und des in demselben enthaltenen Niederschlages gleiches Gegengewicht. An dem Hebelarme *e f* sind zwei Dräthe *α β* und *γ δ*, welche eine ähnliche Bestimmung wie die Dräthe *g k* und *l o* des ersten Apparats haben, angebracht. Unter

dem Hebelarme ef befindet sich der Hebel pr , welcher bei r ein mit Quecksilber versehenes Gefäss und bei p das Gegengewicht desselben trägt. Der Hebel pr befindet sich im labilen Gleichgewichtszustande, d. h. das Gefäss r kann nach dem Herabsinken die frühere Lage nicht ohne Mitwirkung des Hackens β einnehmen. Oeffnet man den Hahn E , so wird der Trichter D mit Wasser angefüllt. Hierdurch wird der Gleichgewichtszustand des Hebels $d e f$ gestört und er wird eine schiefe Lage einnehmen. Der Hebelarm ef wird emporgehoben und der Hacken des Drahts $\alpha \beta$ das Hebelende r gleichfalls in die Höhe ziehen, wodurch das freie Ende der Röhre $g k$ durch Quecksilber verschlossen wird. Sobald dies geschehen ist, wird der Luftzutritt zu dem in B befindlichen Wasser gehemmt und es kann nicht mehr aus dem Ballon fließen. Das Ausfließen wird erst dann von Neuem beginnen, wenn der Hacken γ den Hebel pr herabgedrückt hat und hierdurch das Röhrenende k geöffnet wird. Der Abstand zwischen den Hacken kann auch hier beliebig vergrößert oder verkleinert und dadurch derselbe Zweck wie bei dem zuerst beschriebenen Apparate erreicht werden. —

Hr. N. Menschutkin theilte über die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren mit. Diese Mittheilung ist bereits in den Berichten (XIII, 162) erschienen.

Hr. N. Kajander verlas eine Mittheilung über die Lösungsgeschwindigkeit des Magniums in verschiedenen Säuren. Aus den bei den Experimenten erhaltenen Daten berechnete der Autor die Mengen des in einer Sekunde in Säurelösungen, welche in einem L Wasser molekulare Mengen Säure enthielten, aufgelösten Magniums von 1 qdcm Oberfläche. Dieselben sind in der nachfolgenden Tabelle unter C zusammengestellt, während C' die Quantitäten ausdrückt, welche äquivalenten Mengen Säuren in einem L Wasser entsprechen.

Was den Einfluss der Concentration der Lösung auf die Geschwindigkeit anbetrifft, so hat Hr. Kajander, im Gegensatz zu Hrn. Boguski (diese Berichte IX, 1646), gefunden, letztere nehme schneller, als die Concentration zu. Die hierher gehörenden Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, wobei unter A die in einem Liter Wasser enthaltenen Säuremengen und unter B die auf den Gehalt von 1 g Säure in 1 L Wasser berechneten Gewichte des in einer Sekunde aufgelösten Baryums angeführt sind.

Ausserdem hat der Autor gefunden, dass die Lösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung ist und dass die Temperaturzunahme die Reaktion in dem Grade beschleunigt, als durch dieselbe die innere Reibung verringert wird. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Formeln der Säuren	Molekulargewichte	Beobachtungstemperatur	C	Basicität der Säuren	C'
HCl	36.5	17.6°	0.0141	1	0.0141
HBr	81	17.8°	0.0134	1	0.0134
HJ	128	17.0°	0.0136	1	0.0136
H.NO ₃	63	—	0.0110	1	0.0110
H ₂ SO ₄	98	15.0°	0.0275	2	0.0137
CH ₂ O ₂	46	16.2°	0.0062	1	0.0062
C ₂ H ₄ O ₂	60	16.5°	0.0055	1	0.0055
C ₃ H ₆ O ₃	90	17.0°	0.0058	1	0.0058
C ₃ H ₂ O ₄	90	16.7°	0.0147	2	0.0073
C ₄ H ₆ O ₄	118	17.5°	0.0107	2	0.0054
C ₄ H ₆ O ₅	134	17.5°	0.0107	2	0.0054
C ₄ H ₆ O ₆	150	18.0°	0.0104	2	0.0052
C ₆ H ₆ O ₆	174	17.6°	0.0203	3	0.0066
C ₆ H ₈ O ₇	192	17.0°	0.0091	3	0.0030

H Cl		H Br	
A.	B.	A.	B.
0.541 g	0.0000434 g	2.950 g	0.0000180 g
1.624 g	0.0000461 g	4.420 g	0.0000188 g
3.225 g	0.0000502 g	5.900 g	0.0000199 g
8.684 g	0.0000562 g	—	—
17.368 g	0.0000615 g	—	—
21.710 g	0.0000912 g	—	—

Eine von Hrn. Pawlewski vorgetragene und gleichfalls die Geschwindigkeit der Reaktionen behandelnde Mittheilung ist in den Berichten bereits erschienen (XIII, 334).

Die von Hrn. G. Gustavson gegebene vorläufige Notiz „über die Einwirkung der Alkoholbromide und des Perbromäthans auf Aluminiumbromid und Grenzkohlenwasserstoffs des niedriger siedenden Petroleumtheils“ ist ebenfalls in den Berichten (XIII, 158) veröffentlicht.

Hr. Gustavson theilt für Hrn. W. Winogradoff „über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyl“ mit (ver-

gleiche diese Berichte XII, 1486). Die in Rede stehende Reaktion verläuft gemäss der Gleichung: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 4\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} = 4\text{HCl} + 2\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ — bei einer Temperatur von 30—40°. Das feste Reaktionsprodukt ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CO} \cdot \text{AlCl}_3$) wird durch Wasser unter Kohlensäureentbindung und Abscheidung von Aceton zersetzt. Aus zwei Molekülen der festen Verbindung entsteht 1 Molekül Kohlensäure und 1 Molekül Aceton. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Der Autor hat die Absicht auch andere Säurechloranhydride in dieser Hinsicht zu studiren und die Einwirkung verschiedener Alkohole (statt des Wassers) auf $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ und analog zusammengesetzte Verbindungen kennen zu lernen. —

Hr. N. Hemilian giebt an, dass bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Lösungen des Fluorenalkoholchlorürs in überschüssigem Benzol oder Toluol Diphenylenphenylmethan, oder Diphenylentolylmethan sich bequem darstellen lassen. —

Derselbe Autor theilt über Darstellung und Eigenschaften des Diphenylparaxylylmethans und des Naphtyldiphenylmethans. Der erste Kohlenwasserstoff entsteht unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (P_2O_5 oder SO_4H_2) auf eine Lösung von Benzhydrol in Paraxylyl. Er stellt grosse, tafelfartige Krystalle, welche bei 91° schmelzen, vor. Ueber Naphtyldiphenylmethan hat Hr. Hemilian bereits selbst berichtet (diese Berichte XIII, 678). —

