

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1868.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

A. VIALETTE

Chm 3

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

1
1868



ERSTER JAHRGANG
1868

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. . WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION . NEW YORK

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

CPmg

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



ERSTER JAHRGANG
1868

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

PRINTED IN
WEST GERMANY

**Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5631**

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN.

Constituierende Versammlung

vom 11. November 1867

(gehalten im Saale des Gewerbe-Museums, Georgenstr. 7, Abends 7 Uhr).



Die von einem provisorischen Comité durch gedruckte Einladung zusammenberufene Versammlung ist von mehr als 100 Personen besucht und wird durch eine Ansprache des Hrn. A. Baeyer eröffnet.

Der Redner weist darauf hin, wie gerade jetzt ein günstiger Zeitpunkt für die Vereinigung der Berliner Chemiker gekommen sei, da die Universität zum ersten Male seit ihrem Bestehen ein chemisches Unterrichts-Laboratorium erhalte.

Wenn die Jünger der Chemie von nah und fern nach den Hallen dieses wissenschaftlichen Instituts zusammenströmt, so sei es wünschenswerth, dass sie in würdiger Weise von den Vertretern der Wissenschaft empfangen und zu einem gemeinsamen Wirken geleitet würden.

Die Elemente zur Gründung einer chemischen Gesellschaft seien in Berlin schon in überreicher Zahl vorhanden und es habe nur des Anstoßes durch die Begründung eines wissenschaftlichen Centrums bedurft, um die Vereinigung der Berliner Chemiker herbeizuführen, welche sowohl für die wissenschaftliche wie für die technische Richtung der Chemie die reichsten Früchte tragen dürfte.

Die Thätigkeit des provisorischen Comité's sei eine dreifache gewesen. Es habe nach bestem Wissen die in Berlin wohnenden Chemiker der verschiedensten Richtungen zur Beteiligung an dieser Versammlung eingeladen. Sollte dabei der Eine oder der Andere vergessen worden sein, so möge man dies als ein absichtloses Versehen entschuldigen.

Dann habe das Comité einen Statuten-Entwurf ausgearbeitet und endlich eine Reihe von Namen vorgeschlagen zur Wahl eines neuen Comité's für die Prüfung dieses Entwurfs und die eigentliche Organisation der Gesellschaft.

Das provisorische Comité betrachte nunmehr seine Thätigkeit als beendet; indem es sich hiermit für aufgelöst erkläre, glaube es im Einverständnisse mit der Versammlung zu handeln, wenn es Herrn

V/1

Prof. Hofmann ersuche, für den Abend das Präsidium zu übernehmen.

Dieser Vorschlag wird mit allgemeinem Beifall aufgenommen.

Hr. A. W. Hofmann, indem er den Präsidentenstuhl einnimmt, drückt vor Allem seine Freude aus über das Zustandekommen dieser Versammlung.

Er persönlich habe schon lange das Bedürfniss gefühlt nach einer Vereinigung der Berliner Chemiker auf neutralem Boden und die zahlreiche Beteiligung an dieser Versammlung zeige ihm, daß dieses Bedürfniss ein allgemein gefühltes sei.

Er glaube den zahlreich versammelten Fachgenossen die Versicherung geben zu dürfen, daß sie dereinst auf diesen Stiftungstag einer chemischen Gesellschaft zu Berlin mit Befriedigung zurückblicken würden. Er selber habe nämlich schon einmal, wenn auch nicht bei der Gründung, doch bei der ersten Entwicklung einer chemischen Gesellschaft mitgewirkt. Während einer langen Reihe von Jahren habe er sich regelmäßig an den Sitzungen der *Chemical Society* in London beteiligt, und die Anregung, welche er aus deren Zusammenkünften mit nach Hause genommen habe, könne er nicht dankbar genug anerkennen. Viele Untersuchungen, in denen er thätig gewesen sei, hätten sich direct an die lebhafte Debatte angeschlossen, welche die Mittheilung wissenschaftlicher Arbeiten im Schoosse der Gesellschaft hervorzurufen pflegte.

Die Gründung und Ausbildung der *Chemical Society* in London habe aber nicht nur die Interessen ihrer Mitglieder, sondern auch die Fortschritte der Wissenschaft im Allgemeinen wesentlich gefördert, und er zweifle nicht daran, daß dem Vereine, zu dessen Begründung sich die große Mehrzahl der Berliner Chemiker am heutigen Abend versammelt habe, eine ähnliche glänzende Laufbahn vorbehalten sei.

Uebrigens dürfe die Versammlung in dem schnellen Aufschwunge und der gegenwärtigen Blüthe der englischen Gesellschaft eine Aufmunterung erblicken, rüstig Hand ans Werk zu legen, um den Aufbau einer deutschen chemischen Gesellschaft in möglichst kurzer Frist zu vollenden. Er erinnere sich der bescheidenen Verhältnisse, unter denen die wenig zahlreichen Mitglieder des Londoner Vereins ursprünglich in dem Saale der *Society of Arts* gastliche Aufnahme fanden; jetzt zähle die Gesellschaft nicht weniger als 400 Mitglieder und tage, umgeben von zweckverwandten Vereinen und mit den Attributen einer Corporation versehen, unter einem Dache mit der ältesten aller englischen wissenschaftlichen Gesellschaften, der *Royal Society of London*.

Der Zeitpunkt für die Bildung einer chemischen Gesellschaft in Berlin sei ein besonders günstiger. Zu keiner Periode seien Theorie und Praxis in ähnlicher Weise Hand in Hand gegangen, und wenn

es früher vorzugsweise die Industrie gewesen sei, welche aus der Entfaltung der Wissenschaft Vortheile gezogen habe, so liefere jetzt der wunderbare Aufschwung der Industrie nicht selten der Wissenschaft die Mittel für ihren weiteren Ausbau.

Die neue Gesellschaft sei ganz eigentlich dazu bestimmt, den Vertretern der speculativen und der angewandten Chemie Gelegenheit zum gegenseitigen Ideenaustausche zu geben, um auf diese Weise die Allianz zwischen Wissenschaft und Industrie aufs Neue zu besiegen.

Der Redner ersucht alsdann unter Zustimmung der Versammlung die Hrn. C. A. Martius und H. Wichelhaus, ihn für den Abend als Schriftführer zu unterstützen.

Der Präsident geht nun zur Tagesordnung über, indem er Hrn. Wichelhaus bittet, den Statuten-Entwurf zu verlesen und die Versammlung um Kundgebung ihres Urtheils darüber ersucht.

Hr. C. Scheibler schlägt vor, den Statuten-Entwurf vorläufig *en bloc* anzunehmen, bis das neu zu wählende Comité denselben der Revision unterworfen habe. Dadurch allein sei die Möglichkeit gegeben, dass die Gesellschaft sofort ihre Constituirung ausspreche.

Dieser Antrag wird mit grosser Majorität angenommen. Der Präsident spricht darauf die Constituirung der „deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin“ aus und fordert die Anwesenden auf, sich in eine aufliegende Liste als Mitglieder einzutragen. Es wird dann zur Wahl der 12 Comité-Mitglieder geschritten, denen die Revision des Statuten-Entwurfs und Erledigung der nothwendigen Vorarbeiten obliegen soll.

75 Stimmzettel werden abgegeben, von denen 3 für ungültig erklärt wurden, weil auf denselben 13 Namen verzeichnet standen. Auf den übrigen 72 Wahlzetteln waren abgegeben:

1)	für Herrn A. W. Hofmann	68	Stimmen,
2)	- - A. Baeyer	66	-
3)	- - C. A. Martius	61	-
4)	- - G. Magnus	60	-
5)	- - C. Rammelsberg	59	-
6)	- - H. Wichelhaus	51	-
7)	- - C. Scheibler	44	-
8)	- - E. Schering	41	-
9)	- - A. Mitscherlich	36	-
10)	- - H. Vogel	35	-
11)	- - J. Rosenthal	35	-
12)	- - A. Oppenheim	34	-
13)	- - F. L. Sonnenschein	31	-
14)	- - H. Kunheim	30	-
15)	- - F. Beyrich	30	-
16)	- - R. Weber	28	-

17) für Herrn L. Heffter	27 Stimmen,
18) - - - W. Kühne	26 -
19) - - - C. Eichhorn	25 -
20) - - - F. Rüdorff	23 -
21) - - - C. Stahlschmidt	17 -
22) - - - L. Hermann	16 -

Die übrigen 19 Stimmen vertheilen sich unter die Herren: H. L. Buff, H. Finkener, C. Gräbe, E. Jacobsen, P. Mendelsohn-Bartholdy, O. Olshausen, R. Schneider, O. Schultzen, E. Sell, O. Weyl.

Es sind somit gewählt die Herren:

Baeyer, Hofmann, Magnus, Martius, Mitscherlich, Oppenheim, Rammelsberg, Rosenthal, Scheibler, Schering, Vogel und Wichelhaus.

Der Präsident schliesst nun die Versammlung, indem er das Comité einladet, am 17. November sich in seiner Wohnung zu versammeln.

Aus den Berathungen dieses Comité's ist der Statuten-Entwurf in folgender Form hervorgegangen:

Statuten
der
deutschen chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

A. Zweck und Rechte der Gesellschaft.

§ 1. Die deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin hat den Zweck, die Entwicklung des Gesamtgebietes der Chemie zu fördern.

Zur Erreichung dieses Ziels finden regelmäfsige Zusammenkünfte der Mitglieder statt, in denen Original-Arbeiten vorgetragen und andere Mittheilungen besprochen werden; es soll eine zur Benutzung der Mitglieder stehende Bibliothek der chemischen Fach-Literatur in möglichster Vollständigkeit beschafft und die Herausgabe der Verhandlungen der Gesellschaft durch den Vorstand in geeigneter Form bewirkt werden.

Die Nachsuchung der Rechte einer juristischen Person für die Gesellschaft bleibt vorbehalten.

B. Von den Mitgliedern, deren Aufnahme, Rechten und Pflichten.

§ 2. Die Gesellschaft besteht aus:

- 1) Ehrenmitgliedern,
- 2) in Berlin wohnenden Mitgliedern,
- 3) auswärtigen Mitgliedern,
- 4) Theilnehmern.

§ 3. Die Ehrenmitglieder, welche die Zahl von 30 nicht überschreiten sollen, werden durch zwei Drittel Majorität erwählt, und in der jährlichen General-Versammlung ergänzt.

Dieselben haben alle Rechte der Mitglieder ohne deren Pflichten.

§ 4. Wer die Aufnahme in die Gesellschaft wünscht, muß sich von 2 Mitgliedern vorschlagen lassen.

Nach Verlesung in einer Sitzung wird in der darauf folgenden durch Kugelung über ihn abgestimmt.

Die Aufnahme erfolgt durch zwei Drittel der Stimmen der Versammlung.

Die Versammlung ist beschlußfähig bei Anwesenheit von 15 Mitgliedern.

§ 5. Mit der Anzeige der erfolgten Aufnahme wird dem neuen Mitgliede ein Exemplar der Statuten, ein Verzeichniß der Mitglieder und des Vorstandes, sowie eine Karte der Sitzungstage des laufenden Jahres zugestellt.

Die Zahlung des Beitrages beginnt mit dem laufenden Halbjahre und geschieht praenumerando in jährlichen oder halbjährlichen Raten.

§ 6. Der Beitrag ist jährlich:

- 6 Thlr. für die in Berlin ansässigen Mitglieder,
- 3 Thlr. für die auswärtigen Mitglieder,
- 4 Thlr. für die Theilnehmer.

Von den Berliner Mitgliedern wird außerdem ein Eintrittsgeld von 1 Thlr. erhoben.

Wer einen einmaligen Beitrag von 100 Thlrn. leistet, ist von allen weiteren Zahlungen frei.

§ 7. Die in Berlin ansässigen Mitglieder haben Stimmrecht, können die Bibliothek benutzen, Vorschläge zur Aufnahme neuer Mitglieder machen und erhalten ein Exemplar der Berichte regelmäßig zugestellt, vom 1. Januar resp. 1. Juni des Jahres der Aufnahme ab, gerechnet.

§ 8. Den auswärtigen Mitgliedern wird je ein Exemplar der Berichte portofrei zugeschickt; dieselben können Vorschläge zur Aufnahme neuer Mitglieder schriftlich machen.

In die übrigen Rechte treten sie nur bei zeitweiligem — nicht länger als 6 Monate währendem — Aufenthalte in Berlin.

§ 9. Als Theilnehmer können auf ihren Antrag vom Vorstande diejenigen angenommen werden, welche sich vorübergehend in Berlin aufhalten und an den Sitzungen der Gesellschaft, sowie an der Benutzung der Bibliothek Theil zu nehmen wünschen.

Dieselben haben kein Stimmrecht, erhalten aber die Sitzungsberichte der Gesellschaft.

C. Von dem Vorstande der Gesellschaft.

§ 10. Die Leitung der Vereins-Angelegenheiten und die Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft liegt einem Vorstande ob, welcher besteht aus:

- 1 Präsidenten,
- 4 Vice-Präsidenten,
- 2 Secretären,
- 2 Vice-Secretären,
- 1 Schatzmeister,
- 1 Bibliothekar und 5 einheimischen Ausschuss-Mitgliedern
denen bis zu 5 auswärtige hinzugefügt werden
können.

Die Geschäfts-Ordnung des Vorstandes wird zur Kenntniß der Mitglieder gebracht.

§ 11. Die genannten Beamten werden in der jährlichen General-Versammlung, anfangs December, durch einfache Majorität mittelst Stimmzettel gewählt und treten am 1. Januar in ihre Functionen ein.

Bei Stimmengleichheit entscheidet das Loos.

§ 12. Das Präsidium kann nicht länger als 2 Jahre hintereinander von derselben Persönlichkeit bekleidet werden; alle übrigen ausscheidenden Vorstandsmitglieder sind ohne Beschränkung wieder wählbar.

§ 13. Wenn weder der Präsident noch einer der Vice-Präsidenten in der Sitzung anwesend ist, übernimmt ein andres Vorstandsmitglied den Vorsitz.

§ 14. Die Secretäre, von denen 2 in jeder Sitzung anwesend sein sollen, haben folgende Functionen:

- 1) Die Correspondenz der Gesellschaft zu erledigen.
- 2) Das Protocoll der Sitzung zu führen und nach Genehmigung durch den Präsidenten der letzten Sitzung zum Drucke zu bringen.
- 3) Die eingelaufenen Mittheilungen nach Genehmigung des Präsidenten vorzubringen.
- 4) Die Namen der neu vorgebrachten Mitglieder im Locale der Gesellschaft anzuheften und deren Wahl einzuleiten.

§ 15. Der Schatzmeister führt die Kasse der Gesellschaft und ist dem Vorstande verantwortlich.

§ 16. Dem Bibliothekar liegt die Ordnung der Bibliothek, die Beaufsichtigung der Räumlichkeiten und die Ueberwachung der auszuleihenden Bücher, sowie die Controle der zu versendenden und einlaufenden Journale ob.

D. Von den Sitzungen der Gesellschaft und des Vorstandes.

§ 17. Die Sitzungen der Gesellschaft finden, mit Ausnahme der Monate August und September, am 2ten und 4ten Montag jeden Monats statt *).

Der gewöhnliche Verlauf derselben, der jedoch von dem Präsidenten nach Bedürfniss abgeändert werden kann, ist folgender:

Es wird:

- 1) das Protocoll der vorhergehenden Sitzung zur Genehmigung vorgelegt,
 - 2) die Liste der neu vorgeschlagenen Mitglieder vorgelesen und
 - 3) die Wahl der bereits Vorgelesenen vollzogen;
- es folgen dann
- 4) Original-Mittheilungen, Berichte und Besprechungen derselben; endlich werden
 - 5) die Titel der für die nächste Sitzung angemeldeten Mittheilungen verkündigt.

