

aktiver Sauerstoff auftritt, spricht keineswegs gegen die Möglichkeit der Existenz vom aktiven Sauerstoff, wie Remsen glaubt; denn es sind ja andere Zersetzungen des Ozons schon bekannt, bei welchen gleichfalls nur inaktiver Sauerstoff gebildet wird, z. B. die Zersetzung des Ozons durch Wasserstoffsperoxyd, durch Barytwasser¹⁾, durch metallisches Eisen²⁾.

Berlin, August 1883.

400. Wilhelm Koenigs und Georg Koerner: Ueber Oxycinchoninsäure und Oxychinolinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Jahren erhielt der Eine von uns durch Schmelzen von Cinchoninsäure $C_9H_6N \cdot CO_2H$ mit Kali eine Oxycinchoninsäure³⁾ $C_9H_5(OH)N \cdot CO_2H$; dieselbe lieferte bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechende gechlorte Säure $C_9H_5ClN \cdot CO_2H$ und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor das amorphe Hydrochinolin $(C_9H_9N)_2$. Auf Grund der letzteren Beobachtung wurde die Vermuthung⁴⁾ geäußert, dass die Oxycinchoninsäure das Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern im Pyridinrest enthalte. Wir sind jetzt in der Lage die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigen und dieselbe dahin präcisiren zu können, dass die erwähnte Oxysäure eine Carbonsäure des Carbostyrils ist.

Die Oxycinchoninsäure gewinnt man am Besten durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit fünf Theilen Kali und wenig Wasser; die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewandten Cinchoninsäure. Die Angabe Weidel's⁵⁾, dass der Schmelzpunkt dieser Oxysäure bei 279—280° liegt, fanden wir nicht bestätigt; die reine Säure schmilzt erst über 310°. Bei Oxydation mit Chamäleon-Lösung verbrennt die Oxycinchoninsäure zu Oxalsäure und Ammoniak unter denselben Bedingungen, unter welchen die Cinchoninsäure Pyridintricarbonsäure liefert.

Wir haben uns lange vergeblich bemüht, das unserer Säure zu Grunde liegende Oxychinolin zu erhalten. Beim Destilliren mit Basen (Kalk, Barythydrat u. s. w.) findet — wie schon früher mitgetheilt

¹⁾ Remsen und Southworth, Ebend. 8, 1415; Berthelot, Ebend. 10, 233.

²⁾ Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 251.

³⁾ Diese Berichte XII, 97.

⁴⁾ Ibidem und Koenig's Studien über die Alkaloide S. 105.

⁵⁾ Weidel, Wiener Monatshefte 1880, S. 867 Anm.

wurde — Verkohlung statt; verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst bei 300° kaum ein.

Es ist uns schliesslich gelungen durch Erhitzen des früher beschriebenen Silbersalzes ¹⁾ $C_9H_5(OH)N \cdot CO_2Ag$ die gewünschte Zersetzung zu bewerkstelligen. Das Salz wurde im Verbrennungsrohr im Kohlensäure-Strom erhitzt; es schmilzt dabei zusammen und unter schwacher Verkohlung geht neben Chinolin ein festes Sublimat über. Dasselbe wurde durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser gereinigt. Es wurden so farblose schöne Nadeln erhalten, welche in Schmelzpunkt (197—198°) und sonstigen Eigenschaften mit dem Carbostyryl übereinstimmten. Aus 5 g Oxycinchoninsäure wurden etwa 2 g Carbostyryl gewonnen.

Denselben Körper hatten wir inzwischen auf einem Umwege aus der Oxycinchoninsäure dargestellt. Gelegentlich einiger Versuche aus der früher beschriebenen Chlorcinchoninsäure Kohlensäure abzuspalten wurde beobachtet, dass dieselbe, mit Wasser auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, Oxycinchoninsäure regenerirt unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure. Diese leichte Vertretbarkeit des Chlors erinnerte an das analoge Verhalten des dem Carbostyryl entsprechenden Chlorchinolins, welches von Friedländer und Ostermaier ²⁾ eingehend studirt worden ist. Es gelingt auch in unserem Falle mit Leichtigkeit das Chlor gegen Aethoxyl auszutauschen.