Hr. A. Kolli theilt für sich und für Hrn. Wachowitsch über Versuche die Saccharose synthetisch darzustellen, mit. Bei der Ausführung der synthetischen Versuche gingen die Autoren von der allgemein üblichen Ansicht betreffs der Constitution der Saccharose, nach welcher dieselbe ein gemischter Aether der Lävulose und Dextrose ist, aus. Da eine jede von diesen Glycosen fünf Hydroxyle enthält, so ist es einleuchtend, dass sie verschiedene gemischte Aether liefern müssen, je nachdem bei der Wasserabgabe die einen oder die anderen Hydroxyle theilhaftig werden. Diese verschiedenen Aether oder Saccharosen werden wohl hinsichtlich des Drehungsvermögens, der Löslichkeit und der Krystallisation sich von einander unterscheiden, aber ihnen allen wird wohl die Inversion gemein bleiben. Deshalb bedienten sich die Autoren der Inversion als eines Zeichens, welches ihnen auf das Gelingen der Synthese, d. h. auf die Gegenwart eines gemischten Aethers der Glycosen hinwies. Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Acetochlorhydrose der einen Glycose auf das Natriumglycosat oder auf eine weingeistige Lösung der anderen einwirken liess. Als Objekt des ersten Versuches diente die Acetochlorhydrose der rechten Glycose und das Natriumlävulosat. Die letztere Verbindung wird durch Ausfällen einer möglichst wasserfreien, alkoholischen Lösung der Lävulose mittelst Natriumäthylat als ein amorphes, an der Luft Feuchtigkeit anziehen-

des, in Weingeist unlösliches Pulver erhalten. Die rechte Acetochlorhydrose wurde in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit der äquivalenten Menge des Natriumlävulosats in einem Kolben unter fortwährendem Umrühren auf 80° erwärmt. Dabei verschwand das amorphe Pulver nach und nach und an seiner Stelle schied sich ein aus Kochsalz bestehender, krystallinischer Niederschlag aus. War das Natriumlävulosat vollständig verschwunden, so stellte man das Kochen ein, filtrirte die Flüssigkeit vom Kochsalze ab und verseifte den Essigsäureester der Saccharose mit Barytwasser. Zuletzt wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, durch Kohle entfärbt und in einem Polarisationsapparate untersucht. Der Aether aus der linken Acetochlorhydrose und aus Natriumdextrosat wurde in ganz derselben Weise, wie der vorhergehende, gewonnen. Die Einwirkung der rechten Acetochlorhydrose auf die alkoholische Lösung der Lävulose wurde in Gegenwart von Baryumcarbonat in zugeschmolzenem Kolben bei $60-70^{\circ}$ unter fortwährendem Umschwenken ausgeführt. Nach dem Erschöpfen der Reaction wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Barytwasser behandelt, eingedampft und entfärbt. Die Bestimmungen des Rotationsvermögens dieser verschiedenen Produkte lieferten folgende Zahlen:

I. Das Reaktionsprodukt der rechten Acetochlorhydrose und des Natriumlävulosats rotirte in dem Saccharimeter von Soleil-Dubosk:

- a) vor der Inversion — 8 nach links
- nach - - - — 5 - -
- b) dasselbe Produkt einer anderen Darstellung:
- vor der Inversion — 6.25 nach links
- nach - - - — 4.2 - -

II. Reaktionsprodukt der linken Acetochlorhydrose und Natriumdextrosats rotirte (wegen Mangel an Material war die Lösung schwach und die Zahlen deshalb klein):

- vor der Inversion — 0.8 nach links
- nach - - - — 0.2 - -

III. Das Reaktionsprodukt der rechten Acetochlorhydrose und der Lävulose rotirte:

- a) vor der Inversion \mp 2 nach rechts
- nach - - - — 1.5 - links.
- b) dasselbe Produkt einer anderen Darstellung:
- vor der Inversion — 3.4 nach links
- nach - - - — 5.1 - -

Die absolute Grösse dieser Zahlen ist von keiner Bedeutung, da wegen der Reaktionsbedingungen die Substanzen, welche in dem Polarisationsapparate untersucht wurden, unbedingt gewisse Mengen

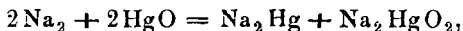
der freien Dextrose und Lävulose enthalten haben müssen. Die Aenderung des Rotationsvermögens nach der Inversion beweist aber, dass bei den erwähnten Reaktionen wirklich Aether der beiden Glycosen entstehen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. F. Beilstein theilt für sich und für Hrn. A. Kurbatow „über 4 Dinitronaphtalin“ (diese Ber. XIII, 353) mit.

Hr. A. Potilitzin hält einen Vortrag betreffs der „Einwirkung des Wasserstoffs auf Haloidverbindungen des Silbers und über das Princip des Maximums der Arbeit.“ Die Mengen des durch Wasserstoff aus den Haloidverbindungen verdrängten Silbers wird von der Atomgewichtsgrösse des Haloids, nicht aber von der Wärmemenge, welche bei der Reaktion entbunden sind, abhängig. Die Einwirkung des Silbers auf gasförmigen Chlorwasserstoff und desgleichen auch die umgekehrte Reaktion beginnt in der Wärme und verläuft bis zu einer gewissen Grenze, obwohl dabei Wärme frei wird. Wässrige Chlorwasserstoffsäure wird durch Silber unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zersetzt, ungeachtet der dabei statthabenden Wärmeabsorption. Alle diese Reaktionen stehen im Widerspruche mit den Voraussagungen, welche vom Standpunkt des Principes des Maximums der Arbeit gemacht werden können und finden in dem Princip der von den Atomgewichten, Massen und Temperaturen abhängigen Vertheilung eine Interpretation. —

Hr. N. Beketoff demonstirte die Zersetzung des Natriumoxyds durch Wasserstoff und die Verbindung des Natriumoxyds mit Kohlensäure. Was die erste Reaktion anbetrifft, so ist dieselbe schon früher beschrieben und erläutert worden (diese Ber. XII), 856). Die Interpretation der zweiten giebt der Autor in folgender Weise: Ist die Oxydationswärme des Natriums bekannt, so lässt sich die Verbindungswärme des wasserfreien Oxyds mit Kohlensäure leicht berechnen; denn die übrigen Data, nämlich die Sättigungswärme des Natriumhydroxyds mit der Kohlensäurelösung und die Lösungswärme der Kohlensäure und des Natriumcarbonats sind bekannt. Aus der letzten thermochemischen Tabelle Thomsens, bezüglich der Carbonate folgt, dass die Reaction $\text{Na}_2 + \text{CO}_3 = 175.62$ ist. Zieht man davon die Oxydationswärme $- 100.2$ ab, so wird für die Reaction $\text{Na}_2 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2 \text{CO}_3$ die Zahl $- 75.48$ erhalten. Selbstverständlich muss die Entbindung einer so grossen Wärmemenge in einer äusserst energischen Reaction zwischen diesen Verbindungen sich darthun. Dies findet auch wirklich statt, jedoch wirken diese Verbindungen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, wie dies auch von den anderen Anhydriden bekannt ist, auf einander nicht ein; erhitzt man hingegen das Natriumoxyd im Kohlensäurestrom auf circa 400° , so beginnt plötzlich eine energische Reaction und das Natriumoxyd erglüht.

Interessant ist das Verhalten des metallischen Natriums und seines Oxyds, wie Hr. Beketoff gefunden, gegenüber dem rothen Quecksilberoxyd. Erhitzt man ein Molekül Natrium mit einem Molekül Quecksilberoxyd, so findet keine erschöpfende Substitution statt, und die Reaktion lässt sich scheinbar durch die folgende Gleichung ausdrücken:

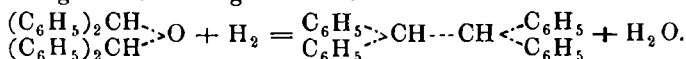


d. h. ein Theil des Natriums geht mit Quecksilberdämpfen fort und es bleibt eine beim Erhitzen äusserst beständige, durch Wasser aber leicht zersetzbare Mischung zweier Oxyde zurück. Auch diese Reaktion hofft Hr. Beketoff calorimetrisch zu erklären. Er hat aber die Einwirkungswärme des Wassers auf diese Verbindung, wodurch die Möglichkeit der Verbindungswärme dieser beiden Oxyde zu berechnen gegeben sein würde, noch nicht bestimmt. Auf diese Weise zeigen das Natrium und das Natriumoxyd ein anderes Verhalten, als man im Allgemeinen erwarten konnte; die thermochemischen Data interpretiren jedoch diese Reaktionen in ganz genügender Weise.