§ 18. Zu diesen Sitzungen können von jedem Mitgliede zwei Besucher, deren Namen in ein eigens dazu ausliegendes Buch einzutragen sind, eingeführt werden; Einheimische aber nicht mehr als dreimal in demselben Jahre.

§ 19. Jährlich auf einen Tag der ersten Hälfte des December wird durch besondere Aufforderung des Präsidenten eine General-Versammlung berufen, zu welcher keine Besucher zuzulassen sind.

In derselben findet die Neuwahl der Vorstandsmitglieder und die Rechenschaftsablage seitens des Schatzmeisters, sowie der übrigen mit der Verwaltung des Eigenthums der Gesellschaft betrauten Vorstandsmitglieder statt. Es wird eine Commission von 3 Mitgliedern behufs Revision der Bücher und Entlastung ernannt.

§ 20. Aufserordentliche General-Versammlungen kann der Vorstand jederzeit berufen; er ist dazu verpflichtet, wenn 25 Mitglieder unter Angabe der Gründe darauf antragen.

§ 21. Die Tages-Ordnung für die ordentlichen oder aufserordentlichen General-Versammlungen ist mit der Aufforderung bekannt zu machen. Die General-Versammlungen sind beschlußfähig bei Anwesenheit von 25 Mitgliedern.

*) So festgestellt in der Sitzung am 18. Januar, cf. No. 2 der Berichte.

§ 22. Zusammenkünfte des Vorstandes finden nach Bedürfnis vor den ordentlichen Sitzungen der Gesellschaft statt. Außerdem kann der Vorstand jederzeit durch den Präsidenten zusammenberufen werden und soll der schriftlich geäußerte Wunsch dreier Vorstandsmitglieder den Präsidenten dazu verpflichten.

Der Vorstand ist beschlußfähig bei Anwesenheit von 7 Mitgliedern.

E. Von dem Verluste der Mitgliedschaft, Änderung der Statuten und Auflösung der Gesellschaft.

§ 23. Ein Mitglied, welches nach zweimaliger schriftlicher Aufforderung noch mit der Zahlung des Beitrags im Rückstande bleibt, wird von der Liste gestrichen.

§ 24. Aus anderen Gründen kann ein Mitglied nur dann aus der Gesellschaft entfernt werden, wenn dem Vorstande ein von mindestens 3 Mitgliedern unterzeichneter Antrag zugeht, der Vorstand denselben für zulässig hält und die nächste General-Versammlung sich durch zwei Drittel Majorität dafür entscheidet.

Der Vorstand hat dem Betreffenden rechtzeitig vor der General-Versammlung Anzeige zu machen.

§ 25. Veränderungen der Statuten können nur durch Beschluß einer General-Versammlung erfolgen, wenn sie von mindestens zehn Mitgliedern beantragt sind; die darauf bezüglichen Anträge müssen 4 Wochen vorher durch den Vorstand den Mitgliedern mitgetheilt werden.

§ 26. Die Auflösung der Gesellschaft kann nur erfolgen, wenn sie von mindestens 25 Mitgliedern beantragt, der Antrag ordnungsmäßig mitgetheilt und in einer General-Versammlung durch zwei Drittel Majorität angenommen worden ist.

Alle Mitglieder werden in diesem Falle berufen, um über das Eigenthum der Gesellschaft zu entscheiden.

Sitzung vom 13. Januar.

(Im Saale der Berg-Academie, Lustgarten No. 1.)

Hr. A. W. Hofmann, indem er auf den Wunsch der Gesellschaft das Präsidium der Sitzung übernimmt, spricht den Anwesenden zunächst seinen Dank aus für das Vertrauen, welches ihn auch heute wieder berufe, den Vorsitz in dieser hochansehnlichen Versammlung zu führen. Er könne nicht umhin, der Gesellschaft zu der Uebersiedelung nach dem freundlichen Saale, in welchem sie heute vereinigt sei, von Herzen Glück zu wünschen, und er glaube im Sinne der Mitglieder zu handeln, wenn er hier dankend des Eifers gedenke, mit welchem die Hrn. Wedding und Rammelsberg die einleitenden Schritte für die Ordnung der Wohnungsfrage gethan hätten, insbesondere aber noch Hrn. Hauchecorne den Dank der Gesellschaft ausspreche für die Bereitwilligkeit und für die Liberalität, mit der er dem jungen Vereine gastliche Aufnahme in den unter seiner Leitung stehenden Räumen gewährt habe. Hr. Hauchecorne habe sich auf diese Weise um die deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin ein bleibendes Verdienst erworben, dessen sich die Mitglieder, wenn sie fortan in dem schönen Saale der Bergakademie tagten, recht oft in Dankbarkeit erinnern würden.

Er habe der Versammlung noch eine weitere Mittheilung zu machen. Das Comité, welches die constituirende Versammlung mit den Vorarbeiten für die Sitzungen der Gesellschaft betraut habe, sei so glücklich gewesen, mit der polytechnischen Gesellschaft eine Vereinbarung zu treffen, in Folge deren das der letzteren gehörige Local in der neuen Friedrichsstrasse gleichzeitig auch für das zu begründende chemische Lesezimmer, sowie für Aufstellung der zu beschaffenden chemischen Bibliothek zur Verfügung stehe. Das Comité sei Hrn. Bärwald, dem Präsidenten der polytechnischen Gesellschaft, für sein freundliches Entgegenkommen in dieser Angelegenheit zu besonderem Dank verpflichtet.

Als Vorsitzender könne er indessen nicht zur Tagesordnung übergehen, ohne vorher noch besonders die Frage an die Gesellschaft gerichtet zu haben, ob sie die vorläufigen von dem Comité hinsichtlich des Versammlungssaales und des Locals für Bibliothek und Lesezimmer getroffenen Dispositionen genehmige.

Die Gesellschaft ertheilt ihre Zustimmung.

Der Präsident geht darauf zur Tagesordnung über, indem er die Versammlung ersucht, etwaige Einwendungen gegen die den Mitgliedern gedruckt vorliegende Fassung der Statuten vorzubringen.

Hr. Wedding giebt zur Erwägung, ob nicht nur eine Sitzung monatlich statt zweier den Zwecken der Gesellschaft genüge, indem er auf die grosse Anzahl anderer Vereine und deren Sitzungen hinweist.

Seine Ansicht findet keine Unterstützung; dagegen wird der Antrag der Hrn. Martius und Wichelhaus auf Abänderung des § 17 der Statuten in folgendem Sinne angenommen:

„Die Sitzungen der Gesellschaft finden, mit Ausnahme der Monate August und September, am 2ten und 4ten Montage jeden Monats statt“*).

Hr. L. Hermann stellt den Antrag, den § 25 für's erste Jahr zu suspendiren, um einer möglicherweise nothwendig werdenden Änderung der Statuten freieren Spielraum zu lassen.

Nachdem Hr. Wichelhaus dem gegenüber hervorgehoben, dass dem Statut damit die nöthige Vollständigkeit und Abrundung genommen werden würde und auch Hr. Rosenthal sich dagegen ausgesprochen, wird der Antrag abgelehnt.

Da auf fernere Frage des Präsidenten auch keine additionellen Paragraphen in Vorschlag gebracht werden, wird das Statut ohne weitere Veränderungen angenommen.

Der Präsident theilt mit, dass das Comité sich für berechtigt gehalten habe, in der seit der constituirenden Versammlung verflossenen Zeit Beitrittskündigungen anzunehmen und dass dadurch, sowie durch die in der heutigen Versammlung stattgefundenen Einzeichnungen die Zahl der Mitglieder auf 106 gewachsen sei.

Auf Antrag des Hrn. Buff werden die Namen der in dem gedruckten Verzeichniß noch nicht aufgeführten Herren verlesen; es sind:

Aron, J., Fabrikbesitzer, Gr. Hamburgerstr. 22—23.
 Bärwald, O. F., Director, Holzmarktstr. 6—7.
 Behrend, F., Chemiker, Stralauerstr. 15.
 du Bois-Reymond, E., Professor, Victoriastr. 17.
 Brix, W., Dr. phil., Johannisstr. 10.
 Keferstein, C., Apotheker, Kommandantenstr. 44.
 Lasard, A., Kaufmann, Potsdamerstr. 9.
 Laspeyres, H., Dr. phil., Docent, Lustgarten 6.
 Lossen, C. A., Dr. phil., Lustgarten 6.

*) Der Paragraph lautete: Die Sitzungen der Gesellschaft finden, mit Ausnahme der Monate August und September, alle 14 Tage an den in der jährlichen General-Versammlung festzustellenden Terminen statt.

Lüders, J., Chemiker, Marienstr. 16.
 Marggraff, A., Apotheker, Rosenthalerstr. 47.
 Ostermann, C. M., Fabrikdirector, Köpnick.
 Philipp, Dr. phil., Assistent, Wollanksstr. 22.
 Schröder, H., Dr. phil., Neue Jacobsstr. 26.
 Wartenberg, E., Kaufmann, Lindenstr. 26.
 Wischin, G., Dr. phil., Georgenstr. 33.

Die darauf vorgenommene Wahl des Vorstandes der Gesellschaft ergiebt folgendes Resultat:

Präsident:	Hr. A. W. Hofmann,
Vice-Präsidenten:	Hr. C. Rammelsberg,
	„ G. Magnus,
	„ A. Baeyer,
	„ O. T. Bärwald,
Secretäre:	Hr. C. A. Martius,
	„ H. Wichelhaus,
Vice-Secretäre:	Hr. C. Gräbe,
	„ A. Oppenheim,
Schatzmeister:	Hr. E. Schering,
Bibliothekar:	Hr. C. Scheibler,
Ausschuss-Mitglieder:	Hr. A. Mitscherlich,
	„ L. Kunheim,
	„ F. Beyrich,
	„ R. Finkener,
	„ O. Schultzen.

Endlich wird noch der Beginn der regelmässigen Sitzungen der Gesellschaft auf 7½ Uhr Abends festgesetzt.

Der Präsident bittet, ehe er die Sitzung schliesse, noch einen Vorschlag machen zu dürfen. Bei der beschränkten Anzahl der Ehrenmitglieder, welche die Statuten feststellen, müsse der Wahl derselben eine sorgfältige Prüfung und eingehende Besprechung vorangehen. Wenn er gleichwohl der Gesellschaft schon heute drei Ehrenmitglieder vorzuschlagen wage, so sei es, weil ein jeder der drei Männer, für welche er diese Ehre beanspruche, auf die Fortschritte der chemischen Wissenschaft einen Einfluss ausgeübt habe, wie kaum ein Anderer der lebenden Generation. Die Namen Liebig, Wöhler, Bunsen besäfzen einen so hellen Klang, dass er sie nur zu nennen brauche, um sicher zu sein, dass sie in den Herzen aller Anwesenden ein jubelndes Echo hervorrufen würden. Unter den Mitgliedern dieses Vereins dürften nur wenige sein, denen nicht einer dieser drei Männer ein Lehrer gewesen sei, keiner, der nicht aus ihren Arbeiten unberechenbaren Vortheil gezogen habe. Die deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin könnte ihre erste Sitzung nicht würdiger schliessen, als indem sie die Namen Liebig, Wöhler und Bunsen in ihre Register eintrage.

Der Vorschlag wird einstimmig und mit großem Beifall angenommen.

Der Präsident sagt, er werde noch am heutigen Tage Telegramme folgenden Inhalts:

Die chemische Gesellschaft zu Berlin ernennt in ihrer ersten Sitzung Liebig, Wöhler und Bunsen zu Ehrenmitgliedern,
nach München, Göttingen und Heidelberg abgeben lassen.

Schluss der Sitzung.

Für die nächste Sitzung (27. Januar) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. Baeyer: Ueber die Reduction des Indigos.
- 2) L. Hermann: Ueber die Gesetzmäßigkeit und Berechnung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.
- 3) H. Wichelhaus: Ueber organische Säuren von 3 At. Kohlenstoff.
- 4) A. W. Hofmann: Ueber die dem Senfoel entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffaether.

Mitglieder-Verzeichniss
der
deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

I. Ehrenmitglieder.

Bunsen, R., Geh. Rath und Professor, Heidelberg.
Liebig, J., Freiherr von, Geh. Rath und Professor, München.
Wöhler, F., Geh. Rath und Professor, Göttingen.

II. In Berlin wohnende Mitglieder.

Amende, R., Fabrikbesitzer, Joachimstr. 4.
Aron, J., Fabrikbesitzer, Gr. Hamburgerstr. 22—23.
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74.
Bärwald, O. F., Director, Holzmarktstr. 6—7.
Baeyer, A., Professor, Schellingstr. 9.
Behrend, F., Chemiker, Stralauerstr. 15.
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.
Beyrich, F., Fabrikbesitzer, Friedrichstr. 101.
Brix, W., Dr. phil., Johannisstr. 10.
Buff, H. L., Dr. phil., Docent, Dessauerstr. 1.
Bulk, C., Dr. phil., Assistent, Cantianstr. 4.
Carstanjen, C., Dr. phil., Lindenstr. 30.
Caspari, P., Dr. phil., Grabenstr. 51a.
Cochius, H., Dr. phil., Lehrer, Elisabeth-Ufer 53.
Cohn, W., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Moabit (Martiniquefelde 6).
Eichhorn, H., Professor, Behrenstr. 28.
Erdmann, E. O., Dr. phil., Docent, Louisenstr. 56.
Finkener, R., Dr. phil., Docent, Dorotheenstr. 91.
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2—4.
Goldschmidt, Th., Fabrikbesitzer, Plan-Ufer 93.
Graebe, C., Dr. phil., Assistent, Dorotheenstr. 55.
Grüne, W., Chemiker, Lottumstr. 4.
Hauchecorne, W., Bergrath, Wilhelmstr. 86.
Heffter, L., Dr. phil., Fabrik-Director, Köpnickestr. 159.
Heintzel, C., Dr. phil., Kleine Frankfurterstr. 17.
Hermann, L., Dr. med., Docent, Holzmarktstr. 66.
Hermes, O., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Ritterstr. 35.
Herzog, G., Dr. phil., K. Porzellan-Manufaktur, Leipzigerstr. 4.
Hofmann, A. W., Professor, Dorotheenstr. 10.
Jacobsen, E., Dr. phil. Techn. Chem., Invalidenstr. 66d.
Jaffé, B., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Charlottenburg (Salzufer).