Zur Gewinnung der



kochten wir die gechlorte Säure mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. Nach Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, in welcher sich die Aethoxylcinchoninsäure sehr leicht löst, während die Chlorcinchoninsäure darin kaum löslich ist. Die filtrirte saure Lösung wird dann mit Soda nahezu neutralisirt und mit essigsaurem Natrium versetzt.

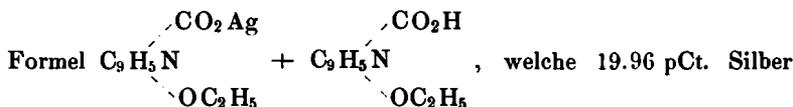
¹⁾ Anm. Die Destillation der Silbersalze lässt sich vielleicht noch in vielen Fällen mit Vortheil anwenden, wenn es darauf ankommt Kohlensäure abzuspalten. Sie wird voraussichtlich namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure (oder ihrer Kalksalze) mit Basen (Kalk u. s. w.) den Vorzug verdienen, wenn ausser der Carboxyl-Gruppe noch stark saure Hydroxyle vorhanden sind z. B. bei aromatischen Oxysäuren. Einen ungefähren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Leichtigkeit der Zersetzung wird man meistens schon gelegentlich der Silberbestimmung (durch Glühen) gewinnen.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

Die ausfallende Aethoxycinchoninsäure wird schliesslich durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt; sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen haarförmigen Nadeln, welche bei 145—146° schmelzen. Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

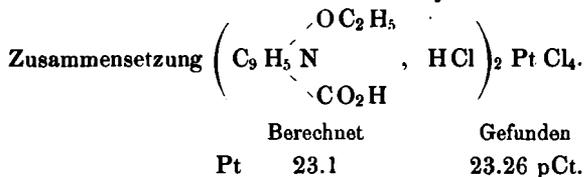
					-O C ₂ H ₅
		Gefunden		Berechnet für	C ₉ H ₅ N
					-C O ₂ H
C	66.5			66.36 pCt.	
H	5.3			5.07 »	

Die Aethoxycinchoninsäure ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Sie giebt mit Bleiacetat einen schwer löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine gelatinöse Fällung, welche beim Kochen dichter wird und aus sehr viel heissem Wasser krystallisirt. Beim Glühen des umkrystallisirten und bei 105° getrockneten Salzes wurden 20.20 pCt. Silber erhalten; es scheint demnach ein saures Salz zu sein von der



verlangt; ein saures Silbersalz von ähnlicher Zusammensetzung haben Hoogewerff und van Dorp¹⁾ bei der Chinolinsäure beobachtet.

Die Aethoxycinchoninsäure löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren. Die verdünnte salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Salz aus von der



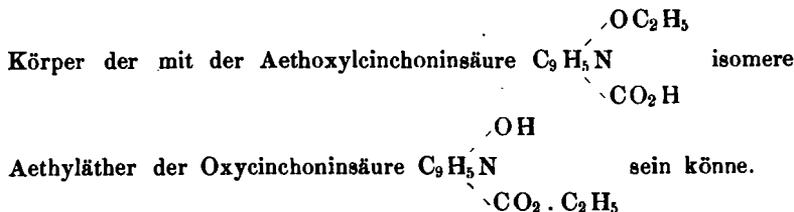
Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Aethoxycinchoninsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Sie schmilzt bei 146° vollkommen klar und erstarrt bei weiterem Erhitzen gegen 170° zu einer Krystallmasse, die dann erst wieder gegen 239—240° schmilzt. Es findet hierbei weder Abspaltung von Wasser noch von Kohlensäure statt; überhaupt erleidet die Substanz dabei keine Gewichts-Aenderung. Die auf 240° erhitzte Aethoxycinchoninsäure wurde nach dem Erkalten gepulvert, mit kalter Sodalösung geschüttelt und der gut ausgewaschene Rückstand mit kochendem wässerigen Alkohol aufgenommen.