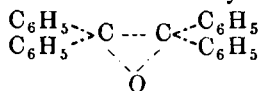
Hr. F. Beilstein berichtet über „Dinitroparatoluidin“ (diese Ber. XIII, 242)

Hr. Menshutkin spricht seine Ansicht hinsichtlich „der Struktur der Sorbinsäure und der Hydrosorbinsäure (diese Ber. XIII, 163) aus.

Hr. Sagumenny theilt über Entstehung von Tetraphenyläethan bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf eine essigsäure Lösung des Diphenylcarbinoläthers mit. Die Entstehungsweise dieses Kohlenwasserstoffs weist auf eine Symmetrie hin und lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Für die symmetrische Struktur der in Rede stehenden Verbindung spricht auch die Gewinnung derselben von Engler aus dem Sulfo-pinakon Benzophenons (diese Ber. XI, 927). Andererseits beanspruchen Zincke und Thörner (diese Ber. XI, 67) für das Tetraphenyläethan die unsymmetrische Formel, weil dasselbe aus β -Benzpinakolin, dessen Struktur sie durch die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdots \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ausdrücken, entsteht. Die angeführte Formel des β -Benzpinakalins ergibt sich aber, nach Zincke und Thörner, aus seinem Verhalten zu Natronkalk bei 300° , wobei dasselbe in Triphenylmethan und Benzoësäure gespalten wird. Hr. Sagumenny hält nun die Schlussfolgerungen der HH. Zincke und Thörner für unbegründet und drückt die Struktur des β -Benzpinakolins durch die symmetrische Formel



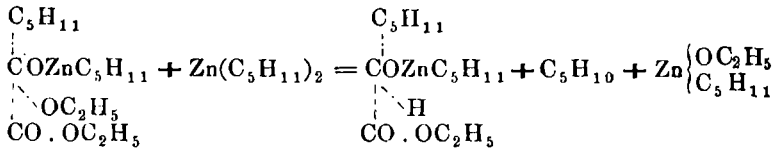
aus; denn sollte die in Rede stehende Verbindung nach der Formel $(C_6H_5)_3C - COC_6H_5$ construiert sein, so müsste sie nach Sagumenny Ketoderivate liefern, während in der Wirklichkeit dieselbe weder durch Zinn und Salzsäure, noch Zink und Salzsäure sich reduciren lässt. Die Reaktion des Natronkalks auf β -Benzpinakolin beweist, nach der Ansicht des Autors, durchaus nicht die Richtigkeit der von Zincke und Thörner vorgeschlagenen Formel. Dieselbe Spaltung, wie Natronkalk bei 300^0 hervorruft, erfolgt auch, wie Hr. Sagumenny gefunden hat, wenn man Benzpinakolin zu einer concentrirten, kochenden, weingeistigen Kalilösung hinzusetzt. Der Verlauf der Spaltung kann dadurch interpretirt werden, dass unter dem Einflusse von KHO von dem Molekül des symmetrischen Benzpinakolins C_7H_5O , welches mit dem Reste KO benzoesaures Kali giebt, abgespalten wird, während $(C_6H_5)_2C$ mit dem Wasserstoff des Kalihydrats und der freigewordenen Gruppe C_6H_5 Triphenylmethan liefert. Zum Schluss giebt der Autor an, dass bei Einwirkung von Zink auf eine essigsäure Benzophenonlösung eine glatte Reaktion stattfindet und Benzpinakon frei von Nebenprodukten entsteht. Die Untersuchung aller besprochenen Reaktionen wird fortgesetzt. —

Hr. J. Bogomolez bespricht die Einwirkung von Zinkmethyl auf verschiedene Chlorsubstitute des Acetylchlorürs. Bekanntlich hat Hr. Kaschirsky (diese Berichte XI, 987) dargethan, es entstünden aus den Bromanhydriden der α -Bromsäuren von höherem Molekulargewicht als Bromessigsäure unter dem Einflusse von Zinkmethyl tertiäre Alkohole, während Bromacetylbromür mit demselben Reagens (nach Winogradoff, diese Berichte X, 407) das sekundäre Amylalkoholmethylisopropylcarbinol liefert. Da die Entstehung des zuletzt genannten Alkohols auf eine Atomumlagerung während der Reaktion hinweist, so nahm Hr. Kaschirsky an, dass auch die von ihm studirten Reaktionen unter Atomumlagerungen vor sich gehen, hat aber seine Ansicht nicht genügend klar nachgewiesen. In Betracht dieser Sachlage hat Hr. Bogomolez das Studium der Einwirkung des Zinkmethyls auf die verschiedenen Chlorsubstitute des Acetylchlorürs unternommen. Die Reaktionen wurden durch Erwärmen eingeleitet und alsdann die reagirenden Verbindungen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen stehen gelassen. Auf ein Molekül Trichloracetylchlorürs (Siedep. $116-118^0$) wurden fünf, auf ein Molekül Dichloracetylchlorürs (Siedep. 108^0) — vier und auf je 1 Molekül Monochloracetylchlorürs (Siedep. $105-107^0$) drei Moleküle Zinkmethyl genommen. Nach mehr oder weniger langem Stehen beginnen in den Reaktionskolben sich Krystalle abzuscheiden und diese Abscheidung beginnt früher und geht bei Weitem schneller vor sich in dem mit Trichloracetylchlorür bewirkten Kolben, als in den beiden anderen. Nachdem die Menge der anschliessenden Krystalle augenscheinlich nicht

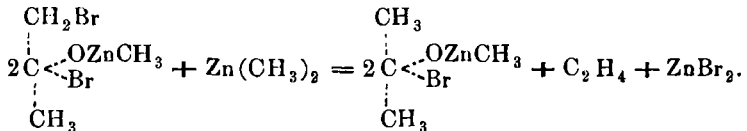
mehr zunimmt, werden die Kolbeninhalte mit Wasser zersetzt. Aus Monochloracetylchlorür wurde auf diese Weise, wie aus der entsprechenden Bromverbindung, Methylisopropylcarbinol erhalten, während die beiden anderen Chlorsubstitute des Acetylchlorürs tertiäre Alkohole geliefert haben: aus Dichloracetylchlorür wurde Dimethylisopropylcarbinol und aus dem dritten Chlorsubstitute Pentamethyläthol erhalten. Die Ausbeute der beiden tertiären Alkohole ist sehr verschieden: während vom Pentamethyläthol, circa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden, entsteht der genannte Hexylalkohol in einer Quantität von bloss 6 pCt. Neben den Alkoholen werden in beträchtlicher Menge in Wasser untersinkende, haloidhaltige Produkte, deren Natur nicht näher untersucht worden ist, erhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass bei Einwirkung von Zinkmethyl auf die erwähnten Chlorsubstitutionsderivate des Acetylchlorürs nicht nur der Sauerstoff angegriffen wird, sondern auch eine Substitution der Chloratome erfolgt. Da aber in diesen Verbindungen ausser dem Haloid der Chlorcarbonylgruppe noch andere Atome des metaleptischen Chlors enthalten sind, so steht zu erwarten, dass diese verschiedenen Chloratome gegenüber den zinkorganischen Verbindungen hinsichtlich der Reihenfolge und Schnelligkeit der Substitution verschiedenes Verhalten offenbaren werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die Natur der Haloide der Haloids Substitute der Säurechloranhydride auf den Charakter und Verlauf der Reaktionen Einfluss ausüben wird. Der Autor beabsichtigt, sich einem Studium der Entwicklung dieser Fragen zu widmen und auch die Produkte, welche durch unvollständige Vertretung der Haloide durch Alkoholradicale entstehen, näher kennen zu lernen. Die Untersuchung solcher Zwischenprodukte wird den Verlauf der besprochenen Reaktionen vollkommen entschleiern, jetzt aber kann man sich, die bisher bekannten Thatsachen in Betracht ziehend, den Gang der Einwirkung von Zinkmethyl auf die Chlorüre des Di- und Trichlorüracetyls in folgender Weise, ohne Atomumlagerung, vorstellen: Zuerst wird, wie es überhaupt bei den Chloranhydriden statt hat, der Sauerstoff angegriffen. Alsdann erfolgt eine gleichzeitige Substitution der in der Methylgruppe enthaltenen Chloratome und erst zu allerletzt wird das Haloid der Chlorcarbonylgruppe durch das Alkoholradical ersetzt. —