- Kayser, C. W.**, Fabrikbesitzer, Moabit (Martiniquefelde 6).
Keferstein, C., Apotheker, Kommandantenstr. 44.
Kerl, B., Professor, Friedrichstr. 242.
Knop, C. A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Mittelstr. 42.
Krämer, G., Assistent, Cantianstr. 4.
Kühne, W., Dr. med. et phil., Neustadt. Kirchstr. 7.
Kunheim, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26.
Kunheim, L., Dr. phil., Commerzienrath, Lindenstr. 26.
Laspeyres, H., Dr. phil., Docent, Lustgarten 6.
Lasard, A., Kaufmann, Potsdamerstr. 9.
Lieber, K., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.
Liebermann, C., Dr. phil., Köpningerstr. 153.
Liebreich, O., Dr. med. Marienstr. 7.
Lindener, Chemiker, Chausseestr. 21.
Lomax, R., Fabrikbesitzer, Neue Friedrichstr. 28.
Lossen, C. A., Dr. phil., Lustgarten 6.
Lüders, J., Chemiker, Marienstr. 16.
Magnus, G., Geh. Regierungsrath und Professor, Kupfergraben 7.
Marggraff, A., Apotheker, Rosenthalerstr. 47.
Martius, C. A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Köpningerstr. 133.
Mendelssohn - Bartholdy, P., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Köpningerstr. 133.
Mitscherlich, A., Dr. phil., Docent, Albrechtstr. 12a.
Müller, D., Dr. phil., Königin Augustastr. 8.
Naunyn, B., Dr. med., Docent, Askan. Platz 4.
Olshausen, O., Assistent, Mittelstr. 54.
Oppenheim, A., Dr. phil., Docent, Wilhelmstr. 86.
Ostermann, C. M., Fabrikdirector, Köpnick.
Philipp, Dr. phil., Assistent, Wollankstr. 22.
Pinner, A., Dr. phil., Assistent, Cantianstr. 4.
Rammelsberg, C., Professor, Ritterstr. 36.
Rappard, C. von, Dr. phil., Schützenstr. 6a.
Reichenheim, G., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Thiergartenstr. 19.
Reimann, M., Dr. phil., Schützenstr. 30.
Remelé, Ad., Dr. phil., Docent, Bellevuestr. 21—22.
Riefs, J., Stud. phil., Spandauerstr. 81.
Rohrbeck, W. J., Apotheker, Kurstr. 51.
Rose, G., Geh. Reg.-Rath und Professor, Mohrenstr. 13—14.
Rosenthal, J., Professor, Friedrichstr. 153a.
Rüdorff, Fr., Dr. phil., Lehrer, Annenstr. 58.
Rüters, J., Fabrikbesitzer, Halleschestr. 21.
Sackur, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Schiffbauerdamm 16.
Schacht, C., Dr. phil., Apotheker, Friedrichstr. 153a.
Scheibler, C., Dr. phil. Techn. Chem., Alexandrinenstr. 24.

Schellbach, R. H., Dr. phil., Louisenstr. 45.
 Schering, E., Fabrikbesitzer, Chausseestr. 21.
 Schneider, R., Professor, Georgenstr. 25.
 Schröder, H., Dr. phil., Neue Jakobsstr. 26.
 Schultzen, O., Dr. med., Docent, Köthenerstr. 7—8.
 Sell, E., Dr. phil., Assistant, Friedrichstr. 177.
 Sonnenschein, F. L., Dr. phil., Docent, Bauhof 2.
 Stahlschmidt, C., Dr. phil., Docent, Schmidstr. 5.
 Stedingk, A. von, Oberleutenant a. D., Georgenstr. 33.
 Stork, Colorist, Schönweide bei Köpnick.
 Ulrich, K., Dr. phil., Assistant, Gewerbe-Akademie.
 Vogel, H., Dr. phil., Docent, Krausnickstr. 8.
 Warlitz, R., Dr. phil., Bergmannstr. 2.
 Wartenberg, E., Kaufmann, Lindenstr. 26.
 Weber, R., Professor, Louisenstr. 50.
 Wedding, H., Dr., Bergrath, Ritterstr. 33.
 Wegner, A., Dr. med., Oberstabs-Arzt, Wilhelmsplatz 2.
 Weyl, O., Dr. phil., Assistant, Gewerbe-Akademie.
 Wichelhaus, H., Dr. phil., Docent, Georgenstr. 33.
 Wischin, G., Dr. phil., Georgenstr. 33.
 Ziurek, O., Dr. phil., Schönhauser Allee 171.

III. Auswärtige Mitglieder.

Bodenbender, H., Dr. phil., Mescherin bei Tantow.
 Hasenclever, Dr. phil., Director, Aachen.
 Hasenclever, R., Betriebsdirektor der Rhenania, Stolberg b. Aachen.
 Ladenburg, A., Dr. phil., Heidelberg.
 Landauer, J., Manchester (Thorncliffe Grove, Oxford Road 4).
 Moldenhauer, W., Dr. phil., Hüttenbesitzer, St. Blasien (Baden).
 Schaffner, Max, Fabrik-Director, Außig (Böhmen).
 Schür, O., Dr. phil., Stettin.

IV. Theilnehmer.

Eller, A., Stud. chem., Klosterstr. 89.

Sitzung vom 27. Januar.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Die Versammlung erklärt sich auf Anfrage des Präsidenten mit der Fassung der No. 2 der Berichte einverstanden.

Der Präsident theilt mit, dass die Hrn. Liebig, Wöhler und Bunsen die ihnen telegraphisch übersandte Ernennung zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft dankend angenommen haben.

Die Stelle des vierten Vice-Präsidenten wird durch die briefliche Ablehnung des Hrn. Bärwald frei, indessen auf Beschluss der Versammlung vorläufig unbesetzt gelassen.

Es werden vorgeschlagen:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

E. Ador, Stud. chem., Berlin,
C. Borgmann, Stud. chem., Berlin,
C. Dreher, Dr. phil., Berlin,
M. Goldschmidt, Dr. phil., Berlin,
H. Grothe, Dr. phil., Rummelsburg,
H. Hüssener, Dr. phil., Berlin,
S. Marasse, Stud. chem., Berlin,
C. W. Meyer, Hütten-Ingenieur, Berlin,
B. Schwalbe, Dr. phil., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

L. Darmstädter, Dr. phil., Heidelberg,
Delbrück, Dr. phil., Fabrikdirector, Zülchow b. Stettin,
Horstmann, Dr. phil., Privatdocent, Heidelberg,
A. Schmidt, Professor, Dorpat,
C. Tillmanns, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Grefeld.

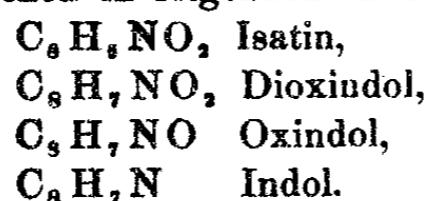
Eingelaufene Bücher:

Scheibler & Stammer, Jahresbericht über die Fortschritte der Zuckerfabrikation. 6 Jahrgänge.

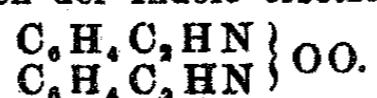
Vorträge.

1. A. Baeyer: Ueber die Reduction des Indigblaus.

In früheren Mittheilungen über den Indigo haben Knop und ich *) gezeigt, dass es gelingt, aus dem Isatin allen Sauerstoff herauszunehmen und durch zwei Mittelglieder, das Dioxindol und Oxindol, zu der Muttersubstanz desselben, dem Indole, zu gelangen. Die Formeln dieser Körper stehen in folgendem Zusammenhang:

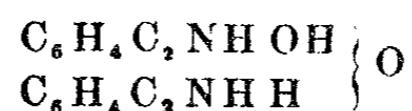


In der Erwartung, dass das Indol sich auch direct aus dem Indigblau darstellen lassen würde, behandelte ich dieses mit Zinn und Salzsäure. Zuerst bildet sich die Verbindung von Indigweiss mit Zinnoxydul als ein grünes Pulver, bei längerem Erhitzen geht die grüne Farbe aber in eine rein gelbe über, indem sich die Zinnverbindung eines weiter reducirten Indigblaus bildet. Die höhere Reductionsstufe des Indigos hat wegen ihrer außerordentlich leichten Oxydierbarkeit noch nicht isolirt werden können; sie verwandelt sich an der Luft sofort in einen rothen Körper, der in Alkohol löslich ist und Aehnlichkeit mit den Condensationsproducten besitzt, die dem Indin nahe stehen. Indigblau daraus wieder zu erzeugen, ist merkwürdiger Weise bis jetzt noch nicht gelungen, obgleich das erste Reduktionsprodukt, das Indigweiss, an der Luft bekanntlich sofort in Indigblau übergeht. Röhrt man die gelbe Zinnverbindung mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so bildet sich unter Erwärmung eine grüne pulvrigue Masse, indem aus der Zinnverbindung vermutlich die Zinkverbindung entsteht. Diese Masse liefert beim Erhitzen Indol in reichlicher Menge. Hierdurch ist also bewiesen, dass das Indol auch die Muttersubstanz des Indigblaus ist und dass dieses durch Eintritt von Sauerstoff in das Indol entsteht. Bei der Bildung des Indigweisses addirt sich nur 1 Wasserstoff-Atom zu $\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2$, es muss daher die Formel des Blaus verdoppelt werden, wofür auch die amorphe Beschaffenheit desselben spricht. Man kann sich hiernach das Blau am einfachsten so vorstellen, dass man annimmt, 2 Indole werden durch 2 Atome Sauerstoff in der Weise zusammengehalten, dass ein jedes Sauerstoff-Atom ein Wasserstoff-Atom in den Seitenketten der Indole ersetzt



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXL, 1 und 295.

Bei der Reduction zu Indigweiss wird ein Sauerstoff-Atom ausgelöst und die Substanz



gebildet, bei der weiteren Reduction wird dann auch das zweite Sauerstoff-Atom ausgehoben und die beiden Molecule getrennt, indem eine dem Oxindol isomere Substanz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{NH}_2\cdot\text{OH})$ entsteht. Bei dieser Annahme ist ersichtlich, wie die Oxydation der letzteren nicht wieder Indigblau zu liefern braucht.

Bei der kalten Indigküpe erlitt man bisher einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff, den Ullgren bei sorgfältigen analytischen Versuchen auf 13 % angiebt, und bei der Gährungsküpe, welche auf einem complicirteren Reductionsprozesse beruht, können diese Verluste noch viel beträchtlicher werden. Die nahe liegende Vermuthung, dass dieser Verlust durch eine zu weit gehende Reduction veranlaßt wird, hat durch die Bildung der gelben Zinnverbindung ihre Bestätigung gefunden, und durch den Umstand, dass die soweit reducirete Substanz nicht wieder Indigblau liefert. Bei dem Gährungsprozesse, vermittelst dessen der Indigo aus den Pflanzen gewonnen wird, scheint auch ein Theil des Indigos zu weit reducirt zu werden, es hat nämlich das in dem käuflichen Farbstoffe in großer Menge enthaltene Indigroth die größte Aehnlichkeit mit dem Oxydationsproduct der Substanz in der gelben Zinnverbindung.

Bei der Zersetzung des Eiweisses mit Kali und bei der Verdauung des Eiweisses haben Bopp und Kühne Indol, oder wenigstens sehr ähnliche Substanzen erhalten. Da außerdem Indigo bisweilen im Harn auftritt, so ist es wahrscheinlich, dass die Indolgruppe im Eiweisse enthalten ist, und je nach der Art des Fermentes als Indol oder als Indigo abgeschieden wird. Sollte die Bildung des Farbstoffs aus der Indigpflanze vielleicht auch nur der Wirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweiss derselben zuzuschreiben sein?

2. L. Hermann: Ueber die Gesetzmässigkeit und Berechnung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.

Durch ein oft ausgesprochenes Bedürfniss der Physiologie, Verbrennungswärmen berechnen zu können, bin ich veranlaßt worden, mich mit dem vorliegenden Gegenstande zu beschäftigen.

Die bisherigen Versuche, Gesetzmässigkeiten der Verbrennungswärmen aufzustellen, haben bis auf vereinzelte Ausserungen (Oppenheim, Foster) die Constitution der Verbindungen unberücksichtigt gelassen. Schon die verschiedene Verbrennungswärme isomerer Verbindungen weist darauf hin, dass diese Rücksicht unumgänglich nöthig ist. —

Wenn zwischen den Molekülen keine anziehenden oder abstossenden Kräfte obwalteten, und wenn man die Wärmemenge, welche die Atome bei ihrer Vereinigung (aus freiem Zustande) zu den Molekülen geliefert haben würden, als „Haftwärme“ bezeichnet, so wäre die bei einem chemischen Prozess freiwerdende Wärmemenge gleich der Haftwärme der Producte des Prozesses, vermindert um die der Ingredienzien. Diese Wärmemenge, welche also nur von der Atomumlagerung herrühr, die „intramolekuläre Verbrennungswärme“, lässt sich nun auf einfacherem Wege annähernd aus der gefundenen („totalen“) Verbrennungswärme, auf welche auch die intermolekulären Beziehungen influiren, durch Elimination der letzteren ableiten (s. Tabelle I). Nur an den intramolekulären Verbrennungswärmen kann man einfache Gesetzmässigkeiten erwarten.

Die einfachste Annahme, welche zunächst zu erproben war, ist die, dass jedem sich sättigenden Affinitätenpaar eine bestimmte, stets gleiche, nur von der Natur der beiden Affinitäten abhängige Haftwärme zukomme. Nennt man diese nach dem Namen der beiden Atome, denen das Affinitätenpaar angehört, mit kleinen Buchstaben: ch, co, cc, ho, u. s. w., und gilt die so ausgedrückte Haftwärme eines Atomcomplexes stets für soviel Grm. als die Zahl des Atomgewichts ($H = 1$) ausdrückt (z. B. $5 \text{ ch} + \text{ cc} + \text{ co} + \text{ ho}$ die Haftwärme von 46 Grm. Alkohol), so lassen sich sofort einfache Formeln für die (intramolekulären) Verbrennungswärmen aufstellen. Z. B. für den Prozess $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ wäre die Verbrennungswärme pro 46 Grm. Alkohol: $(8\text{ co} + 6\text{ ho}) - (5\text{ ch} + \text{ cc} + \text{ co} + \text{ ho} + 6\text{ oo}) = 7\text{ co} + 5\text{ ho} - 5\text{ ch} - \text{ cc} - 6\text{ oo}$. Zur Aufstellung dieser Werthe kann man einfacher, ohne erst die Haftwärmen von Producten und Ingredientien der Verbrennungsgleichung aufzusuchen, für jedes C-H-Affinitätenpaar des verbrennenden Körpers die Grösse $u = \text{co} + \text{ho} - \text{ch} - \text{oo}$, für jedes C-C-Paar die Grösse $v = 2\text{ co} - \text{cc} - \text{oo}$ setzen und addiren, die übrigen Paare bleiben unberücksichtigt (so ergiebt sich für Alkohol der Werth $5u + v$, gleich dem obigen; für den damit isomeren Methyläther der Werth $6u$; etc.).

Stellt man so die Formeln für die Verbindungen auf, nimmt darin $u = 55000$, $v = 37000$ Wärmeeinheiten, so stimmt der für 1 Grm. berechnete Werth mit der aus der gefundenen abgeleiteten intramolekulären Verbrennungswärme für die meisten Substanzen so nahe

überein, daß die Abweichungen weit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen *).

Aber für einige Substanzen von sehr einfacher Constitution, nämlich Grubengas, Ameisensäure **) und Ameisensäure-Methyläther sind die Abweichungen so erheblich, daß die obige Annahme nicht streng richtig sein kann, wofür auch gewisse chemische Erfahrungen sprechen. Es hat also auf die Haftwärme eines Affinitätenpaars nicht bloß die Natur der beiden Affinitäten, sondern auch die übrige Zusammensetzung des Moleküls Einfluß. Der Sachverhalt wird hierdurch so complicirt, daß man sich nur schrittweise annähern kann, und zwar sind die wenigen empirischen Data nur für die ersten Annäherungen hinreichend, welche aber schon genügen, um für praktische Zwecke ausreichend genaue, d. h. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen fallende Berechnungen der Verbrennungswärme darauf zu gründen. Diese erste Annäherung berücksichtigt nur den Einfluß der Verbindungen desselben C-Atoms auf die Größe seiner Haftwärmern und zwar nur den seiner H-Verbindungen auf die Größen ch, und den der O-Verbindungen auf co; es ergiebt sich dann, daß ch um so größer ist, jemehr der 3 übrigen C-Affinitäten mit H, co um so größer, jemehr der C-Affinitäten mit O verbunden sind. Das genauere Gesetz dieser Abhängigkeit läßt sich noch nicht aufstellen; aber ihre Richtung erklärt in befriedigendster Weise, warum gerade die obengenannten Substanzen nach der ersten Annahme zu große resp. zu kleine Werthe geben. Für jede homologe Reihe ergiebt sich aus diesem Gesetz ein den obigen Ausdrücken hinzuzufügendes constantes Glied, welches, wie man leicht findet, nur für die erste Substanz der Reihe einen abweichenden Werth hat. Der Einfluß dieses Gliedes auf die Berechnung der Verbrennungswärme pro 1 Grm. Substanz ist übrigens natürlich um so kleiner, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist.