¹⁾ Rocneil des travaux chimiques des Pays-Bas t. I, p. 121.

Beim Erkalten krystallisirten schöne Nadeln, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die ursprüngliche Säure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$
C	66.53	66.36 pCt.
H	4.93	5.07 »

Sie unterscheiden sich von der Aethoxycinchoninsäure durch den Schmelzpunkt, der bei 206—207° liegt, und ferner durch ihre chemischen Eigenschaften. Sie lösen sich nicht mehr in verdünnten Säuren und auch nicht mehr in Sodalösung, dagegen wohl noch in Natronlauge. Dieses Verhalten führte uns zu der Vermuthung, dass der vorliegende



Wir stellten daher diesen Aether dar, indem wir oxycinchoninsaures Silber mit Jodäthyl am Rückflusskühler kochten und nach Verdampfen des überschüssigen Jodäthyls den Rückstand mit Sprit auskochten. Wir erhielten so in der That nadelförmige Krystalle, welche in Aussehn, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung zeigten mit der durch Ueberschmelzen von Aethoxycinchoninsäure erhaltenen Substanz. Beim Erhitzen dieser Säure über ihren Schmelzpunkt tauschen also das Aethyl und der Wasserstoff der Carboxyl-Gruppe ihre Plätze. Der so entstehende Aethyläther lässt sich schon durch längeres Kochen mit Sodalösung verseifen.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Aethoxycinchoninsäure ist wahrscheinlich der Grund, dass die Säure beim Erhitzen mit Kalk nicht glatt Kohlensäure abspaltet. Ebenso wenig gelingt diese Zersetzung beim Erhitzen des gut krystallisirten leicht löslichen Kalksalzes mit Kalk- oder Baryhydrat, Natronkalk u. s. w. Mit Leichtigkeit geht dagegen auch hier die Abspaltung von Kohlensäure vor sich, wenn man das saure Silbersalz im Kohlensäure-Strom im Verbrennungsrohr erhitzt. Das Salz schmilzt, entwickelt bei weiterem Erhitzen Kohlensäure, und es destillirt unter geringer Verkohlung ein helles Oel über vom charakteristischen Geruche des Aethylcarbostyrls; gleichzeitig verdichten sich in dem kälteren Theile des Rohrs und in der Vorlage prächtige Nadeln. Dieselben bleiben bei Behandlung des Destillationsproduktes mit verdünnten Mineralsäuren ungelöst zurück, während das Oel (Aethylcarbostyrl) in Lösung geht.

Die saure Lösung wurde filtrirt und nach Zusatz von überschüssiger Soda mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat gab an Aether ein

Oel ab, welches gegen 260° siedet (Sdp. des Aethylcarbostyrils 256°). Aus demselben wurde auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure ein gut krystallisirendes Platinsalz erhalten, welches sich als krystallwasserfrei erwies und beim Glühen 25.9 pCt. Platin hinterliess statt der für die Formel $\left(\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{N}, \text{HCl} \end{array} \right)_2 \text{Pt Cl}_4$ berechneten 25.8 pCt.