Unter den Nebenprodukten der Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromür hat Winogradoff das Auftreten von Aceton constatirt. Aus der Betrachtung analoger Reaktionen, d. h. solcher, bei denen die Einwirkung metallorganischer Verbindungen Produkte liefert, in welchen die Oxyalkoholgruppe ($-\text{O}-\text{R}'$) durch Wasserstoff vertreten erscheint (Frankland, Markownikoff, Ladenburg, Wanklyn, und Carius, E. und O. Fischer, Sell und Lippmann), ist der Autor zu dem Schlusse gelangt, dass der Mechanismus solcher Re-

aktionen gleichsam in einer Reduktion vermittelt des Wasserstoffs desjenigen Alkoholradicals, welches in der zinkorganischen Verbindung am Metalle fixirt ist, besteht. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, erscheint die von Frankland beobachtete Entstehung des Amylhydrooxalsäureesters in folgender Weise: nach erfolgter Anlageung des einen Moleküls Zinkamyls an den Oxalsäureäther findet die durch nachstehende Gleichung versinnlichte Reaktion statt:



Die entstandene metallorganische Verbindung liefert nun, durch Wasser zersetzt, den Amylhydrooxalsäureester $(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. In ähnlicher Weise lässt sich auch die von Winogradoff constatirte Acetonbildung interpretiren. Nachdem das Bromacetylbromür sich mit einem Molekül Zinkmethyls verbunden hat, wirkt das zweite Molekül der letzteren Verbindung in folgender Weise ein:



Die entstehende Verbindung, mit Wasser zusammengebracht, producirt Aceton. Aehnliche Interpretationen lassen sich, nach Bogomolez, auch in anderen Fällen vorbringen.

Hr. D. Konowaloff theilt über „Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol“ mit. Der Autor hat gefunden, dass bei der erwähnten Reaktion ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen entsteht. Dasselbe besteht bis zu $\frac{2}{3}$ aus Isobutylen und im Uebrigen aus Pseudobutylen $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3)$ nebst einer geringen Menge eines Grenzkohlenwasserstoffes, welcher dem Siedepunkte nach (circa -10°) als Trimethylmethan anzusehen ist. Von der Entstehung von Pseudobutylen hat sich der Autor in folgender Weise überzeugt. Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol entstehende Gas wurde in den flüssigen Zustand übergeführt und mit Schwefelsäure (1 Gewichtstheil $\text{SO}_4\text{H}_2 + 1$ Gewichtstheil H_2O) in Röhren eingeschmolzen. Der beim Schütteln von Schwefelsäure nicht aufgenommene Rest gab, mit Brom behandelt, ein bei $157-158^\circ$ constant siedendes Bromür, und mit concentrirter Schwefelsäure (2 Gewichtstheile $\text{SO}_4\text{H}_2 + 1$ Gewichtstheil H_2O) Methyläthylcarbinol (Siedepunkt 99°). Zur Darstellung des Butylens erwies sich als trefflich folgendes Ver-

fahren: man erhitzt 200 g Isobutylalkohol mit 200 g Schwefelsäure, 50 g Wasser¹⁾ und ungefähr 10 g Talk. Ohne Talk geht die Gasentwicklung nicht gleichmässig vor sich, die Flüssigkeit bräunt sich und verkohlt schnell und man erhält um das Dreifache weniger Butylen. Beim Befolgen dieser Vorschrift werden circa 30 L (ungefähr 50 pCt. der theoretischen Ausbeute) Gas erhalten. Die Entstehung von Pseudobutylen kann nicht auf Kosten einer im Isobutylalkohol anwesenden Beimischung gesetzt werden, denn der Hrn. Konowaloff zur Disposition gestandene Alkohol siedete constant bei 107—108° und das aus ihm bereitete Jodür lieferte mit weingeistiger Kalilauge mehr als 90 pCt. Isobutylen. —

Hr. D. Konowaloff verliert eine Abhandlung unter dem Titel „Einwirkung der Salpetersäure auf Isodibutylen“. Der Zweck dieser Untersuchung war die Absicht, sich zu überzeugen, ob bei der erwähnten Reaktion wirkliche Nitroverbindungen, welche fähig wären, bei der Reduktion Amine zu liefern, entstehen können. Das Experiment wurde in folgender Weise ausgeführt: man erhitzte 40 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.28) in mit Rückflusskühler versehenem Kolben auf einem Wasserbade mit 15 g Isodibutylen. Sofort nach dem Beginnen der Reaktion, d. h. sobald die Flüssigkeit in heftiges Sieden gerieth, wurde das Erhitzen eingestellt und die Einwirkung verlief nun ohne äussere Wärmezufuhr, von schwacher Stickoxydentwicklung begleitet, bis zum Ende. Das Reaktionsprodukt war specifisch schwerer als Wasser, hatte eine hellgrüne Farbe, färbte eine wässrige Natronlauge orangeroth und hatte einen scharfen Geruch. Da Versuche, die Verbindung in reinem Zustande zu isoliren, fehlgeschlagen waren, so wurde dieselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die vom Zinn und zurückgebliebenen Oel getrennte wässrige Lösung enthielt eine organische Base, welche, nach der Abscheidung aus der wässrigen Salzlösung vermittelt festen Kaliumhydroxyds, als ein schwer in Wasser lösliches, aber stark alkalisch reagirendes Oel gewonnen wurde. Die Base löst sich unter Temperaturerhöhung in Säuren auf und absorbt aus der Luft Kohlensäure, in Folge dessen kleine Krystalle des Carbonats entstehen. Die Salze sind zum Krystallisiren wenig geneigt und unbeständig: beim Verdampfen der wässrigen Lösungen färben diese sich braun und werden nach und nach reicher an Ammoniak. Auch die Base selbst ist wenig beständig, hat keinen constanten Siedepunkt und die zuletzt übergehenden gelblichen Fractionen geben mit Säuren rosa, roth und violett gefärbte Lösungen. Das aus ihr bereitete Chlorplatinat hatte jedoch, wie die Analyse dargethan, die der Formel $2 \cdot (C_8H_{15}NH_2 \cdot HCl) + PtCl_4$ entsprechende

¹⁾ Wird mehr Wasser genommen, so erhält man bessere Ausbeute, aber die Reaction verläuft langsamer.