*) Die Größe der letzteren ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

1 Grm.	Favre & Silbermann.	Dulong.	Andrews.	Maxim. u. Minim.	Differenz zwischen
				abs. i. in pCt. des Max.	
Wasserstoff	34850 bis 34540	34601	33808	793	2,8
Kohlenoxyd	2388,8 "	2416,6	2490	2413	101 4,1
Holzgeist	5229,7 "	5380,8	—	—	151 2,8
Weingeist	7112,2 "	7247,8	6962	6850	397 5,5
Amylalkohol	8889 "	9022	—	—	138 1,5
Aether	8981,6 "	9052,2	9481	—	449 4,8
Baldriansäure	6877 "	6510	—	—	138 2,0
Grubengas	18080 "	18081	18850	13108	320 2,4.

**) Betreffs dieser ist übrigens zu berücksichtigen, daß die Zahl von Favre und Silbermann nach ihrer Angabe auf einem nicht ganz gelungenen Versuche beruht.



Tabelle I.

Ableitung der intramolekulären Verbrennungswärmen aus den von Favre und Silbermann gefundenen (totalen).

Anmerkung. Die Ableitung geschieht nach der Gleichung $W = V + L_J + \frac{a_1 - a}{m} 576,6 - L_P$, worin V die totale, W die intramolekuläre Verbrennungswärme, L_J die Verdampfungswärme der nicht gasförmigen Ingredienzien.

L_P die Condensationswärme des gebildeten Wassers (bei 15°), m das Mol.-Gew. der Substanz, von welcher 1 Grm. verbrannt wird, a_1 die Anzahl der Moleküle auf der Productenseite, a dieselbe auf der Ingredienzenseite der Verbrennungsgleichung. Die Begründung dieser Ableitung kann erst in der ausführlichen Darstellung gegeben werden.

Gruppe	Substanz	Formel	m	V	L_J	$\frac{a_1 - a}{m} 576,6$	L_P	W
Alkohole $C_n H_{2n+2} O$	Holzgeist	$C_2 H_4 O$	82	5807,1	822,9	+ 9,0	684,5	5005
	Weingeist	$C_2 H_6 O$	46	7188,6	224,6	+ 12,5	700,8	6720
	Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	88	8958,6	117,4	+ 16,4	782,2	8860
	Cetylalkohol	$C_{16} H_{34} O$	242	10629,2	42,7	+ 19,1	754,4	9987
Säuren $C_n H_{2n} O_2$	Ameisensäure	$C_2 H_4 O_2$	46	1900 ^{?)}	210,0	+ 6,8	288,4	1888?
	Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	8505	161,0	+ 9,6	358,0	3818
	Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	5647	109,7	+ 18,1	488,1	5282
	Baldriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	102	6489	94,7	+ 14,1	526,4	6021
	Palmitinsäure	$C_{16} H_{32} O_2$	268	9818,5	88,5	- 18,0	671,2	8702
Aether $C_n H_{2n+2} O$	Aethyläther	$C_2 H_5 O$	74	9027,6	91,6	+ 15,6	725,6	8409
	Amyläther	$C_5 H_{12} O$	158	10188	42,9	+ 18,2	747,6	9502
Aether $C_n H_{2n} O_2$	Ameisensäure-Methyläther	$C_3 H_6 O_2$	60	4197,4	155,2	+ 9,6	358,0	4004
	Essigsäure-Methyläther	$C_3 H_6 O_2$	74	5844	112,8	+ 11,7	485,4	5083
	Ameisensäure-Aethyläther	$C_3 H_8 O_2$	74	5279	112,8	+ 11,7	485,4	4968
	Essigsäure-Aethyläther	$C_4 H_8 O_2$	88	6298	105,8	+ 18,1	488,1	5924
	Buttersäure-Methyläther	$C_5 H_{10} O_2$	102	6799	91,8	+ 14,1	526,4	6378
	Baldriansäure-Methyläther	$C_6 H_{12} O_2$	116	7376	80,8	+ 14,9	555,5	6916
	Baldriansäure-Aethyläther	$C_7 H_{14} O_2$	180	7834,9	71,6	+ 16,5	578,2	7844
Essigsäure-Amyläther	Essigsäure-Amyläther	$C_7 H_{14} O_2$	180	7971,2	71,6	+ 15,5	578,2	7480
	Baldriansäure-Amyläther	$C_{10} H_{22} O_2$	172	8548,6	54,1	+ 16,8	624,4	7990
	Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{32} H_{64} O_2$	480	10342,2	19,4	+ 19,2	715,9	9665

*) Diese Zahl ist nur eine Schätzung von Favre & Silbermann, da ihr einziger Versuch fast mißlungen ist.

Gruppe	Substanz	Formel	m	V	L_J	$\frac{a_1 - a}{m} 576,6$	L_P	W
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$	Grubengas	$C H_4$	16	18063	—	0	1342,8	11721
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$	Aethylen	$C_2 H_4$	28	11857,8	—	0	767,1	11091
	Amylen	$C_5 H_{10}$	70	11419	188,5	+ 12,4	767,1	10798
	Däcylen	$C_{10} H_{20}$	140	11808	66,8	+ 6,5	767,1	10619
	Undeeylen	$C_{11} H_{22}$	154	11262	60,7	+ 16,9	767,1	10573
	Cetylen	$C_{16} H_{32}$	224	11055	41,7	+ 18,0	767,1	10348
	Metamylen	$C_{20} H_{40}$	280	10928	35,4	+ 18,5	767,1	10213
Acetone $C_n H_{2n} O$	Aceton	$C_3 H_6 O$	58	7803	116,8	+ 9,9	555,5	6874
Aromat. Subst.	Phenylsäure	$C_6 H_5 O$	94	7842,8	110,0	+ 6,1	842,7	7616
Vermischte Substanzen	Kohlenoxyd	CO	28	2408	—	- 10,3	—	2898
	Wasserstoff	H_2	2	34462	—	- 144,1	5869,4	28949
	Kohlearten	C_x	12x	7295 bis 8080	?	- 48	—	?
Cyangas (Dulong) Wasserstoff in Chlor	Cyangas (Dulong)	$C_2 N_2$	52	5195	—	0	—	5195
	Wasserstoff in Chlor	H_2	2	28783,8	—	0	—	23783



Tabelle II.

Berechnung der intramolekulären Verbrennungswärmen und Vergleichung mit den empirischen.

Anmerkung: Wenn man (vgl. S. 20) bezüglich des Einflusses der C-Verbindungen auf co und ch die einfachste Annahme macht, daß co mit jeder am C-Atom haftenden O-Affinität um die Größe α , ch mit jeder am C-Atom haftenden H-Affinität um die Größe β zunimmt, so daß also $co_1 o = \alpha$, $ch_1 h = 2\beta$ u. s. w., so ergeben sich folgende Regeln für die Korrigierung der Verbrennungswärmen: vorangesezten, daß $n = co_1 o + ho - ch_1 h = \alpha + \beta$, d. h. die V.-W. mit 2 O-Aff. zu addieren 4α , 8. für jedes C-Atom mit nur 1 oder 3 O-Affinitäten, zu addieren 3α , 2. für jedes C-Atom mit 2 H-Aff. zu subtrahieren 3β , 5. für jedes mit 4 H zu subtrahieren 3β , 5. für jedes mit 6 H zu subtrahieren 3β . α ergibt sich = 3500, β = 4000. — $co = 16000$ (Ableitung: V.-W. von 1 Mol. $CO = 2co_1 o - oo + 4\alpha = 28.2898$; da nun $2co_1 o - oo - \alpha = v = 87000$, so ergibt sich $co = 16000$). — Für jedes an der vollen Sättigung fehlende H in den H-armeren Verbindungen ist wie aus dem Satze Seite 21 folgt, zu addieren $\frac{1}{2}v + \frac{1}{2}co$.

Gruppe	Name der Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Intramolekuläre Verbrennungswärme		Gefundene intramol. pro Molekül	Differenz	Gruppe	Name der Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Intramolekuläre Verbrennungswärme		Gefundene intramol. pro Molekül	Differenz	
				pro Molekül	pro Grm.							pro Molekül	pro Grm.			
1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.	Grubengas	C_4	18	4u - 8β	11750	11721	+ 29	0,2	12. Oel-säuren.	Acrylsäure	$C_4H_4O_2$	72	8u + 8v + cc + 8α + β	4257		
	Aethylwasserstoff	C_2H_3	20	6u + v - 6β	11483				Oleinsäure	$C_4H_6O_2$	282	8u + 10v + cc +	8006			
	Propylwasserstoff	C_3H_5	44	8u + 2v - 6β	11136				Erucänsäure	$C_{12}H_{20}O_2$	888	4u + 22v + cc +	9170			
	Butylwasserstoff	C_4H_9	58	10u + 3v - 6β	10988											
	Amylwasserstoff	C_5H_{11}	72	12u + 4v - 6β	10689											
	Cetylwasserstoff	$C_{10}H_{21}$	226	34u + 15v - 6β	10624											
2. Alkohole.	Holzgeist	CH_3O	32	8u + 8(a - β)	5109	5005	+ 104	2,1	13. Säure-ether (1 atomig)	Ameisensäure-Methyläther	$C_2H_4O_2$	60	4u + 8a - 2β	3883	4004	- 121 3,0
	Weingeist	C_2H_5O	46	bu + v + 8	6750	6720	+ 30	0,6	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	74	6u + v + 8(a - β)	4919	5088	- 114 9,8	
	Propylalkohol	C_3H_7O	60	7u + 2v + 8	7625				Propionsäure	$C_3H_6O_2$	88	8u + 2v + 8	5807			
	Pseudopropylalkohol	C_3H_9O	60	7u + 2v + 8(a - 5β)	7492				Buttersäure	$C_4H_8O_2$	102	10u + 8v + 6	6451	6378	+ 73 1,1	
	Butylalkohol	$C_5H_{11}O$	74	9u + 5v + 8(a - β)	8189				Baldriansäure	$C_6H_{12}O_2$	116	12u + 4v + 6	6940	6916	+ 24 0,8	
	Amylalkohol	$C_6H_{13}O$	88	11u + 4v + 8	8840	8860	+ 180	2,1	Ameisensäure-Aethyläther	$C_2H_4O_2$	74	6u + v + 8a - 2β	5135	4968	+ 167 8,4	
	Cetylalkohol	$C_{10}H_{21}O$	242	38u + 15v + 8	9787	9987	- 150	1,6	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	88	8u + 2v + 8(a - β)	5807	5924	- 117 1,9	
3. Mehratomige Alkohole.	Glycol	$C_2H_4O_2$	62	4u + v + 6α	4484				Buttersäure	$C_4H_8O_2$	116	12u + 4v + 6	6940			
	Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	5u + 2v + 9α + β	4178				Baldriansäure	$C_6H_{12}O_2$	130	14u + 5v + 6	7228	7844	- 31 0,3	
4. Aether.	Methyläther	C_2H_5O	46	6u + 6(a - β)	7109				Ameisensäure-Amyläther	$C_6H_{12}O_2$	116	12u + 4v + 6a - 2β	7078			
	Aethyläther	C_3H_7O	74	10u + 2v + 6	8592	8409	- 17	0,9	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	74	6u + v + 8a - 2β	7228	7480	- 157 2,1	
	Methyl-Propyläther	C_4H_9O	74	10u + 2v + 6	8592				Buttersäure	$C_4H_8O_2$	130	14u + 5v + 6(a - β)	8099	7900	+ 109 1,8	
	Amyläther	$C_6H_{13}O$	158	22u + 8v + 8	9518	9502	+ 11	0,1	Baldriansäure	$C_6H_{12}O_2$	172	20u + 8v + 6	9860	9855	- 95 0,8	
5. Aldehyde.	Aldehyd	C_2H_4O	44	4u + v + 4α - 2β	5977				Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{12}H_{20}O_2$	460	64u + 50v + 8				
6. Aceton.	Aceton	C_3H_6O	58	6u + 2v + 4α - 6β	6798	6874	- 81	1,9								
7. Fette.	Ameisensäure	CH_3O_2	46	u + 8(a - β)	1511	1888?	- 872?	19,8?	14. Glyceride	a) Fette.		218	14u + 8v + 18α - 8β	4538		
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	8u + v + 8(a - β)	3842	3818	+ 24	0,7	(Triglyceride)	Acetin	$C_2H_4O_2$	218	14u + 8v + 18α - 8β	4538		
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	5u + 2v + 8	4696				Palmitin	$C_{16}H_{32}O_2$	806	98u + 47v +	8888			
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	7u + 8v + 8	5619	5282	+ 337	6,4	Stearin	$C_{18}H_{36}O_2$	890	110u + 58v +	9086			
	Baldriansäure	$C_6H_{12}O_2$	102	9u + 4v + 8	6289	6021	+ 268	4,4								
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	81u + 15v + 8	8822	8702	+ 190	1,8								
	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	85u + 17v + 8	8088											
8. Oxydirtre. Säuren.	Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2u + v + 6α	2911				15. Cyanabkömmlinge.	Cyanägs	C_2N_2	52	v + 6s	5212	5195	+ 17 0,8
	Fleisch-Milchsäure	$C_3H_6O_3$	90	4u + 3v + 6α	8500				Blausäure	CN	27	u + 8s + β	6619			
	Gew. Milchsäure	$C_3H_6O_3$	90	4u + 3v + 6α - 2β	8418				Cyanäure	$CNHO$	48	8s + 8α	2965			
	Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$	182	10u + 5v + 6α	5727											
	Glyoxalsäure	$C_3H_4O_3$	74	u + v + 7α + β	1628				16. Amine.	Aethylamin	C_2H_5N	45	bu + v + s + 2t - 2β	7978		
	Glycerinsäure	$C_3H_8O_4$	106	8u + 2v + 9α + β	2690				Propylamin	C_3H_9N	59	7u + 2v + s + 2t - 2β	8576			
9. Oxalsäuren.	Oxalsäure	$C_2H_4O_4$	90	v + 6α	644				Trimethylamin	$C_9H_{15}N$	59	9u + 8s + 9β	9763			
	Malonsäure	$C_3H_6O_4$	104	2u + 2v + 6α	1971											
	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	4u + 3v + 6α	2988				17. Aminosäuren u. Amide.	Acetamid	C_2H_4NO	59	8u + v + s + t + 8(a - β)	4229		
10. Oxydirtre. Oxalsäuren.	Tartronsäure	$C_2H_4O_5$	120	u + 2v + 9α + β	1871				Carbaminsäure	$C_2H_4NO_2$	61	s + 2t + 8α	1139			
	Aepfelsäure	$C_4H_8O_5$	134	8u + 3v + 9α + β	2825				Carbamid (Harnstoff)	$C_2H_4N_2O$	60	2s + 4t + 4α	2200	2206	- 6 0,8	
	Weinsäure	$C_4H_6O_5$	150	2u + 3v + 12α + 2β	1807											
	Citronensäure	$C_6H_8O_7$	192	4u + 5v + 16α + 2β	2448				Oxaminsäure	$C_2H_4NO_3$	89	v + s + 2t + 7α	1854			
11. Unge- stättigte Kohlen- wasser- stoffe.	Aethylen	C_2H_4	28	4u + 2v + cc	11072	11091	- 19</td									

Es ergeben sich aus diesen Betrachtungen einfache Regeln für die annähernde Berechnung der intramolekulären Verbrennungswärmen, bezüglich deren auf die ausführliche Darstellung verwiesen werden muss (in der Anm. zu Tab. II. sind sie angedeutet). Dieselben erstrecken sich auch auf N-haltige Verbindungen, welche die Cyan- oder Ammoniakgruppe enthalten; in diesen ist für jedes C-N-Paar die Grösse

$$s \left(= \frac{2 \text{co} + \text{nn} - 2 \text{cn} - \text{co}}{2} \right) = 39000,$$

für jedes N-H-Paar die Grösse

$$t \left(= \frac{2 \text{ho} + \text{nn} - 2 \text{nh} - \text{co}}{2} \right) = 10000$$

zu addiren.