Zur weiteren Identificirung mit dem Aethylcarbostyril wurde das durch Destillation obigen Silbersalzes erhaltene, in Säuren lösliche Oel mit mässig verdünnter Salzsäure 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und es schieden sich reichlich Krystalle aus. Dieselben wurden durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällern mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Die so erhaltenen langen farblosen Nadeln schmolzen bei 198° vollkommen gleichzeitig mit einem Präparat von Carbostyril, welches Hr. Dr. Friedländer uns gütigst zur Verfügung stellte. Auch in den übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung ergab sich völlige Uebereinstimmung mit Carbostyril.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$
C	74.37	74.48 pCt.
H	5.14	4.83 »

Der feste Körper, welcher beim Behandeln des Destillationsproduktes des sauren äthoxycinchoninsäuren Silbers mit verdünnten Mineralsäuren ungelöst zurückbleibt, wurde aus heissem wässerigen Alkohol umkrystallisirt. Derselbe schmolz bei 86° und gab, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse Zahlen, welche annähernd mit den für die

Formel eines Diäthyläthers der Oxycinchoninsäure $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ berechneten Zahlen übereinstimmen.

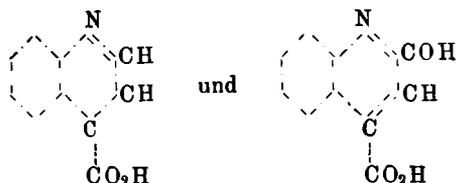
	Gefunden	Berechnet
C	68.3	68.57 pCt.
H	6.4	6.12 »

Denselben Körper erhielten wir, indem wir die Lösung der Äthoxycinchoninsäure in Ammoniak mit Silbernitrat versetzten, den dicken flockigen Niederschlag des neutralen Silbersalzes nach vorherigem Auswaschen und Trocknen mit Jodäthyl am Rückflusskühler kochten und den Rückstand mit heissem Sprit extrahirten. Es krystallisirten schöne Nadeln aus, welche nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten identisch waren mit dem soeben beschriebenen festen Destillationsprodukt des sauren äthoxycinchoninsäuren Silbers. Aus

4 g dieses Salzes erhielten wir nahezu gleiche Theile, je 0.7—0.8 g Carbostryl und Diäthyloxycinchoninsäure.

Nach den obigen Versuchen darf man die durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali entstehende Säure als eine Carbonsäure des Carbostryls ansprechen. Die Cinchonin- und Aethoxycinchoninsäure besitzen den zugleich sauren und basischen Charakter der Amidosäuren, während die Oxy- und Chlorcinchoninsäure ähnlich dem Carbostryl und dem entsprechenden Chlorchinolin nur mehr schwach basische Eigenschaften zeigen.

Die Constitution der Cinchonin- und Oxycinchoninsäure lässt sich nun durch die Formeln



veranschaulichen, wie sich aus folgenden Betrachtungen ergibt.

Die Cinchoninsäure liefert bei Oxydation¹⁾ mit Kaliumpermanganat Pyridintricarbonsäure, enthält also das Carboxyl im Pyridinkern. Riedel²⁾ hat kürzlich gezeigt, dass die Säure, welche durch Oxydation des β -Aethylbenzochinolins entsteht, und welche nachweislich die Carboxyl-Gruppe im Pyridinkern in der β -Stellung zum Stickstoff enthält, verschieden ist von der Cinchoninsäure. In letzterer Säure kann sich demnach das Carboxyl nur noch in der α - oder γ -Stellung zum Stickstoff befinden.

Da nun beim Schmelzen der Cinchoninsäure mit Kali eine Carbonsäure des Carbostryls entsteht, welches das Hydroxyl in der α -Stellung zum Stickstoff enthält, so bleibt für das Carboxyl nur die γ -Stellung in der Oxycinchoninsäure und der Cinchoninsäure übrig, vorausgesetzt, dass keine Verschiebung des Carboxyls beim Schmelzen mit Kali stattfindet.