Zusammensetzung. — Salpetersäure oben erwähnter Concentration liefert bis 30 pCt. des Amins hinsichtlich des angewandten Isodibutylens. Stärkere Säure giebt selbst in der Kälte beträchtlich geringere Ausbeute der Base und verläuft ausserdem, wie folgendes Experiment lehrt, noch in einer anderen Richtung. Setzt man zu einer abgekühlten essigsäuren Isodibutylendlösung tropfenweise Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 hinzu, so trübt sich die Lösung sofort und es scheidet sich beim Stehen eine farblose durchsichtige Oelschicht aus, wobei die Lösung nur schwach gefärbt erscheint und keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Oel ist stickstofffrei, siedet constant bei 238—240°, ist wenig in Weingeist und noch weniger in Essigsäure löslich und allem Anscheine nach Tetraisobutylen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Triisobutylen und Trimethyläthylen, welche gleichfalls organische Basen liefert, ist im Gange.

Hr. E. Wroblewsky giebt an, dass festes Nitroxylol bei der Oxydation Nitroisoptalsäure liefert und dass das bei der Reduktion desselben entstehende Xylidin beim Nitriren zwei Nitroxylidine giebt. Das eine Nitroxylidin kann in Nitroxylol $C_6H_2(CH_3)H(CH_3)NO_2$, das andere in $C_6H_3(CH_3)NO_2 \cdot CH_3$ umgewandelt werden. Das benachbarte Nitroxylol giebt bei der Reduction benachbartes Xylidin, welches mit den Säuren gut krystallisirbare Salze bildet.

Hr. O. Fleckel theilt über „Gewinnung von Potasche aus Schafsschweiss“ mit. Das Wasser, welches nach dem Waschen der Schafswolle erhalten wird, enthält eine fettige Substanz, welche hauptsächlich aus den Verbindungen Kalis mit fetten Säuren besteht. Beim Eindampfen dieser Lösung bleibt eine schwarze, zähe, harzartige Masse zurück. Aus der Wolle russischer Schafe wurden 20.33 pCt. dieses condensirten Schweisses gewonnen, bei dessen Verbrennung man eine geschmolzene, aus Kohle und Potasche bestehende Masse erhält. Durch Auflösen, Filtriren (oder durch direktes Ausfällen) und darauf folgendes Eindampfen wird reine Potasche gewonnen. Die Ausbeute des letzteren hinsichtlich des Schweisses ist 43.34 pCt. und hinsichtlich der Wolle — 8.81 pCt. Der Gehalt der Potasche an Kaliumcarbonat ist gleich 85 pCt. Hr. Fleckel ist gegenwärtig in der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Schafsschweisses begriffen.

Hr. N. Flawitzky verliest eine vorläufige Mittheilung über „ein für Gase und Dämpfe allgemeines Gesetz der Wärmecapacitätsänderung mit der Temperatur“. Von dem Grundsatz der kynetischen Gastheorie, dass die Wärmecapacität bei constantem Volum aus der Wärme, welche die fortschreitende Molekularbewegung beschleunigt und welche, als bekannte Funktion der Ausdehnungswärme, mit der Temperatur fast gar nicht wechseln muss, und aus der Wärme der rotirenden oder Atombewegung zusammengesetzt ist, ausgehend giebt der Autor die folgende Formel als Ausdruck

des Gesetzes der Aenderungen der Wärme der rotirenden Molekularbewegung eines Gases oder Dampfes mit der Temperatur:

$$Pr_1 = 0.92 n \frac{\alpha''}{\alpha'} (1 + \alpha' t),$$

$$\text{oder } Pr_1 = 0.92 n \alpha'' T,$$

wo P — Moleculargewicht; 0.92 — die Wärme, welche die rotirende Bewegung der Gewichtseinheit oder eines Atoms Wasserstoff beschleunigt; α'' -Ausdehnungscoefficient des Gases oder Dampfes bei constantem Volum; α' -Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs; T — absolute Temperatur für den Wasserstoff vom absoluten Null abgerechnet und um 272.4° unter dem gewöhulichen Null liegend, da $\alpha^1 = 0.003667$.

Folglich ist bei der Temperatur $T_1 = \frac{1}{\alpha''}$ die Wärme der rotirenden Bewegung eines Gases oder Dampfes = 0.92 . n. Dies ist der wahre Ausdruck für das Gesetz A. Naumann's, nach welchem die Wärme der rotirenden Bewegung der Anzahl der Atome im Molekül proportional ist. Hieraus ist für die Wärmecapacität unter constantem Druck die folgende Formel leicht abzuleiten:

$$PCp = 1.992 \cdot \frac{\alpha^1}{\alpha} + 2.988 \frac{\alpha^1}{\alpha} + \alpha u 0.92 T \frac{\alpha^1}{\alpha} \dots (a).$$

Wo Cp Wärmecapacität unter constantem Druck; α^1 Ausdehnungscoefficient eines Gases oder Dampfes unter constantem Drucke; α -Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs = 0.003661 bedeuten.

Setzt man statt — 1.992 — e ein; statt — 2.988 — m und statt 0.92 — r*), so werden aus der Grundformel (a) folgende drei abgeleitet:

$$1. Pc = \left[e + m + r \cdot n \frac{\alpha''}{\alpha'} (1 + \alpha^1 \frac{t_1 + t_2}{2}) \right] \frac{\alpha^1}{\alpha}$$

$$2. \frac{Cp}{Cr} = K = 1 + \frac{e}{m + r \cdot n \alpha'' F}$$

$$3. \frac{Crt}{Cr_0} = 1 + \alpha' t - \frac{m \alpha' t}{m + r n \frac{\alpha''}{\alpha'}}$$

Diese drei Formeln machen es möglich, die Richtigkeit der Grundformel (a) durch experimentelle Data, welche auf verschiedenen Wegen gewonnen werden können, zu controliren.

So dient die Formel 1 zur Bestimmung der mittleren Wärmecapacität (c) eines Gases oder Dampfes innerhalb der Temperaturen t_1 und t_2 ,

*) e — ist auf die äussere Arbeit gehende Wärme, beim Erwärmen auf 1° zweier Gewichtstheile oder eines Moleküls Wasserstoff ist $m = \frac{2}{3} e$, so dass $e + m + 2r = 6.82$ — d. h. der Wärmecapacität eines Wasserstoffmoleküls unter constantem Druck ist.

was sich aus den direkten Bestimmungen Regnault's und Widemann's ergibt. Die Formel 2 macht es möglich, die Beziehung der Wärmecapacität unter konstantem Drucke (C_p) zu der Wärmecapacität bei constantem Volum (C_v) bei verschiedenen Temperaturen aufzufinden. Die hierzu erforderlichen experimentellen Data sind in den Bestimmungen Wüllners enthalten. Die Formel 3 gestattet den Vergleich der Beziehungen unter den Wärmecapacitäten bei constantem Volum, welche aus Winkelmann's Daten für Wärmeleitung der Gase und Dämpfe berechnet werden können, mit denjenigen, welche die Formel 3 giebt.