Aus den Resultaten dieser Arbeit ist noch hier anzuführen, dass alle aus C, H und O bestehenden Substanzen mit zunehmendem Molekulargewicht sich einem Grenzwerth der Verbrennungswärme pro 1 Grm. annähern; derselbe ist $\frac{2u + v}{14} = 10500$. Für Kohlenwasserstoffe ist dieser Grenzwerth derselbe, bildet aber für die Homologen des Grubengases und des Aethylens nicht den Maximal-, sondern den Minimalwerth.

Für die H-ärmeren Verbindungen lässt sich ferner aus den Verbrennungswärmen ableiten, dass da wo man Grund hat eine doppelte Bindung zweier C-Atome anzunehmen, diese doch nur mit der einfachen Haftwärme cc stattfindet, so dass man in der Berechnung so zu verfahren hat, als ob 2 C-Affinitäten ungesättigt wären (s. Tab. II).

Betreffs der absoluten Grösse der Haftwärmen lassen sich vor der Hand nur folgende Gleichungen aufstellen, deren Unbekannte sich nicht durch Elimination ermitteln lassen:

$$\begin{aligned} 2 \text{ho} - \text{hh} - \text{oo} &= 58000 \\ 2 \text{bcl} - \text{hh} - \text{clcl} &= 48000 \\ 2 \text{co}_2 \text{o} - \text{cc} - \text{oo} &= 37000 *) \\ 2 \text{c}_2 \text{h} - \text{cc} - \text{hh} &= 15000 *) \\ 2 \text{cn} - \text{cc} - \text{nn} &= -41000 \\ 2 \text{nh} - \text{hh} - \text{nn} &= 38000. \end{aligned}$$

[Hierzu 1 Tabellen-Beilage].

Im Anschluss an diesen Vertrag bemerkt Hr. A. Oppenheim, dass er am 14. November 1864 in den *Comptes rendus* der Pariser

*) $\text{co}_2 \text{o}$ soll bedeuten, dass die 8 übrigen Affinitäten des C-Atoms durch O gesättigt sind (also in CO_3); $\text{c}_2 \text{h}$, dass eine der 8 übrigen Affinitäten durch H gesättigt ist (wie in den mittleren C-Atomen homologer Reihen).

Academie, eine hierauf bezügliche Notiz veröffentlicht habe und über-
giebt folgenden Auszug derselben.

A. Oppenheim: Ueber den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit der Constitution der Körper.

In seinem Vortrage über Verbrennungswärme hat Hr. Hermann einige Arbeiten erwähnt, welche seinen interessanten Untersuchungen vorangehen. Da diese sämmtlich bisher in deutsche Journale nicht übergegangen sind und sich darunter auch eine Betrachtung von mir befindet, so erlaube ich mir hier kurz den bisherigen Standpunkt dieser Frage zu bezeichnen.

Schon Hr. Favre *) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Kohle in Stickoxydul mit gröfserer Wärmeentwicklung verbrennt als in Sauerstoffgas und diesen Umstand daraus erklärt, dass in dem Molecül Sauerstoff die Atome fester an einander hängen als in dem Molecül Stickoxydul, dass also eine grössere Energie erforderlich sei, um sie zu trennen, und dass daher im ersten Falle mehr Wärme absorbirt werde als im zweiten. Dass isomere, d. h. verschieden constituirte Verbindungen abweichen, ist ebenfalls von Hrn. Favre und Silbermann hervorgehoben werden.

Später (1864. *C. R. de l'Ac. d. ch.*) machte Hr. Berthelot darauf aufmerksam, dass Ameisensäure, welche er aus Kohlenoxyd und Wasser gebildet hatte, eine grössere Verbrennungswärme besitze als Kohlenoxyd und leitete, da Wasser bereits ein verbrannter Körper sei, die überschüssige Wärme davon ab, dass dieselbe bei Bildung der Säure aus unerklärten Gründen absorbirt worden sei und bei ihrer Zersetzung wieder frei werde. Den Grund dieser Absorption nun habe ich (siehe *C. R.* und *Bull. de la Soc. Chim.* 1864) in der Constitution der Säure zu finden geglaubt. Dieselbe besteht aus Formyl CHO und Hydroxyl HO. Das Wasser muss sich bei ihrer Bildung also in H und HO zerlegen, wodurch eine bestimmte Wärmemenge a absorbirt wird während das Kohlenoxyd sich unter Wärmeentwicklung mit H und HO verbindet. Nennen wir die so entwickelte Wärme t, so wird also bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd die Wärmemenge a—t absorbirt und dies ist es welches bei ihrer Zersetzung wieder frei wird und die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds vermehrt. Ist f die Verbrennungswärme der Ameisensäure, c die des Kohlenoxyds, so ist $f = c + a - t$.

Als Beweis dieser Erklärung hat nun folgende Betrachtung gedient. Hrn. Kolbe's Synthese der Ameisensäure kommt im Wesentlichen darauf hinaus, dass ein Molecül Kohlensäure CO, sich mit

*) Siehe Wurtz *Leçons de Philosophie Chimique* p. 68 Anmerkung.

Molecül Wasserstoff H_2 verbindet. Wir kennen aber nicht isomere, sondern nur eine Ameisensäure. Auf welchem Wege es auch gebildet sein möge, muss sie also dieselbe Verbrennungs- haben. Ist nun wirklich die Wärmeabsorption in der Um- g der Moleküle begründet, so müssen wir auf identische Gle- ikommen, welche Bildungsweise der Ameisensäure wir auch ger Weise) in Betracht ziehen. In der That erhalten wir für these aus Kohlensäure die Gleichung $f = 2a + c - a - t = e$ wie oben, wo a die Verbrennungswärme von H_2 , c die Wärme ist, die durch Zerlegen von CO_2 in CO und O frei wird. Fer- tis die Verbrennungswärme von einem Molecül Ameisensäure ade eben so viel die Verbrennungswärme von einem Molecül stoff übersteigen, wie sie die Verbrennungswärme von einem Kohlenoxyd übersteigt. Das heisst aber nach dem eben Ge- die Verbrennungswärme von einem Molecül Wasserstoff H_2 , teich sein der Verbrennungswärme von einem Molecül Kohlen- O .

echnen wir Favre und Silbermann's Beobachtungen, so wir die beiden Zahlen 68800 und 67300. Ihre Differenz noch außerhalb der Fehlergrenzen der vorliegenden Versuche. Es ist noch hervorzuheben, dass die Ungenauigkeit der bis- Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure das sionnement nicht stört. Es genügt, dass dieselbe grösser sei Verbrennungswärme von CO oder H_2 , was auch neuere Ver- on Berthelot bestätigen.

andere Fälle, welche auf einen Zusammenhang zwischen ion und Verbrennungswärme hindeuten, habe ich in der oben Abhandlung aufmerksam gemacht.

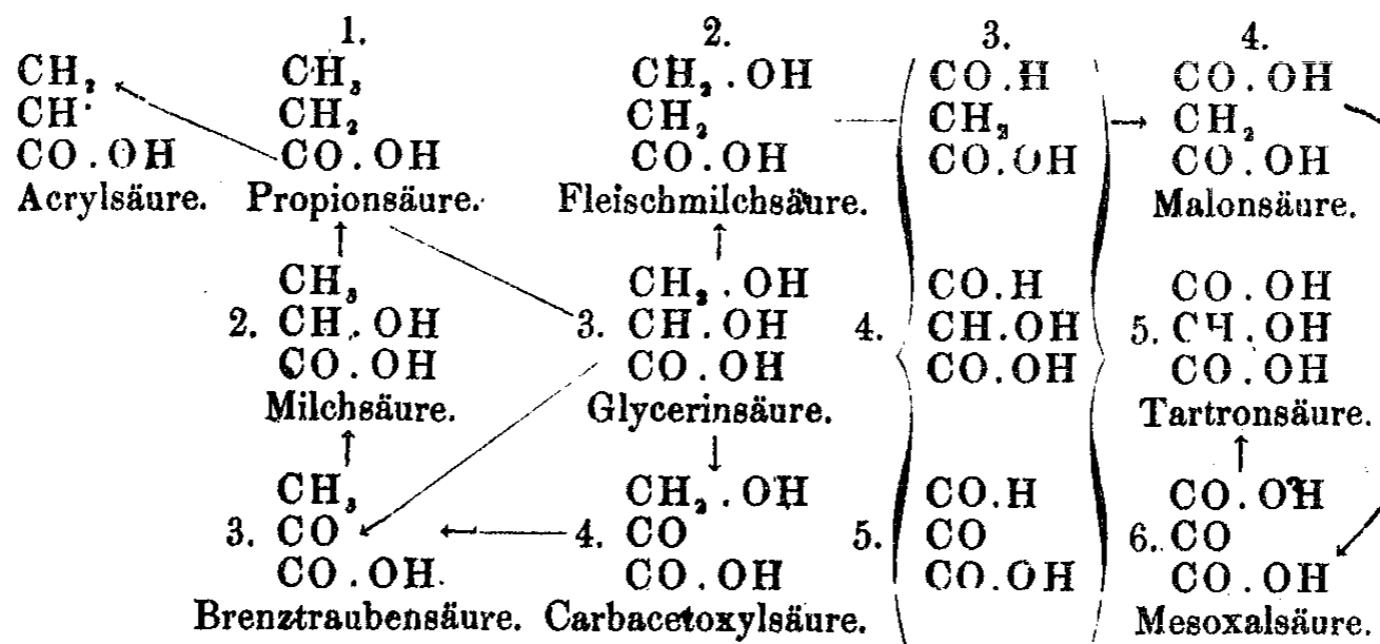
ndlich hat Hr. Forster in dem Artikel des *Dictionary of Chem-* ol. III. 1865 Betrachtungen über die Haftwärme von H_2 an an C_2 und von C an C angestellt, welche jedoch, da die Haft- von O an O nicht in Betracht gezogen ist, von Hrn. Her- Untersuchungen abweichende Resultate geben.

3. H. Wichelhaus: Ueber organische Säuren von 3 At. Kohlenstoff. *)

stickstofffreien Säuren von 3 At. Kohlenstoff kann man in hema folgender Art zusammenstellen, welches nicht nur die ion und den Zusammenhang der einzelnen Glieder dieser sondern noch einige allgemeine Gesichtspunkte hervortreten

gl. hierzu Ann. Chem. u. Pharm. CXLIII, 1 u. CXLIV, 851.

lässt, die bei der Beurtheilung der wechselseitigen Beziehungen von Säuren höherer Ordnung Anhaltspunkte bieten dürften.



Die von der Propionsäure ausgehende Horizontal-Reihe bezeichnet die Veränderungen der Methylgruppe durch Oxydation innerhalb des Propionsäure-Moleküls, nach Analogie der fortlaufenden Oxydations-Reihe, welche die Säuren von 2 At. Kohlenstoff: die Essigsäure, Glycerolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure bilden.

Außerdem gibt es für die Propionsäure eine 2te Oxydations-Reihe, die durch Veränderungen des Mittelgliedes CH_2 zu Stande gebracht wird und deren Glieder in verticaler Linie zusammengestellt sind. Durch Combination dieser beiden möglichen Veränderungen entstehen die übrigen 6 numerirten Säure-Formeln.

Es ist nun zunächst zu bemerken, dass, wenn man die Formeln mit Zahlen bezeichnet, welche durch die beiden Reihen fortlaufen, die gleichen Zahlen immer Säuren andeuten, die entweder isomer sind, oder sich um 1 Molekül H_2O unterscheiden.

Diese letztere Verschiedenheit in der Zusammensetzung von Körpern, welche auf gleicher Stufe der Oxydation stehen, beruht darauf, dass die Oxydation verschiedene Wege einschlagen kann, nämlich entweder 2 H-Atome entfernt oder 1 O-Atom hinzugefügt. Diesen beiden Wegen der Oxydation entsprechen zwei verschiedene Methoden der Reduction, und es entstehen daher durch Einwirkung von HJ , welcher 1 At. O entfernt, und durch Behandlung mit Natriumamalgam, welche die Aufnahme von 2 At. H. zur Folge hat, die beiden Säuren, welche auf gleicher Stufe der Oxydation (No. 3) stehen, sich aber um 1 Molekül H_2O unterscheiden, aus demselben Körper der nächst höheren Oxydationsstufe, der Carbacetoxylsäure.

Aus den vielfältigen Uebergängen der Säuren in einander, welche einen vollständigen Zusammenhang der wirklich bestehenden zu Stande gebracht haben und in dem Schema durch Pfeile angedeutet sind, lassen

sich wiederum 2 fortlaufende Reihen zusammenstellen: die Reductions-Reihe, welche die Säuren 3, 2, 1 in der durch die Pfeile angedeuteten Weise aus 4 entstehen lässt, ist continuirlich: die Oxydations-Reihe, welche die isomeren 2 und 4 mit 6 verbindet, überspringt jedesmal ein Mittelglied, nämlich dasjenige welches nur 2 H weniger, aber nicht 1 O mehr enthält.

Den Ausgangspunkt für die sämmtlichen Uebergänge bildet die Glycerinsäure, welche die größte Anzahl einzelner Atome enthält und die vielseitigste Gliederung zeigt.

Es gibt nun noch einige stickstoffhaltige Derivate der Propionsäure, namentlich das Alanin und die Cyanpropionsäure, welche beide Isomere erwarten lassen.

Die Darstellung dieser letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eller begonnen und zwar ausgehend von der β Jodpropionsäure.

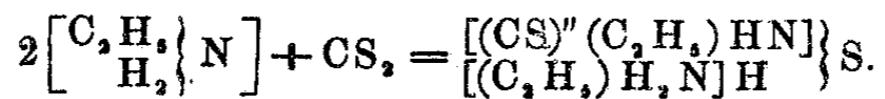
Dieselbe zeigt einen leichten Austausch des Jods beim Behandeln mit Ammoniak sowohl wie mit Cyankalium: die Producte sind aber schwer zu gewinnen. Wir hoffen bessere Ausbeute zu erhalten bei Anwendung von Jodpropionsäure-Aether.

Die Angabe von Beilstein *), nach welcher bei Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung der Jodpropionsäure etwas Anderes, als der Aether entstehen soll, können wir nicht bestätigen.

Das durch Wasser ausgefällte Product dieser Reaction siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 200° und enthält 54,9 % J; für $C_3H_4JO_2$. (C_2H_5) berechnen sich 55,6 % J. Der unbedeutende Verlust an Jod hat bei der Destillation stattgefunden, nach welcher die rosa gefärbte Flüssigkeit mit Quecksilber geschüttelt wurde.

4. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, prächtige sechseitige Tafeln. Diese Krystalle, welche bei 103° schmelzen und bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung sublimiren, sind das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbonsäure.

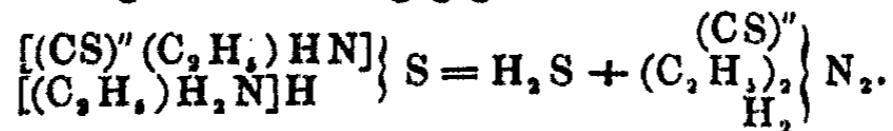


Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge versetzt, liefert es unter Aethylaminentwickelung, das Natriumsalz

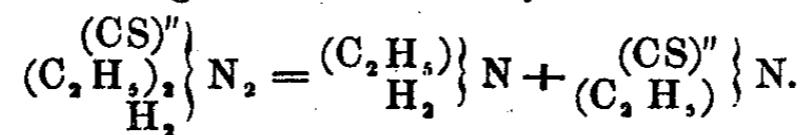
*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXII, 369.
I/4

der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Wird mehr Salzsäure zugesetzt, so lösen sich diese Tropfen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff auf; die Flüssigkeit enthält alsdann nur noch chlorwasserstoffsaurer Aethylamin.