Das Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin liefern beim Kochen mit Chamaeleonlösung dieselbe Pyridintricarbonsäure, welche auch durch weitere Oxydation aus der Cinchoninsäure entsteht. Man muss also annehmen, dass in all' diesen Basen ein Pyridinrest oder vielmehr ein Methoxychinolin-, resp. Chinolinrest vermittelt des in der γ -Stellung zum Stickstoff befindlichen Kohlenstoff-Atoms mit einem Kohlenstoff-Atom des übrigen Atomcomplexes verknüpft ist. Das Cincho-Lepidin lässt sich durch Oxydation einerseits in Cinchoninsäure³⁾,

¹⁾ Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 291.

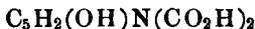
²⁾ Riedel, diese Berichte XVI, 1609.

³⁾ Weidel, Wiener Monatshefte 1882, S. 79.

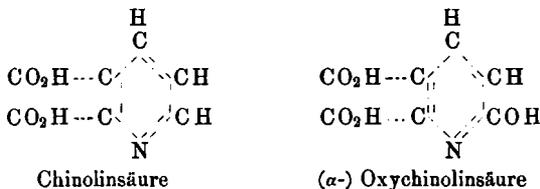
andererseits in eine Picolindicarbonsäure ¹⁾ überführen. Das Lepidin und das daraus darstellbare Picolin, sowie die zugehörige Picolinmonocarbonsäure müssen also das Methyl, resp. Carboxyl ebenfalls in der γ -Stellung zum Stickstoff enthalten.

Die Einführung eines Hydroxyls in den Pyridinkern durch Schmelzen mit Kali scheint sich in vielen Fällen durchführen zu lassen. So nimmt das Apocinchen ²⁾ unter diesen Bedingungen ein Atom Sauerstoff auf und büsst dabei seine basischen Eigenschaften ein in ähnlicher Weise wie die Cinchoninsäure beim Uebergang in die Oxycinchoninsäure. Es tritt also wahrscheinlich auch in diesem Falle der Sauerstoff in den Pyridinkern an das in der α -Stellung zum Stickstoff befindliche Kohlenstoff-Atom.

Es ist uns ferner gelungen in derselben Weise auch in einer Carbonsäure des Pyridins, der Chinolinsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$, welche durch Oxydation des Chinolins entsteht, ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl zu ersetzen. Die so entstehende Oxychinolinsäure



dürfte zur Chinolinsäure in derselben Beziehung stehen wie das Carbotyryl zum Chinolin.



Zur Gewinnung der Oxychinolinsäure wurde Chinolinsäure, für deren Darstellung wir Herrn Stud. R. Geigy zu Dank verpflichtet sind, mit fünf Theilen Kali und wenig Wasser geschmolzen. Die Masse schäumt unter lebhafter Wasserstoff-Entwickelung auf, nimmt indessen keine ähnlich charakteristische Färbung an wie die Cinchoninsäure; es ist daher schwer der Punkt zu erkennen, bei welchem das Schmelzen zu unterbrechen ist. Es entwickelt sich schliesslich ziemlich viel Ammoniak und beim Ansäuern des Produkts nimmt man deutlich Geruch nach Blausäure wahr. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzten Schmelze dunkel gefärbte Krystalle ab. Dieselben wurden mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Thierkohle gekocht; beim Erkalten schiessen kleine derbe farblose Krystalle der Oxychinolinsäure an.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte XIII, 912 und XVI, 103. — Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1639 und Recueil 1883, p. 1.

²⁾ Koenigs, diese Berichte XIV, 1858.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Oxychinolinsäure führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_5$
C	45.93	45.90 pCt.
H	3.04	2.73 »
N	7.61	7.65 »
O	—	43.72 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Die Säure färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 254° schwarz ohne zu schmelzen. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem, nur schwer in absolutem Alkohol und in Aether. Eine wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet; Eisenvitriollösung, welche mit Chinolinsäure eine gelbe Färbung giebt, ändert die Farbe der Oxysäure nicht.