Die ausgeführte Controlle hat dargethan, dass bei Gasen und Dämpfen, deren Ausdehnungscoefficienten bekannt sind, die experimentellen Daten mit den berechneten übereinstimmen und dass umgekehrt, vermittelt der experimentellen Daten, welche die Wärmecapacitäten der Gase und Dämpfe betreffen, mit Hülfe der Formeln 1 und 3 die Ausdehnungscoefficienten derjenigen Dämpfe, für welche sie noch nicht bestimmt sind, sich bestimmen lassen. Dabei wurde gefunden, dass die Ausdehnungscoefficienten mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts zunehmen und dass unter den geringen Drucken, unter welchen Winkelmann die Coefficienten der Wärmeleitung bestimmt hat, die Ausdehnungscoefficienten der Gase und Dämpfe bei constantem Volum gleich sind den Ausdehnungscoefficienten unter constantem und zwar gewöhnlichem Drucke. —

Hr. Tschirikoff bespricht die Methoden, den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser in Steinkohlen zu ermitteln. Der Autor hat sich viel mit den Analysen der Steinkohlen beschäftigt und als die bequemste Bestimmungsmethode des Kohlen- und Wasserstoffs das Verbrennen in einer offenen Röhre mit Kupferoxyd erkannt. Um der Diffusion der unvollständigen Verbrennungsprodukte nach hinten vorzubeugen, rathet er hinter das Schiffchen, welches die Steinkohle enthält, einen aus Platinnetz angefertigten und mit Platinstücken angefüllten, cylindrischen Pfropfen zu setzen, da beim Durchgleiten durch diesen glühenden Pfropfen im Sauerstoffstrome die unvollständigen Verbrennungsprodukte sich vollkommen zersetzen. Damit die Verbrennungsröhre während der Verbrennung nicht gekrümmt werde, hat Hr. Tschirikoff als zweckmässig gefunden an den entgegengesetzten Rohrenden Gewichte von 100 bis 200 g aufzuhängen. Beim Befolgen dieser Massregel können in ein und derselben Röhre bis 34 Verbrennungen vorgenommen werden, während ohne die angehängten Gewichte die Röhre schon nach 16—18 Manipulationen untauglich wird. Zum Auffangen der Schwefel- und Stickoxyde bedient sich der Autor des auf 180° erhitzten Bleihydroxyds, statt des Oxyds. Um den Wassergehalt zu ermitteln

trocknet Hr. Tschirikoff die Steinkohlen in einem Exsiccator über Schwefelsäure. —

Hr. E. Schöne berichtet über die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat und über die sogenannten ozonometrischen Beobachtungen (Berichte XIII, 1503). Bei diesem Anlasse wies Hr. Potilitzin darauf hin, dass die Untauglichkeit Schönbeins Reaktivpapiere für ozonometrische Bestimmungen schon daraus hervorgeht, dass, wie seine Versuche ergeben haben, dieselben durch Kohlensäure entfärbt werden, während reine Luft beim Durchleiten durch Jodstärkelösung dieselbe nicht entfärbt. —

Hr. A. Wischnegradsky theilt seine die Reduktion von Chinolin und Aethylpyridin betreffende Untersuchung mit. Die in der letzten Zeit ausgeführten Arbeiten haben dargethan, dass viele in der Natur vorkommenden Alkaloide die Copulirung zweier verschiedenen Gruppierungen — der Chinolin- und Pyridingruppierung — aufweisen.

Nimmt man für letztere die Körner'sche Formel als bewiesen an, so erscheint es bei der Auffassung des Pyridins als Benzol und Chinolins als Naphtalin, in welchen die Gruppe CH durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, als sehr wahrscheinlich, dass solche Gruppierungen durch Wasserstoffaddition, welche auf Kosten der Sprengung der doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff stattfindet, in secundäre Basen umgewandelt und hierdurch wie secundäre Amine die Fähigkeit mit anderen Gruppen sich zu verbinden erlangen werden. Die in Rede stehende Untersuchung des Hrn. Wischnegradsky hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt.

Zur Reduktion diente reines, bei 233° siedendes Chinolin. Die besten Resultate werden beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erzielt; die Ausbeute beträgt 85 pCt. der theoretischen. Das Reduktionsprodukt ist flüchtig, siedet constant um 11° höher als Chinolin, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit der sekundären Gruppe NH, wie dies weitere Verwandlungen beweisen, bedingt wird. Der Zusammensetzung nach ist das Reduktionsprodukt Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. Dasselbe liefert mit Aethyljodür eine krystallinische Verbindung, welche durch Alkalien unter Abscheidung eines bei 255° siedenden Oels — des äthylirten Tetrahydrochinolins ($C_9H_{10}N(C_2H_5)$) — zersetzt wird. Der letztere Körper addirt noch ein Molekül Aethyljodür und geht dabei in eine Verbindung des Ammoniumtypus über, welche durch Alkalien nicht zersetzbar ist und mit wässrigem Silberoxyd das stark alkalisch reagirende Hydrat $C_9H_{10}N(C_2H_5)OH$ giebt. Tetrahydrochinolin liefert ebenso leicht Substitutionsderivate mit Benzoylchlorür, Essigsäureanhydrid u. s. f. Das Acetylderivat ist flüchtig und siedet bei 295° , während die Benzoylverbindung aus Alkohol in

grossen, farblosen Platten anschießt. Oxydirende Substanzen, wie AuCl_3 und Fe_2Cl_6 werden durch Tetrahydrochinolin reducirt. Chromsäurelösung regenerirt Chinolin.

Von den Basen der Pyridinreihe hat Hr. Wischnegradsky Aethylpyridin, welches eins der wesentlichsten Spaltungsprodukte Cinchonins ist, untersucht. Als Reduktionsmittel dienten Natrium und Weingeist. Das Reduktionsprodukt hat einen eigenthümlichen, scharfen Geruch und ist schwer von Aethylpyridin zu trennen, weshalb es nach fraktionirter Destillation mit Aethyljodür behandelt und die entstandene krystallinische Verbindung durch Alkali zersetzt und abdestillirt wurde. Im Destillate wurde eine flüchtige, bei 175° siedende Base, welche sich als äthylirtes Hexahydroäthylpyridin, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_2\text{H}_5$, erwiesen hat, gewonnen. Die letzere Base verbindet sich mit einem zweiten Molekül Aethyljodür und giebt dabei eine dem Ammoniumtypus angehörige Verbindung, welche wohl mit feuchtem Silberoxyd, nicht aber mit Alkalien reagirt. Auf diese Weise ist bewiesen, dass Chinolin und Aethylpyridin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch andere diesen beiden Reihen angehörige Alkaloide durch Wasserstoffaddition sekundäre Basen zu liefern fähig sind. In Folge dessen erscheinen als ziemlich wahrscheinlich die folgenden Betrachtungen:

1. Die Vereinigung der beiden oben oben erwähnten Gruppierungen zu complicirten Verbindungen, als welche die meisten Alkaloide erscheinen, wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Umstand bedingt, dass beide Gruppierungen in den letzteren in hydrogenisirtem Zustande enthalten sind.

2. Das Nichtauftreten unter den Spaltungsprodukten vieler Alkaloide der Hydrochinolin- und Hydropyridinbasen hat seinen Grund in ihrer Unbeständigkeit gegenüber den selbst schwachen Oxydationsmitteln.

3. Die Addition von 4 Atomen Wasserstoff zu Chinolin wird durch die Sprengung zweier doppelten Bindungen in dem Pyridintheile dieser Base bedingt, da Aethylpyridin drei Molekül Wasserstoff addirt.