Durch die anhaltende Einwirkung der Wärme erleidet das äthylsulfocarbamsaure Aethylamin eine wesentliche Veränderung. Schon beim Erhitzen im Wasserbade entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas, noch leichter erfolgt die Abscheidung dieses Gases, wenn die alkoholische Lösung unter Druck bis auf 110° — 120° erhitzt wird. Verdampft man, sobald der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so bleibt ein ölartiges Liquidum zurück, welches gleichfalls zu Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen schon bei 77°, sie lösen sich ebenfalls in Alkohol und unterscheiden sich von dem äthylsulfocarbamsauren Aethylamin dadurch, dass sie in Wasser viel weniger löslich sind. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag. Die neue Substanz ist das Diäthylsulfocarbamid, oder der geschwefelte Diäethylharnstoff, dessen Bildung durch folgende Gleichung gegeben ist:



Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon beim gelinden Erwärmen ein Dampf von stechendem Senföl-Geruch. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 134° einen constanten Siedepunkt. Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie das Sulfocyanäthyl, welches man durch Destillation von Schwefelcyanmetallen mit äthylschwefelsaurem Kalium erhält. Die neue Verbindung bildet sich also, der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich, durch Abspaltung von Aethylamin aus dem geschwefelten Diäethylharnstoff,



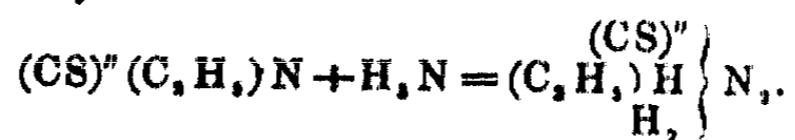
Sie unterscheidet sich aber von dem ihr gleich zusammengesetzten Sulfocyanäthyl in allen ihren Eigenschaften. Der Siedepunkt des neuen Körpers liegt um 12 Grad niedriger als der des bereits bekannten. Mit der Haut in Berührung gebracht, erzeugt derselbe einen brennenden Schmerz; sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen, Eigenschaften, welche dem Sulfocyanäthyl nicht angehören. Am auffallendsten aber zeigt sich der Unterschied im Verhalten zu den Ammoniaken; während das gewöhnliche Sulfocyanäthyl von dem Ammoniak

niak gar nicht oder nur schwierig verändert wird, fixirt der neue Körper das Ammoniak und seine Derivate mit der größten Leichtigkeit.

In der That liegt hier eine Verbindung vor, welche sich sowohl ihren physikalischen Eigenschaften als auch ihrem chemischen Verhalten nach dem Senföl direct an die Seite stellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit die schöne Arbeit Will's über dieses Öl von Neuem gelesen; so weit sich meine Versuche erstrecken, ist der Parallelismus zwischen den beiden Substanzen ein vollkommener und ich will daher der Kürze halber die neue, in diesem Aufsatz beschriebene Verbindung mit dem Namen Aethylsenföl bezeichnen.

Hier mögen noch einige Derivate des neuen Körpers kurz erwähnt werden.

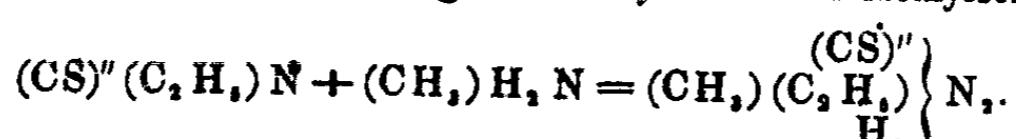
Aethylsulfocarbamid, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsenföl



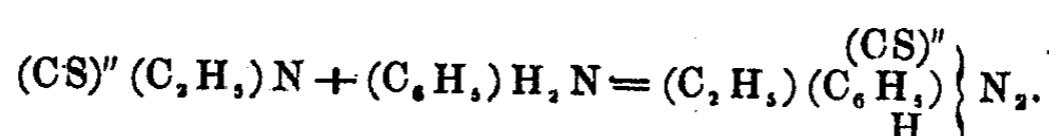
Krystalle welche bei 89° schmelzen.

Diethylsulfocarbamid, erhalten durch Behandlung des Aethylsenföls mit Aethylamin, identisch mit dem Körper, aus welchem das Aethylsenföl ursprünglich dargestellt ward.

Methyläethylsulfocarbamid, krystallinisches, bei 54° schmelzendes Product der Einwirkung des Methylamins auf Aethylsenföl



Aethylphenylsulfocarbamid, gebildet durch Behandlung des Aethylsenföls mit Anilin



Bei 145° schmelzbare Krystalle, isomer mit einem durch Einwirkung des Aethylamins auf Phenylsenföl gebildeten Producte, welches schon bei 97° schmilzt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich gleichfalls in der Methyl- und Amylreihe, und wie zu erwarten stand, mit ähnlichen Ergebnissen ausgeführt. Ich beabsichtige, die in dieser Richtung gesammelten Beobachtungen ausführlicher zu veröffentlichen, allein die Existenz zweier Reihen von Verbindungen, welche die Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffssäureäther besitzen, dürfte schon jetzt als festgestellt zu betrachten sein. In der Methyl-, Aethyl- und Amylgruppe sind die Glieder beider Reihen bereits bekannt, in

der Allyl- und Phenylgruppe sind bis jetzt nur die Senföle nachgewiesen, allein man kann nicht bezweifeln, dass ferner Versuche auch die Körper kennen lehren werden, welche in den letztgenannten Gruppen den gewöhnlichen Schwefelecyanwasserstoffsäureäthern entsprechen.

Wollte man sich schon jetzt über die verschiedene Constitution der Glieder beider Reihen Rechenschaft geben, so wäre wohl die einfachste Auffasung, die Verkettung der Kohlenstoffatome als in dem einen Fall durch den Schwefel, im anderen durch den Stickstoff bewerkstelligt anzunehmen. Um den einfachsten Fall, nämlich das Glied der Methylreihe zu beleuchten, so würde das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in der alten Verbindung mit dem Schwefel, in der neuen Verbindung mit dem Stickstoff vereinigt sein. Diese Auffassung findet eine Stütze, sowohl in der Bildungsweise, als auch in den Zersetzungen beider Körper. Ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung auf diese Frage zurückzukommen.

Der Präsident theilt mit, dass nach der demnächst zu publicirenden Geschäftsordnung des Vorstandes „alle Mittheilungen, die im Berichte erscheinen sollen, vor Schluss der Sitzung dem vorsitzendem Secretär übergeben werden müssen.“

Für die nächste Sitzung (am 10. Februar) sind nachstehende Vorträge angekündigt:

- 5) Ad. Remelé: Ueber die Constitution der Hypersthene.
 - 6) A. Ladenburg und H. Wichelhaus: Ueber die Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen.
 - 7) C. Gräbe: Ueber die Constitution des Naphthalins.
 - 8) O. Liebreich: Ueber die Reactionen der thierischen Gewebe.
-

Sitzung vom 10. Februar.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird die Fassung der No. 3 der „Berichte“ genehmigt.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

E. Ador, Stud. chem., Berlin,
C. Borgmann, Stud. chem., Berlin,
C. Dreher, Dr. phil., Berlin,
M. Goldschmidt, Dr. phil., Berlin,
H. Grothe, Dr. phil., Rummelsburg,
H. Hüssener, Dr. phil., Berlin,
S. Marasse, Stud. chem., Berlin,
C. W. Meyer, Hütten-Ingenieur, Berlin,
B. Schwalbe, Dr. phil., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

L. Darmstädter, Dr. phil., Heidelberg,
Delbrück, Dr. phil., Fabrikdirector, Züllchow b. Stettin,
Horstmann, Dr. phil., Privatdocent, Heidelberg,
A. Schmidt, Professor, Dorpat,
C. Tillmanns, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Crefeld.

Eingelaufene Bücher:

Gudberg & Waage: „*Études sur les affinités chimiques.*“

Bulletin de la soc. chim. de Paris, Jahrg. 1867.

The chemical News, Jahrg. 1866 und 1867.

Pelouze & Fremy: „*Traité de chimie générale.*“

*

Vorträge.

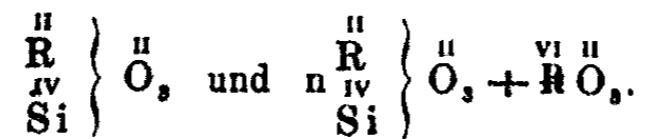
5. Ad. Remelé: Ueber die Constitution der Hypersthene.

Es giebt bekanntlich in der Natur mehrere Mineralarten, welche wesentlich aus Silicaten von Monoxyden bestehen, in denen aber mitunter mehr oder minder bedeutende Mengen von Sesquioxiden, Thonerde und Eisenoxyd, angetroffen werden. In solchen Fällen hat die Deutung der von den Sesquioxiden gespielten Rolle ihre eigenthümlichen Schwierigkeiten, die besonders bei den Gliedern der Amphibol- und der Pyroxengruppe, den Hornblenden und Augiten, hervorgetreten sind. Da die thonerdehaltigen Hornblenden und Augite stets weniger Kieselsäure als die thonerdefreien enthalten, so lag es nahe, in ersteren die Thonerde als Säure aufzufassen, d. h. eine Isomorphie der Bisilicate und Bialuminate von Monoxyden anzunehmen —, eine Voraussetzung, welche durch die Rechnungen scheinbar bestätigt wurde. Hr. Rammelsberg, der vor zehn Jahren nachwies, dass alle Hornblenden, genau wie die Augite, in der Hauptsache lediglich Bisilicate sind, fand aber in denjenigen Hornblenden, welche Thonerde einschliessen, neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd; und obwohl die Analogie in der Constitution dazu führen musste, dem Eisensesquioxyd a priori die nämliche Rolle wie der Thonerde zuzuschreiben, standen doch die ermittelten Sauerstoffverhältnisse dieser Annahme direct entgegen. Um die allgemeine Bisilicatformel aufrecht zu erhalten, sah sich der genannte Forscher genöthigt, in den thonerdehaltigen Hornblenden das Eisenoxyd nicht als Säure, sondern als Basis anzusprechen, so dass also diese Mineralien sich als monoxydische Bisilicate darstellten, wovon ein Theil durch Bialuminat von Monoxyden, ein anderer durch Bisilicat von Eisenoxyd vertreten war. Das Gezwungene dieser Auffassung, die den Sesquioxiden eine zweifache Stellung anwies, hatte sich Hr. Rammelsberg nicht verhehlt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit *) jedoch hat derselbe Chemiker die angedeuteten Schwierigkeiten auf Grund der neueren chemischen Ansichten in eleganter Weise gelöst. Indem er die Sesquioxide vorläufig von der Berechnung ausschloß, stellte es sich heraus, dass die übrigen Bestandtheile bei sämtlichen Hornblenden und Augiten eine der Bisilicatformel entsprechende Verbindung ausmachen. In den thonerdehaltigen Repräsentanten dieser Mineralgruppen sind aber dem Bisilicate die Sesquioxymoleküle einfach in isomorpher Mischung angelagert; dies erklärt sich leicht, da beide Theile eigentlich analog construirt sind, ganz dieselben Sättigungsverhältnisse darbieten: hier wie dort stehen 3 Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs 6 Ver-

*) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges., Bd. XIX, S. 496.

wandtschaftseinheiten der anderen Elemente gegenüber. Die thonerde-freien Hornblenden (Tremolit etc.) und Augite (Diopsid etc.) und die thonerdehaltigen (gemeine Hornblende, gemeiner Augit) werden demnach ausgedrückt durch die allgemeinen Formeln:



Das Radical R^{II} wird gebildet durch Mg, Ca, Fe und Mn, R^{VI} besteht aus Al und Fe. In den Hornblenden ist außerdem eine gewisse Quantität Alkalimetall vorhanden, wovon je 2 Atome an Stelle von 1 Atom der zweiwerthigen elektropositiven Elemente auftreten.

Ich habe nun bei den Hypersthenen eine überraschende Bestätigung der vorgebrachten Ansichten des Hrn. Rammelsberg gefunden, wie ich der geologischen Gesellschaft am 31. Juli vorigen Jahres schon kurz mittheilte. Durch die spärlichen und zum Theil mangelhaften Analysen, die bisher an Probestücken dieses Minerals ausgeführt worden waren, hatte sich wenigstens soviel ergeben, dass hier wiederum ein Bisilicat von Monoxyden (Eisenoxydul, Magnesia, Kalk) vorliegt. Thonerde führen diese früheren Analysen höchstens in kleinen Mengen an; außerdem ist in denselben alles Eisen durchweg als Oxydul angegeben.

Meine specielle Untersuchung galt dem Hypersthen von Farsund in Norwegen, welcher ausgeprägt krystallinische Massen bildet und von jeder fremden Beimengung frei unter dem Mikroskop sich erweist. Diese Substanz nahm sofort durch die Auffindung eines sehr bedeutenden Thonerdegehaltes ein besonderes Interesse in Anspruch; überdies stellte sich die neue Thatsache heraus, dass neben Eisenoxydul eine ansehnliche Menge Eisenoxyd vorhanden ist. Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Resultate:

		Sauerstoff
Kieselsäure	47,81	25,50
Thonerde	10,47	4,89
Eisenoxyd	3,94	1,18
Eisenoxydul	10,04	2,23
Manganoxydul	ger. Spur	
Magnesia	25,31	10,12
Kalk	2,12	0,61
		<hr/> 99,69.

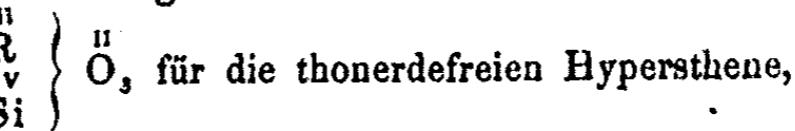
Die Sauerstoffverhältnisse sind:

$$\text{R} : \text{Si} = 1 : 1,97;$$

$$\text{R} : \text{R} : \text{Si} = 1 : 2,13 : 4,2;$$

$$\text{R} : \text{R}, \text{Si} = 1 : 6,33.$$

Man sieht, dass auch hier nach Abzug der Sesquioxide geblieben ist Bisilicat, und zwar nur mit zweiwerthigen metallischen Radicalen, übrigbleibt. Vereinigung des Bisilicates mit einer grösseren Menge von Sesquioxiden durch Zusammentreten der beiderseitigen, in ihrem Bau übereinstimmenden Moleküle, wie dieselbe bei den thonerdehaltigen Hornblenden und Augiten hervortritt, ist somit für eine fernere Reihe von Mineralien, die Hypersthene, mit Bestimmtheit dargethan. Die allgemeinen Formeln der letzteren sind genau die der verschiedenen Hornblenden und Augite:



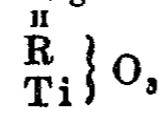
worin $\text{R} = \text{Mg, Fe und Ca}$, $\text{R}_2 = \text{Al und Fe}$.

In der Zusammensetzung, soweit von den Sesquioxiden abgesehen wird, und in gewissen anderen Merkmalen nähert sich dieses Vorkommen den dem Hypersthen verwandten Bronciten, doch ist das gefundene spec. Gew., 3,386, ganz das der übrigen Hypersthene. Die selbständige, von der Kieselsäure unabhängige Rolle der Thonerde (sowie des Eisensesquioxys) verräth sich theilweise schon durch den entsprechend geringeren Kieselsäuregehalt des Farsunder Hypersthens, indem die meisten anderen Hypersthene 51½ Proc., die gleich dem ersteren an Magnesia reicheren und an Eisenoxydul ärmeren Broncrite bis zu 56 und 58 Proc. Kieselsäure enthalten.