Die Oxychinolinsäure ist eine starke Säure, sofern sie die Salze von Metallen mit starken Mineralsäuren zu zerlegen vermag unter Bildung saurer Salze. In einer wässrigen Lösung der Säure erzeugt Bleinitrat einen voluminösen schwer löslichen Niederschlag, der beim Erhitzen dicht-krySTALLINISCH wird; essigsäures Kupfer giebt erst beim Erwärmen eine schwer lösliche blassgrüne Fällung. Auf Zusatz von Silbernitrat scheiden sich aus der wässrigen Lösung der Säure schwer lösliche, lange Nadeln aus von der Zusammensetzung des sauren Salzes

$$\begin{array}{l}
 \diagup CO_2H \\
 C_5H_2(OH)N \\
 \diagdown CO_2Ag
 \end{array}$$
 Das bei 105—110° getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 37.1 pCt. Ag (berechnet 37.24 pCt.).

Charakteristisch ist ausser dem Silbersalz namentlich das saure Baryumsalz, welches auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung der Säure ausfällt, und welches aus heissem Wasser in schönen federartig gruppirten Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 120—130° einmal 12.22 pCt. Wasser, ein anderes Mal 12.23 pCt.

$$\begin{array}{l}
 \diagup OH \\
 (berechnet\ für\ C_5H_2N \\
 \diagdown CO_2H \\
 \quad \quad \quad \diagdown CO_2ba
 \end{array}$$
 + 2aq sind 12.56 pCt. Wasser). In

dem bei 120—130° getrocknetem Salz wurden 26.96 pCt. Baryum gefunden statt der berechneten 27.34 pCt.

Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Calcium- und Baryumacetat gallertartige Niederschläge, welche sich beim Er-

wärmen vorübergehend lösen und dann beim weiteren Erhitzen krystallinisch-körnig ausfallen.

Nach ihrem ganzen Verhalten scheint unsere Oxychinolinsäure völlig verschieden zu sein von der Ammonchelidonsäure, die von O. Lietzenmayer¹⁾ dargestellt wurde, und die nach den interessanten Beobachtungen von Lieben und Haitinger²⁾ ebenfalls eine Oxypyridindicarbonsäure zu sein scheint.

Aus der kleinen Menge unserer Säure, die noch zur Verfügung stand, haben wir versucht das zu Grunde liegende Oxypyridin zu gewinnen; wir behalten uns vor die folgenden vorläufigen Angaben hierüber später zu ergänzen.

Für die beabsichtigte Zersetzung erwies sich auch hier wieder das saure Silbersalz am geeignetsten. Dasselbe wurde in einem kleinen Fraktionirkölbehen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt, indem es sich dunkel färbt und Gas entwickelt, und bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches allmählich zu prächtigen gelblichen Krystallen erstarrt. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und in Aether, schwer dagegen in Ligroïn. Sie wurden mit Benzol und Thierkohle gekocht und die filtrirte eingeengte Lösung mit Ligroïn versetzt. Zunächst entstand eine Trübung, dann schieden sich harzige Tropfen ab, welche beim Reiben mit dem Glasstabe zu schönen weissen Nadeln erstarrten. Dieselben schmolzen bei 106°; bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches nach einiger Zeit, rascher beim Kratzen mit dem Glasstab, zu schönen Krystallen erstarrt. Die Verbrennung, für welche nur mehr sehr wenig Substanz zu Gebote stand, stimmt annähernd, indessen noch nicht hinreichend scharf auf die Zusammensetzung eines Oxypyridins C_5H_5NO .

Das Studium der oben beschriebenen Oxychinolinsäure und ihrer Derivate bleibt vorbehalten.

401. W. W. J. Nicol: Zur Theorie der Salzlösungen.

(Eingegangen am 14. August.)

Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird gewöhnlich durch die Hypothese erklärt, dass das Salz sich mit einem Theile des Wassers verbindet, wodurch ein mehr oder weniger beständiges Hydrat gebildet wird, welches sich durch die Flüssigkeit verbreitet und eine gleichartige

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Erlangen 1878.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1259.