Hr. A. Poehl berichtet über Pilocarpin. Zur Gewinnung des reinen Alkaloids empfiehlt der Autor folgendes Verfahren: Die Blätter von *Pilocarpus officinalis* werden mit einprocentiger Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit Bleiacetat versetzt und aus dem Filtrate Pilocarpin durch Phosphormolybdänsäure ausgefällt. Das Phosphormolybdat wird mit schwacher Salzsäure gewaschen und durch Baryum bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zersetzt. Die Analyse der Base bestätigte die von Kinszell gegebene Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$, desgleichen auch die Chlorbestimmung in dem Dichlorid und die Platinbestimmung in dem Chlorplatinate. Bei der trocknen Destillation mit Aetznatron wird eine Verbindung erhalten, welcher die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Coniins eigen

sind. Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften des Pilocarpindi-hydrochlorids von dem specifischen Drehungsvermögen (α)_D für den Strahl D bei 20° ergab, dass das specifische Drehungsvermögen von dem Gehalte optisch inaktiver Substanz abhängig ist.

Hr. Kostitscheff theilt über Verbindungen der Phosphorsäure mit, als welche sie im Boden enthalten ist. Zuwider der herrschenden Meinung, Phosphorsäure sei im Boden als Eisen- und Aluminiumphosphat enthalten und nach welcher alle anderen Phosphorverbindungen, unter den im Boden obwaltenden Bedingungen, sich in die beiden genannten Salze umwandeln sollen, ist Hr. Kostitscheff in seinen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen gelangt: Vor Allem hat er beobachtet, dass die Phosphate des Eisen- und Aluminiumoxyds in Gegenwart von Wasser Calciumcarbonat unter Kohlensäureentbindung zersetzen. Diese Erscheinung wird, nach der Meinung des Autors, dadurch bedingt, dass im Anfange Wasser die Phosphate des Eisens und Aluminiums unter Phosphorsäureabscheidung zersetzt. Letztere wirkt nun auf Calciumcarbonat ein und die hierbei freiwerdende Kohlensäure löst einen Theil des Carbonats auf. Das entstandene Calciumbicarbonat wirkt nun gleichfalls zersetzend auf Eisen- und Aluminiumphosphat ein und es wird immer mehr und mehr Kohlensäure frei. Eine solche Zersetzung geht sogar in Gemischen, welche einen grossen Ueberschuss an Eisenoxyd im Verhältniss zu Calciumcarbonat enthalten, vor sich. Dauert der Versuch lange und ist überschüssiges Calciumcarbonat zugegen, so wird die gesammte Phosphorsäure an Calcium gebunden. Durch diese Versuchsergebnisse erklärt der Autor die gleichartige Wirkung auf Pflanzen genannter Phosphate, da im Boden aus allen dreien ein und dasselbe Phosphorsalz entsteht, oder, wenn das in der Erde befindliche Calciumcarbonat zur vollständigen Zersetzung des Eisen- und Aluminiumphosphats nicht hinreicht, bei gleich grossen Mengen der genannten Verbindungen, bei gleichartiger Zusammensetzung des Bodens, producirt werden.

Hr. A. Butlerow verliest eine Abhandlung des Hrn. Danilewsky über „Eiweissstoffe“.

Hr. A. Butlerow hält einen Vortrag über „Polyverbindungen in der anorganischen Chemie“. Von dem Princip der Vorstellung von der Atomansammlung im Molekül, in Folge der Anwesenheit und Wirkung polyvalenter Atome, ausgehend, zeigt Hr. Butlerow, wie sich die meisten sogenannten Molekularverbindungen als wirkliche chemische Verbindungen auffassen und ihre Zusammensetzung durch rationelle Formel ausdrücken lassen. Dasselbe gilt auch für die sogenannten unbestimmten Verbindungen, deren Existenz mit der atomistischen Theorie nicht in Einklang zu bringen ist.

Hr. N. Menschutkin verliest eine Abhandlung des Herrn F. Flawitzky „über einige Eigenschaften der Terpene“ (Diese Berichte XII, 2354).

Hr. A. Borodin berichtet für Hrn. P. Golubeff „über Dinitroderivate des Desoxybenzoïns“. Dem Autor ist es gelungen zwei isomere Dinitrodesoxybenzoïne darzustellen. Das eine Isomere entsteht aus Desoxybenzoïn unter dem Einflusse rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5), krystallisirt in kleinen Nadeln, welche in 12 Theilen siedenden und 565 Theilen kalten Alkohols (95 pCt.) löslich sind, und schmilzt bei 114—116°. Bei der Oxydation mit essigsaurer Chromsäurelösung liefert die in Rede stehende Verbindung Nitrobenzoësäure, Nitrodracylsäure und ein neues isomeres Dinitrobenzyl (Schm. 205—206°), welches von denjenigen von Hrn. N. Zinin erhaltenen und Hrn. Sogumenny studirten verschieden ist. Das andere Dinitrodesoxybenzoïn wird durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf die Rückstände der Darstellung des, vom Autor schon beschriebenen, Nitrodesoxybenzoïns dargestellt. Es stellt grosse, schwach gelblich gefärbte Nadeln vor, welche bei 125—126° schmelzen und in 24 Theilen siedenden und 780 kalten Alkohols (95 pCt.) löslich sind. —

Hr. W. Dianin hat, wie Hr. Borodin mittheilt, gefunden, dass beim Zusammenbringen der Lösungen von Phenol und Chlorkalk sofort eine Reaction beginnt und Phenol hauptsächlich in Trichlorphenol übergeführt wird, während Dichlorphenol und Monochlorphenol nur in sehr geringer Menge (die letztere Verbindung vielleicht garnicht) entstehen. Diese Chlorderivate des Phenols werden dabei als Calciumverbindungen erhalten, aus welchen sie durch Säure ausgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden können. Trichlorphenol hemmt die Gährung viel stärker als Phenol und deshalb wirkt das Gemisch von Phenol mit Chlorkalk beim Verbinden faulender Wunden weit besser, als die Lösungen einer jeden von diesen beiden Substanzen für sich allein.

Hr. N. Tawildaroff giebt an, dass beim Chloriren Aethylidenchlorids in Gegenwart von Aluminiumchlorid ausschliesslich Trichloräthan (Siedp. 114°) und beim Bromiren von Aethylbromid in Gegenwart von Aluminiumbromür, welches nur beim Erwärmen stattfindet, ausschliesslich Aethylenbromür (Siedep. 130°) entsteht. Auf diese Weise wirkt also das Haloid, unter den angegebenen Bedingungen, in beiden Fällen auf die haloidfreie Methylgruppe ein.

Hr. Ossipoff macht eine vorläufige Mittheilung, deren wesentlicher Inhalt in Folgendes zusammengefasst werden kann: Um die Beziehungen der Brombernsteinsäuren und Brommaleïnsäuren zu den Fumar- und Maleïnsäuren festzustellen, haben sich Kekulé, Perkin und Petri der Reduktion mittelst Natriumamalgam bedient. Da

einige haloïdsubstituirte Säuren sehr leicht Bromwasserstoff abgeben, andererseits aber die Versuche von Kekulé, Tollens und Anderen dargethan haben, dass in sauren Lösungen Wasserstoff nicht fixirt wird, so hat der Autor Versuche, die haloïdsubstituirten Säuren durch Wasserstoff in sauren Medien zu reduciren, unternommen. Auf diesem Wege wurde aus Bibrombernsteinsäure Fumarsäure gewonnen. Die Isolirung der Reaktionsprodukte bei den Experimenten mit Bibrombernsteinsäureester, Chormaleïnsäure und dem Ester derselben, wie auch mit Dibrommaleïnsäure ist schwieriger und deshalb sind noch keine bestimmten Resultate erhalten worden. Der Autor macht diese Mittheilung, um sich das Recht des eingehenden Studiums der Reduktion in saurem Medium und der Chormaleïnsäure, wie ihres Aethers zu wahren.