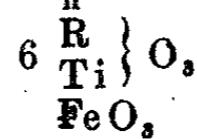
Es scheint, dass bei den sesquioxidhaltigen Mineralien 6 Mol. Bisilicat (Bititanat im Titaneisen) gegen 1 Mol. Sesquioxid mit besonderer Vorliebe auftreten. Wie dies aus den Untersuchungen des Hrn. Rammelsberg hervorgegangen ist, so gilt es den obigen Zahlen zufolge (welche das Atomverhältniss $\text{R} : \text{Si} = 1 : 6,3$ ergeben) auch für den Farsunder Hypersthen. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ein klares Bild der fraglichen Beziehungen:

Titaneisengruppe.

Titaneisen von Layton's Farm,
von Hofgastein etc.



Ilmenit.

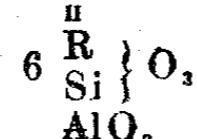


Amphibol- oder Hornblendegruppe.

Tremolit etc.
(gleichwie Diopsid.)

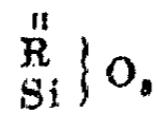


Karinthin.

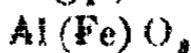
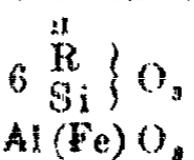


Hypersthengruppe.

Gewöhnlicher Hypersthen
(gleichwie Broncit.)



Hypersthen von Farsund.



Nachschrift. — Als ich diesen Vortrag vollendet hatte, erfuhr ich *), dass Pisani denselben Hypersthen untersucht hat. Da Der-selbe jedoch die relativen Mengen der Eisenoxyde zu bestimmen un-terlassen hat, so konnte er zu den im Vorstehenden angeführten Schlu-ssen bezüglich der Constitution des Hypersthens nicht gelangen.

6. A. Ladenburg und H. Wichelhaus: Ueber die Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen.

Die bekannten Reactionen von Brom auf organische Verbindungen haben entweder die Addition eines Moleküls Br, oder die Substitution von H durch Br unter Austritt von Bromwasserstoff zur Folge; die Einwirkung, die wir besprechen wollen, besteht in der Ausscheidung von Aethyl als Bromäethyl aus Molekülen, welche als näheren Bestand-theil Aethoxyl, die dem Hydroxyl entsprechende Gruppe OC_2H_5 , enthalten und die sich als ätherartige Verbindungen bezeichnen lassen.

Bei Weitem nicht alle Äthoxylhaltigen Verbindungen zeigen diese Reaction mit Brom; das Eintreten derselben scheint abhängig zu sein von der Natur des Platzes, den das Aethoxyl einnimmt, d. h. von seinem Verhältnisse zu den anderen näheren Bestandteilen der Verbindung: wir wünschen uns die Entscheidung der Frage, in welchen Fällen dieselbe Anwendung findet, vorzubehalten und theilen vorläufig mit, was wir bisher darüber beobachtet haben.

Die 3 Verbindungen von 1 At. C., welche mehr als ein Aethoxyl im Molekül enthalten: der Kohlensäure-Aether $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, der dreibasische Ameisensäure-Aether $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, und der Basset'sche Orthokohlensäure-Aether $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, zeigen sämtlich diese Reaction und wir haben sie genau verfolgt bei einer derselben, dem dreibasischen Ameisensäure-Aether.

Auf diesen Körper wirkt Brom in der Kälte ein, indem die Farbe sofort verschwindet und die Masse sich gelinde erwärmt, ohne dass dabei eine Spur Bromwasserstoff entwiche.

Für ein Molekül des Aethers ist 1 At. Br. erforderlich, damit eine leichte Färbung bleibe und die ganze Menge des ersteren Körpers

*) *Des Cloizeaux, Nouvelles Recherches*, Paris 1867, p. 66; Separat-Abzug aus dem noch nicht erschienenen Bd. XVIII der *Mémoires des savants étrangers*.

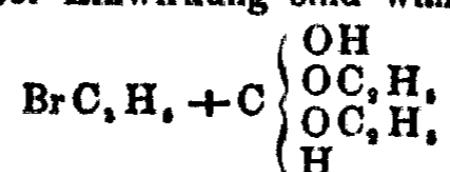
umgewandelt werde. Man erhält bei der Destillation des Productes eine dem Gewichte des angewandten Broms entsprechende Menge Bromäthyl, sowie eine bedeutende hochsiedende Fraction, die bei der Rectification sehr bald einen constanten Siedepunkt bei 126° zeigt.

Der so erhaltene Körper ergab bei der Analyse 51,25 pCt. C und 8,53 pCt. H und wurde durch alkoholische Kalilauge unter Bildung von Kaliumcarbonat zersetzt. Er ist daher ohne Zweifel Kohlensäure-Aether, dessen Siedepunkt auf 125 — 126° angegeben wird und der 50,85 pCt. C und 8,48 pCt. H enthält.

Die Bildung von Kohlensäure-Aether aus dreibasischem Ameisensäure-Aether würde sich von selbst erklären, wenn bei der Reaction Bromwasserstoff entwichen und 1 Molecül Br_2 verbraucht worden wäre: das Gewicht des entstandenen Bromäthyls hätte dann nur die Hälfte von der aus dem angewandten Brom berechneten Menge betragen dürfen.

So aber ist die Reaction nur in dem Sinne zu erklären, dass der entstandene Bromwasserstoff sogleich auf ein zweites Molecül des dreibasischen Ameisensäure-Aethers unter abermaliger Bildung von Bromäthyl einwirkt.

Die Producte dieser Einwirkung sind wahrscheinlich:



Der letztere Körper, welcher ein Mittelglied zwischen dem Aethyläther des Glycerins von 1 At. C. (dem 3 basischen Ameisensäureäther) und diesem Glycerin selbst ist, scheint aber nicht beständig zu sein, sondern sich bei der Destillation zu zersetzen in Ameisensäureäther und Alkohol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. In der That weist nicht nur der Umstand, dass auf die zwischen 50 und 100° übergehenden Theile des Products Brom von Neuem unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromäthylbildung einwirkt, auf die Gegenwart von Alkohol hin, sondern haben wir auch den Ameisensäureäther mit Sicherheit nachweisen können: die mittleren Fractionen wurden mit Kalilauge gekocht, mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagierte sauer, reducire Silbernitrat beim Kochen und schied aus aufgelöstem Quecksilberoxyd beim Erhitzen Quecksilberoxydul ab; es enthielt also Ameisensäure.

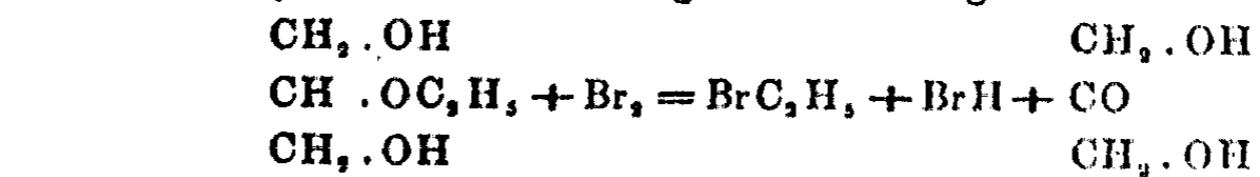
Hiernach wird die Reaction des Broms auf den 3 basischen Ameisensäureäther durch folgende 2 Gleichungen angedeutet:

- 1) $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Br}_2 = \text{BrC}_2\text{H}_5 + \text{BrH} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- 2) $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HBr} = \text{BrC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CHO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Für diesen Verlauf sprechen die Gewichtsmengen der Producte, die wir erhielten. Die erste Reaction des Broms auf 3 basischen Amei-

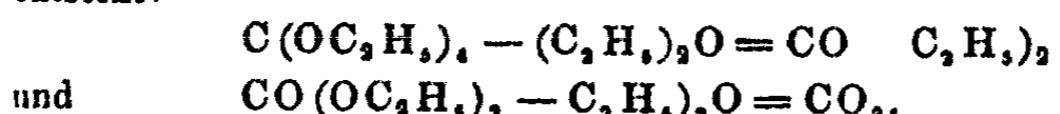
sensäureäther besteht also in Entfernung von C_2H_5 und von H; sie hat die vollständige Anlagerung eines vorher nur mit einer Affinität gebundenen O-Atoms an C zur Folge und kehrt somit die Einwirkung von nascrendem Wasserstoff auf organische Verbindungen, die vollständig an C gebundene O-Atome enthalten, um.

Man sieht leicht die Analogien, die sich daraus ergeben: wenn aus Aceton durch nascrenden Wasserstoff Acetonalkohol gebildet wird, so muss bei analogem Verlauf der Reaction von Brom auf den Aethyläther des Acetonalkohols wieder Aceton entstehen; man wird ferner aus dem Aether des Glycerins den Typus einer neuen Körperklasse, das Aceton-Glycol erhalten nach folgender Gleichung:



Die Darstellung dieses letzteren Körpers wollen wir zunächst versuchen.

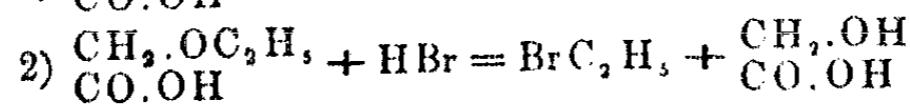
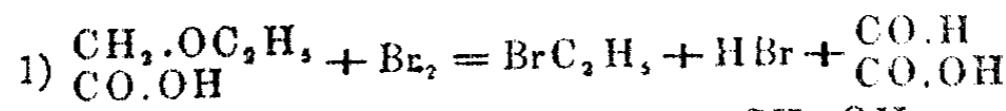
Auf den vierbasischen oder Ortho-Kohlensäureäther wirkt nun Brom ebenfalls schon in der Kälte, und auf den gewöhnlichen Kohlensäureäther beim Erwärmen unter Austritt von Bromäthyl ein, indem aus dem ersten Körper der zweite und aus dem zweiten Kohlensäure-Anhydrid entsteht, also in beiden Fällen ein Product, welches 1 Molekül $(C_2H_5)_2O$ weniger enthält als der Körper, aus dem es entsteht:



Es bilden sich dabei Zwischenproducte. über die wir noch nicht ins Klare gekommen sind.

Die hier besprochene Reaction lässt sich nicht anwenden auf die gewöhnlichen Säure-Aether, diejenigen Verbindungen, welche Aethoxyl in einer vollständigen Carboxylgruppe enthalten: Essigäther erzeugt kein Bromäthyl, Oxaläther und Benzoäther können stundenlang mit Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden, ohne dass nachher Bromäthyl nachzuweisen wäre.

Dagegen scheinen die Derivate der fetten Säuren, welche Aethoxyl neben der Carboxylgruppe enthalten, der Reaction unterworfen zu sein, während die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe nicht beeinflusst werden. Wenigstens hat uns Methylsalicylsäure kein darauf hindeutendes Resultat gegeben, während aus Aethylglycolsäure $CH_3 \cdot OC_2H_5$ durch Erhitzen mit Brom eine dem Gewichte $CO \cdot OH$ des letzteren entsprechende Menge Aethyl als Bromäthyl erhalten wurde und sich wahrscheinlich Glyoxalsäure und Glycolsäure bildeten nach folgenden Gleichungen:

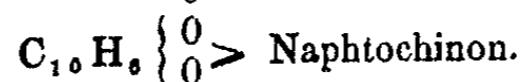
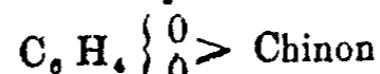


Wir werden diese Reaction auch mit Aethylmilchsäure versuchen durchzuführen und darauf zurückkommen.

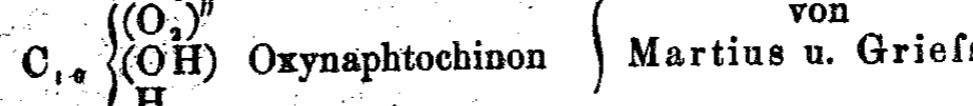
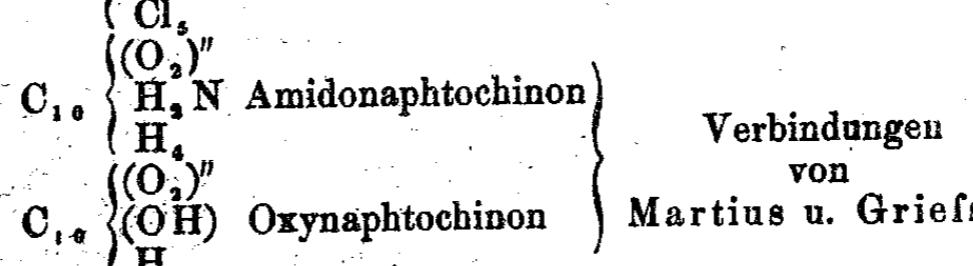
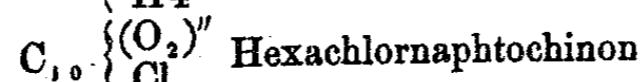
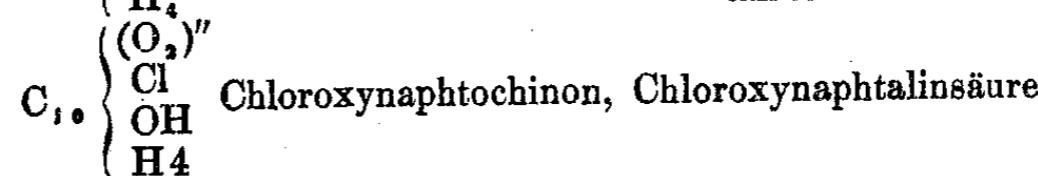
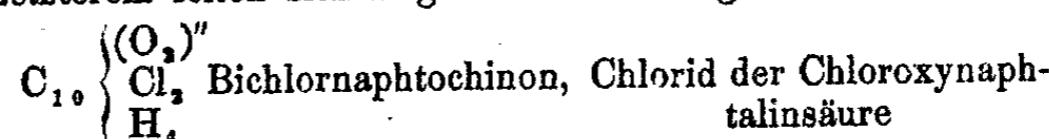
7. Carl Graebe: Ueber Naphtalin.

Die Chloroxynaphtalinsäure und diejenigen Derivate des Naphtalins, welche derselben an die Seite zu stellen sind, waren in theoretischer Beziehung bisher vollkommen vernachlässigt worden und die Chemie war daher über die Constitution dieser Verbindungen im Unklaren geblieben. Meine Untersuchung über die Chinongruppe, die ich auf der vorjährigen Naturforscherversammlung mitgetheilt habe und die in Kurzem ausführlich erscheinen wird, hat mir den Weg zur Aufklärung der chemischen Natur der genannten Körper gebahnt und es mir möglich gemacht, nachzuweisen, dass dieselben als Chinone anzusehen sind und dass sie daher zum Naphtalin in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Chinone mit sechs Atomen Kohlenstoff zum Benzol.

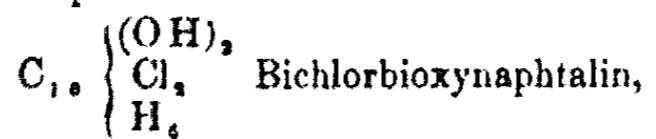
Aus dem Naphtalin geht durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch die zweiwerthige Gruppe $(\text{O}_2)''$ das Chinon des Naphtalins hervor, dem ich den Namen Naphtochinon ertheile.



