

216. G. Brügelmann: Schluss-Bemerkungen über Krystallisation und physikalische Bindung¹⁾.

(Eingegangen am 24. April.)

1. Nach meiner jetzigen Auffassung ist es sachlich, einer chemischen Verbindung nur diejenigen Krystallformen, als ihr eigenthümliche, zuzuerkennen, welche sie im reinen, nicht aber im gemischt-krystallisirten Zustande annehmen kann.

Damit fallen die früher von mir berührten Fragen nach der Möglichkeit der Existenz von Verbindungen in allen Krystallsystemen, insbesondere auch die Auffassung des Krystallwassers und ab und zu ähnlich fungirender Verbindungen, wie des Aethylalkohols und des Benzols, als derartiger Körper, von selbst fort.

Uebrigens ist die ja naheliegende Frage, ob die Darstellung von Verbindungen in allen Krystallsystemen möglich ist, bereits lange vor dem Erscheinen meiner Mittheilungen behandelt — ich habe darauf schon in Mittheilung 2 hingewiesen²⁾ — und von Hrn. A. Knop theoretisch bejaht worden³⁾.

2. Die früheren Mittheilungen über obiges Thema beruhen auf dem Satze, dass »das gemischte Krystallisiren stattfindet, nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten.« Weitere Beobachtungen haben mich indessen zu der Erkenntniss geführt, dass weder directe noch indirecte Handhaben zu finden sind, um zu erfahren, ob und wann die Krystallisation zweier oder mehrerer Verbindungen, wie in jenem Satze gefordert wird, thatsächlich gleichzeitig, und zwar absolut gleichzeitig, erfolgt. Denn man kann weder Thermostaten in des Wortes eigentlichster Bedeutung construiren, noch Schmelz- und Erstarrungspuncte eben als Puncte, also als absolut constant, nachweisen. Zu diesem Zwecke wären Instrumente nöthig, welche ein Arbeiten mit mathematischer Genauigkeit gestatten; solche Instrumente sind aber bekanntlich ebenso wenig ausführbar wie ein Experimentiren und Beobachten mit mathematischer Genauigkeit.

Kurz, die aufgestellte Bedingung der absoluten Gleichzeitigkeit der Krystallisation ist practisch uncontrolirbar.

Somit ist dem früher von mir Entwickelten, da es sich eben ausschliesslich auf das Eintreten absoluter Gleichzeitigkeit stützt, nur der

¹⁾ Die früheren Mittheilungen finden sich in diesen Berichten XV, 1833 und XVII, 2359; Mitth. 2 nur im Chem. Centralbl. 1883, S. 471, 493 u. 507.

²⁾ Chem. Centralbl. 1883, S. 509 unten.

³⁾ Vgl. A. Knop, Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle 1867, S. 96 und A. Knop, System der Anorganographie 1876, S. 169.

Rang einer Ansicht zuzusprechen, der man durch exacte Versuche, der Natur der Sache nach, nicht beikommen kann oder die mit anderen Worten, experimentell weder zu beweisen noch zu widerlegen ist. Damit ist aber die s. Z. behandelte Angelegenheit endgültig für mich erledigt.

Bonn, im April 1889.

217. Hugo Bunzel: Ueber die Oxydation des α -Pipicolins. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 24. April.)

Aus einer Reihe von Oxydationsversuchen, welche Schotten und Baum ¹⁾ am Piperidin und Coniin ausführten, ist das Resultat hervorgegangen, dass, wenn man der Piperidinbase den basischen Charakter genommen, die Oxydation unter Sprengung des Ringes verläuft; jedoch nicht immer gleichartig. Verwandelt man die Base in das Urethan und oxydirt mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine um einen Kohlenstoff ärmere Amidosäure. Dagegen behält die Benzoylverbindung der Piperidinbase bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat alle Kohlenstoffatome.

Um zu erfahren, ob auch bei anderen Homologen des Piperidins die Oxydation in gleicher Weise von statten gehen würde, unternahm ich es, das von Ladenburg ²⁾ entdeckte α -Pipicolin nach Ueberführung in die Benzoylverbindung durch Permanganat der Oxydation zu unterwerfen.

Die von Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Gewinnung von Piperidin- aus Pyridinbasen setzte mich in den Besitz grösserer Mengen von α -Pipicolin. Hierbei möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass man am schnellsten, ohne Vermittelung des Nitrosamins, zu einem reinen Product gelangt, wenn man sich die Eigenthümlichkeit des Pipicolins, mit Alkoholdämpfen überzugehen, zu Nutze macht. Nachdem man das Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt hat, destillirt man aus dem Wasserbade ab. Das mit dem Alkohol übergehende α -Pipicolin ist nur durch eine sehr geringe Menge unangegriffenen Picolins und Kohlenwasserstoffs verunreinigt, so dass das hieraus erhaltene Chlorhydrat gleich als Rohproduct ein

¹⁾ Diese Berichte XV, 1947; XVI, 643; XVII, 2544; XIX, 500; XXI, 2235.

²⁾ Diese Berichte XVII, 388; XVIII, 47.