Hr. A. Eltekoff berichtet über die Hauptresultate seiner Untersuchung betreffs der Atomumlagerungen. Unter Anderem hat er nachgewiesen, dass beim Erhitzen Isobutyljodürs mit Bleioxyd ausser Isobutylen noch das symmetrische Dimethyläthylen (Pseudobutylen) entsteht, welcher Umstand die Beobachtung des Hrn. Korowaloff bestätigt. Die Hauptschlussfolgerung, zu welcher der Autor gelangt ist, kann in folgender Weise formulirt werden: die Isomerisation eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs geht nicht ausschliesslich nach der Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie dies allgemein angenommen wird, sondern auch nach der Richtung der grösseren Symmetrirung des unter den obwaltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethylens.

Hr. N. Beketoff verliest eine Abhandlung „über die dynamische Seite der chemischen Reaktionen.“

Hr. Dr. Mendelejeff hält einen Vortrag „über die Widerstandsleistung der Flüssigkeiten.“

Hr. Gustavson theilt für Hrn. Beletzky „über Zersetzung des Phosphorits durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze.“ Von den früheren, diesen Gegenstand berührenden Untersuchungen verdienen eine besondere Aufmerksamkeit die Experimente Eichhorn's betreffs der Zersetzung unlöslicher Phosphate durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze. Mit den Phosphoriten hat Eichhorn nur wenige Versuche ausgeführt, weshalb der Zersetzung des Phosphorits die vorzüglichste Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Untersuchungsmethode war in ihren Hauptzügen derjenigen Eichhorn's ähnlich mit der Ausnahme, dass die in Lösung übergegangene Phosphorsäure stets mittelst molybdänsauren Ammoniaks bestimmt wurde. Die aus den Experimenten gezogenen Folgerungen unterscheiden sich in mancher Hinsicht von denjenigen Eichhorn's. Als Mittel aus vielen Versuchen wurde gefunden: 1) 10 g Torf (7.8 pCt. organischer Substanz) haben 2 g Phosphorit (15.4 pCt. P_2O_5) in

Gegenwart von 100 g Wasser in fünf Tagen so weit zersetzt, dass 0.0408 P_2O_5 , d. h. 13.2 pCt. der gesammten Phosphorsäure in Lösung übergangen. 2) Die Gegenwart von $NaCl$, Na_2SO_4 , KCl , K_2SO_4 , $CaSO_4$, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ hat unter sonst gleichen Bedingungen auf die Zersetzung des Phosphorit keinen bemerkbaren Einfluss ausgeübt, während 3) bei der Anwesenheit von Ammoniumcarbonat (1.5 g) mehr Phosphorit zersetzt wurde — es waren nämlich 0.0436 g Phosphorsäure in Lösungen übergegangen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. N. Beketoff giebt einige Betrachtungen über die Möglichkeit der gegenseitigen Bindung vermitteltst univalenter Elemente.

Hr. C. O. Cech berichtet „über einige Hopfensorten des südlichen Europas.“ Der im südlichen Stirien, Croatien, Slavonien, in Serbien und Bosnien wildwachsende Hopfen enthält 5—6 pCt. Tannin, also weit mehr, als der gewöhnliche Hopfen, weshalb derselbe als treffliches Mittel zur Reinigung der Bierwürze dienen kann. Ausserdem haben in grossen Dimensionen ausgeführte Bierbrauereiversuche dargethan, dass dieser wildwachsende Hopfen, mit dem bayrischen, badenschen und böhmischen vermischt, beim Bierbrauen anwendbar sei. Er kann selbst bis zu einem gewissen Grade den gewöhnlichen Hopfen vertreten, da er ein Drittel der in in dem letzteren enthaltenen Menge Lupulins und ätherischen Oels enthält.

Hr. Menschutkin verliert für Hr. E. Klimenko eine Abhandlung unter dem Titel „zur Geschichte der Milchsäuren“, in welcher der Autor zu denselben Schlüssen hinsichtlich der Isomerie unter den genannten Säuren, wie Erlenmeyer (Liebig's Ann. 191, 261) gelangt.

Hr. W. Markownikoff theilt für Hr. A. Tscherbakoff „über die Entstehung eines secundären Alkohols unter Bedingungen, welche bisher nur tertiäre Alkohole geliefert haben. Lässt man auf normales Zinkpropyl normales Chlorbutyryl unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und bei 100^0 einwirken, so entsteht eine amorphe Masse, welche, durch Wasser zersetzt, hauptsächlich Dipropylcarbinol liefert. Die Richtung der Reaction zwischen dem Säurechloranhydrid und Zinkalkyl ist von der gewöhnlichen bloss in der letzten Phase verschieden, da bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches, sofort nach dem Hinzusetzen des Chloranhydrids zu Zinkpropyl, Dipropylketou erhalten wird. Es steht zu erwarten, dass Zinkalkyle von höherem Molekulargewicht als Zinkpropyl anders reagiren werden, als dies auf Grund Butlerow's und Anderer Arbeiten vorausgesetzt werden konnte. Zur Lösung dieser Frage sind schon Versuche im Gange.

Hr. W. Markownikoff berichtet für Hr. N. Kablukoff „über ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe“ (diese Ber. XIII, 1842).

Hr. B. Pawlewsky machte eine vorläufige Mittheilung über eine aus *Viscum album*, mittelst des Kochens der Pflanze mit Wasser und Salpetersäure gewonnene Säure. Letztere krystallisirt in langen, monoklinen Krystallen, schmilzt bei 101—103°, ist schwer in Wasser und gar nicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Calcium, Baryum, Blei und Silber bildet sie charakteristische Salze. Das Silbersalz verpufft. Die einfachste Formel der Säure ist $(\text{CH}_3\text{O}_3)_x \text{OH}$; das Molekulargewicht ist noch nicht festgestellt.

St. Petersburg, $\frac{20. \text{November}}{1. \text{December}}$ 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Versuche über die Abhängigkeit des flüssigen Aggregatzustandes vom Druck. Th. Carnelley hat vor der englischen chemischen Gesellschaft Versuche ausgeführt, welche die Abhängigkeit des Schmelzens von der Druckgrösse zu zeigen bestimmt waren. Ueber dieselbe findet sich in den *Chem. News* 42, 313 folgender Bericht, aus welchem die Anordnung des Apparates und die aus den bisherigen Veröffentlichungen nicht klar ersichtliche Thatsache zu entnehmen ist, dass nicht nur die Umgebung des Eises, sondern dieses selbst eine über dem Schmelzpunkt, in einigen Experimenten sogar über dem Siedepunkt des Wassers liegende Temperatur besessen hat, ohne zu schmelzen. Der Bericht lautet:

„Der Apparat besteht aus einem $\frac{3}{4}$ Zoll weiten, 5—6 Fuss langen, vertikalen Glasrohr, welches an seinem Oberende mit einer starken, horizontal liegenden, von einer Kältemischung umgebenen Glasflasche verbunden ist. Dieser Apparat wurde umgekehrt, mit Quecksilber gefüllt, das untere Ende des Rohrs mit dem Daumen geschlossen und unter die Oberfläche einer etwa 10 Zoll tiefen Quecksilberschicht gebracht. Nach Wegnahme des Daumens sank das Quecksilber zur Barometerhöhe, wodurch ein Vacuum entstand, welches, soweit die Flasche es umschloss, von Kältemischung umgeben war. Nun wurde