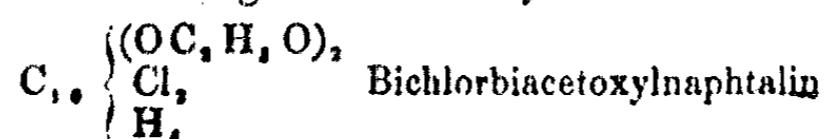
Von Letzterem leiten sich folgende Verbindungen ab.



Als Beweis, dass diese Formeln richtig sind, führe ich vor Allem das Verhalten dieser Körper gegen Reductionsmittel an, welche sie in die den Hydrochinonen entsprechenden Bioxynaphtaline überführen. Aus dem Bichlornaphthochinon entsteht auf diese Art,

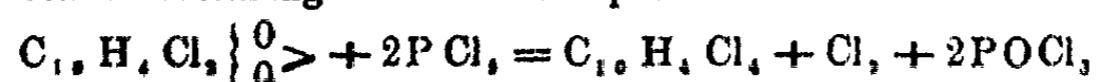


welches durch Einwirkung von Chloracetyl in



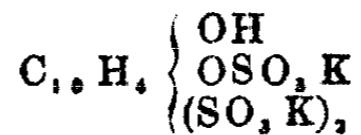
übergeht.

Fünfachchlorphosphor und Bichlornaphthochinon geben nach folgenden beiden Gleichungen Pentachlornaphthalin.

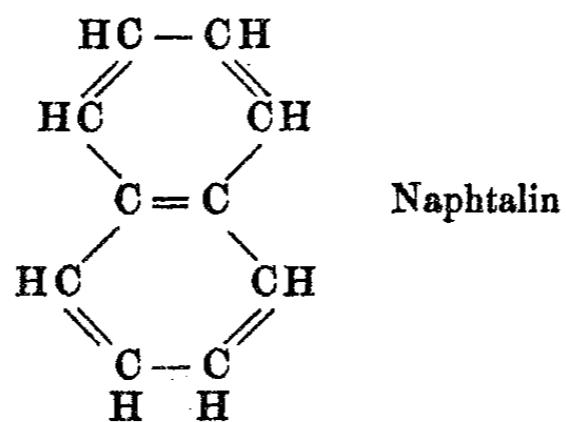


Das Bichlornaphtochinon verhält sich also wie das Trichlorchinon, aus dem durch Einwirkung von Phosphorchlorid Perchlorbenzol gebildet wird.

Schwefeligsäures Kali wirkt auf Bichlornaphthochinon wie auf Chloranil; es entsteht das Kalisalz einer Sulfosäure von der Zusammensetzung:



Es zeigt sich daher hier von Neuem, dass die Derivate des Naphtalins mit denen des Benzols in ihrem chemischen Verhalten vollkommen übereinstimmen, und die mitgetheilten Thatsachen tragen deshalb dazu bei, folgender Formel des Naphtalins, die Erlenmeyer zuerst aufgestellt hat, einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu verleihen.



Dieser Formel nach besteht das Naphtalin aus zwei Benzolringen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen.

Es ist mir nun gelungen, experimentelle Thatsachen aufzufinden, welche obige Formel nicht nur wahrscheinlich machen, sondern nachweisen, dass dieselbe die einzig richtige ist, wenn man die Kekulé-

sche Ansicht über die Constitution des Benzols der Beweisführung zu Grunde legt. Um zu erforschen, ob im Naphtalin zwei Benzolkerne in der Art wie in obiger Formel anzunehmen sind, muss man experimentell prüfen, ob sich aus dem Naphtalin auf zweierlei Weise Phtalsäure erhalten lässt, ob es gleichgültig ist, welcher Benzolkern hierbei zerstört wird. Folgende Versuche zeigen, dass dies in der That möglich ist. Bichlornaphtochinon $C_{10}H_4\left\{\begin{smallmatrix} (O_2) \\ Cl_2 \end{smallmatrix}\right\}$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure. Es werden also die vier Kohlenstoffatome, welche mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden sind, angegriffen; zwei treten aus dem Molecül aus, und die beiden andern bilden die beiden Carboxyle der Phtalsäure $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}\right\}$. Im Pentachlornaphtalin, welches aus Bichlornaphtochinon entsteht, sind dieselben vier Kohlenstoffatome unzweifelhaft mit vier Chloratomen verbunden.

Aus diesem Pentachlornaphtalin habe ich nun durch Einwirkung von Salpetersäure Tetrachlorphthalsäure erhalten, in der also jene obigen vier Atome Kohlenstoff Theil am Benzolringe nehmen. Mithin ist die Existenz zweier Benzolkerne im Naphtalin bewiesen und obige aufgelöste Formel ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die einzige, welche dieser Anforderung entspricht und der zur Folge es möglich ist, dass durch Zerstörung irgend eines der beiden Ringe Phtalsäure entsteht.

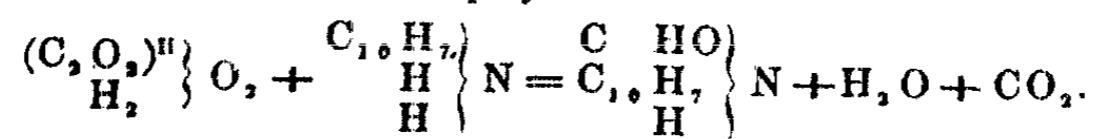
8. A. W. Hofmann: Ueber die Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge.

In einer etwa vor einem Jahre der Berliner Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeit über die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren *), habe ich bereits flüchtig die Existenz einer Säure angedeutet, welche zu dem Naphtalin in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zu dem Benzol. Ich habe diesen Körper seitdem in gröfserem Maassstabe dargestellt und bin in letzter Zeit mit einer etwas eingehenderen Untersuchung des selben beschäftigt gewesen, aus der ich die folgenden Data hervorheben will.

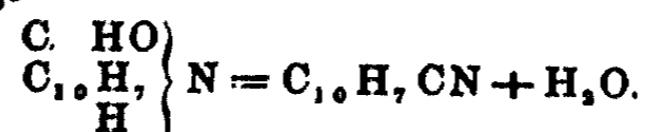
Für die Darstellung der Säure wurde dasselbe Verfahren eingehalten, welches ich bei der Verwandlung des Anilins in Benzoësäure und des Tolidins in Toluylsäure eingehalten hatte. Durch Destilla-

*) Monatsberichte für 1866 S. 648.

tion des primären Naphtylaminoxalates wurde zunächst ein Product erhalten, welches reich an Naphtylformamid war:



Bei der Behandlung dieses Destillates mit concentrirter Salzsäure verdichtete sich mit den übergehenden Wasserdämpfen eine gelbfärbte Flüssigkeit, welche durch Destillation gereinigt wurde. Zwischen 290° und 300° zeigte sich ein constanter Siedepunkt. Das bei dieser Temperatur siedende Product besteht fast ausschließlich aus dem Nitril einer Säure, für welche ich im Anschluß an frühere Namenbildungen die Bezeichnung **Menaphtoxylsäure** oder **Naphtalincarboxylsäure** vorschlage

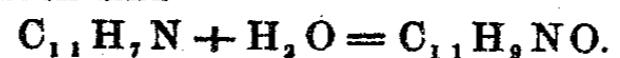


Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrt das als Oel erhaltene Nitril fast augenblicklich und behauptet alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur den starren Zustand. Durch Umkristallisiren aus Alkohol, in welchem die Krystalle mit Leichtigkeit löslich sind, läßt sich die neue Verbindung im Zustande vollendeter Reinheit gewinnen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel aus, welches aber nunmehr schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 33°,5; im geschmolzenen Zustande haben sie ein höheres specifisches Gewicht als das Wasser; der Siedepunkt ist 296°,5 (corr.)

Löst man das Nitril in alkoholischer Natronlösung, so entbinden sich nur geringe Mengen Ammoniak, allein Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung läßt alsbald die Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper erkennen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen erst bei hoher Temperatur. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus siedendem Alkohol können sie leicht gereinigt werden und stellen alsdann feine weisse Krystallnadeln dar, welche bei 244° (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Analyse hat gezeigt, daß die weissen Nadeln nach der Formel:



zusammengesetzt, mithin durch Aufnahme eines Wassermoleküls aus dem Nitril entstanden sind



Die schwerlöslichen Krystalle sind also das dem Nitril entsprechende Amid.

Es wurde bereits erwähnt, daß sich bei der Entstehung der

schwerlöslichen Krystalle aus dem Amid gleichzeitig Ammoniak entbunden habe. Diese Ammoniakentwickelung konnte nur von der weiteren Umbildung der Krystalle herrühren. Durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleküls hatte sich das Amid offenbar theilweise in das Ammoniumsalz einer neuen Säure verwandelt.

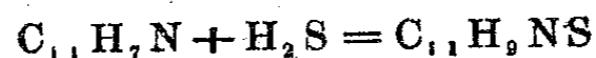


welches schliesslich durch die Einwirkung des Natriumhydrats unter Ammoniakentwickelung in das entsprechende Natriumsalz übergegangen sein musste. In der That bedurfte es dann auch nur des Zusatzes von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, um reichliche Mengen einer schönen krystallinischen Säure niederzuschlagen, deren Eigenschaften lebhaft an die der Benzoësäure erinnerten. Es braucht nach diesen Erörterungen kaum erwähnt zu werden, dass sich der schwerlösliche krystallinische Körper durch sehr anhaltendes Kochen mit Natriumhydrat unter Ammoniakentwickelung zuletzt vollständig in die neue Säure überführen lässt.

Um grössere Mengen von Menaphtoxylsäure darzustellen, wurde das rohe Nitril in einem grossen eisernen Cylinder mit alkoholischer Natronlauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, die Alkoholdämpfe zu verdichten und in das Reactionsgefäß zurückzuführen. Als die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Es blieb auf dem Filter noch etwas Naphtalin zurück. Die braune Lösung gab mit Chlorwasserstoffsäure versetzt reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags, welcher die neue Säure darstellte. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie außerordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heissem Alkohol, der sie reichlich löst, zur endlichen Reinigung umkristallisiert. Die reine Säure stellte weisse Krystallnadeln dar, welche bei 160° C. schmolzen.

Ich will hier noch kurz einige Beobachtungen mittheilen, welche ich über die Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge bereits gesammelt habe.

Es wurde angeführt, dass das Nitril mit grosser Leichtigkeit Wasser fixirt. In ähnlicher Weise nimmt das Nitril durch Behandlung mit Schwefelammonium 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf, indem es in einen schön krystallirten, in Alkohol leicht löslichen Körper übergeht, welcher bei 126° schmilzt und die Zusammensetzung

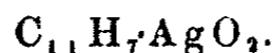


besitzt.

Von den Salzen der Menaphtoxylsäure habe ich das Silbersalz, das Barium- und das Calciumsalz untersucht.

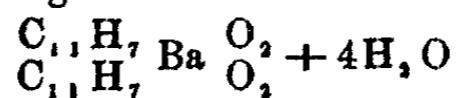
Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallini-

scher Niederschlag, welcher durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist



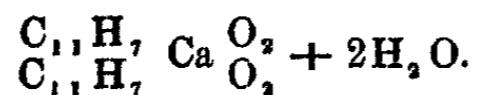
Das Barium- und Calciumsalz sind schön krystallisierte, in Wasser schwer lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung gewonnen und durch Krystallisation gereinigt werden.

Das Bariumsalz bildet weiße Nadeln, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet



enthalten. Das Wasser entweicht bei 110° .

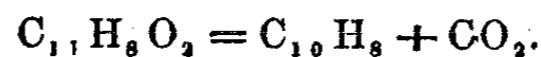
Das Calciumsalz wird ebenfalls in schwerlöslichen weißen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse des vacuumtrocknen Salzes ergab die Zusammensetzung



Bei 110° wird das Salz ebenfalls vollkommen trocken.

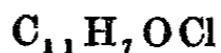
Das Kupfersalz und das Bleisalz sind beziehungsweise grüne und weiße Fällungen.

Sehr charakteristisch für die Säure ist ihr Verhalten bei der Destillation mit Aetzbaryt. Den Ueberlieferungen der Benzoësäure getreu spaltet sich die Menaphtoxylsäure in diesem Proces in Kohlensäure und Naphtalin



Noch mögen hier einige Versuche über das der Säure entsprechende Chlorid und einige von diesem Chlorid abgeleitete Körper kurz Erwähnung finden.

Mischt man etwa 4 Theile geschmolzene und nach dem Erkalten gepulverte Menaphtoxylsäure mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid, so wirken die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander. Die Mischung verflüssigt sich und entwickelt bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Siedepunkt steigt alsdann plötzlich bis auf nahezu 300° . Was zwischen 296° und 298° überdestillirt, ist das reine Chlorid der Menaphtoxylsäure, dessen Siedepunkt ziemlich genau bei $297^\circ,5$ liegt. Das Menaphtoxylchlorid ist bei Mitteltemperatur eine schwere Flüssigkeit, bei niederer Temperatur aber starr; es hat die Zusammensetzung

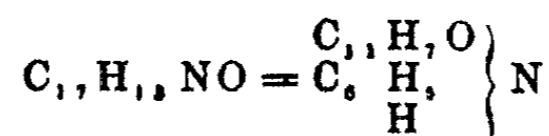


und verhält sich wie die Chloride der aromatischen Säuren im Allgemeinen. An der Luft absorbiert es Feuchtigkeit und verwandelt sich unter Entwicklung von Salzsäure nach und nach in Menaphtoxylsäure. Zusatz von Wasser bewirkt die Umwandlung augenblicklich. Mit Ammoniak in Berührung liefert das Chlorid das Menaphtoxylamid

1/2

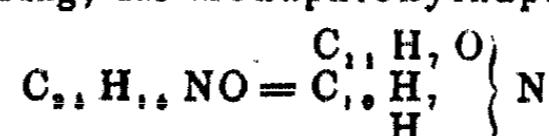
mit allen Eigenschaften, welche dem durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Nitril entstandenen angehören.

Wird das Menaphthoxylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Anilin versetzt, so scheidet sich in kurzer Frist eine weisse seideglänzende Krystallmasse aus, welche durch Umkristallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Diese Substanz ist das Menaphthoxylphenylamid



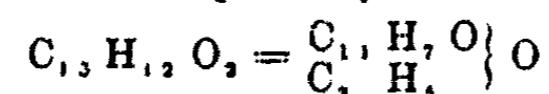
Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; er schmilzt bei 160°.

Lässt man statt der Anilinlösung eine Lösung von Naphtylamin auf das Menaphthoxylchlorid einwirken, so entsteht die entsprechende naphtylirte Verbindung, das Menaphthoxynaphtylamid



Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in Alkohol; Schmelzpunkt 244° (corr.).

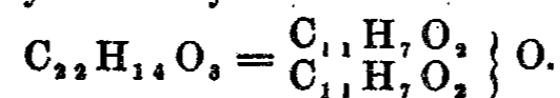
Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der Aethyläther der Menaphthoxylsäure,



Aromatische in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend.

Einige Versuche über das Anhydrid der Menaphthoxylsäure mögen hier noch kurz Erwähnung finden. Es wurde nach dem bekannten Gerhardtschen Verfahren dargestellt. Ich habe mich mit Vortheil des bei 110° getrockneten Calciumsalzes bedient, welches mit einer äquivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten wurde. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt. Der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, welches beim Erkalten das Anhydrid in kleinen prismatischen Krystallen absetzte. Das Anhydrid der Menaphthoxylsäure schmilzt bei 145°; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol.

Das Menaphthoxylsäureanhydrid hat die Zusammensetzung.



Noch muss ich schliesslich zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung

des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisensauren-Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphyls in das wasserstoffreichere primäre Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, daß ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.

Die Säure, von der ich in der vorstehenden Note ein Bild zu geben versucht habe, ist, seit ich die Entdeckung derselben der Akademie mitgetheilt habe, auf einem anderen und offenbar vortheilhafteren Wege als dem von mir eingeschlagenen erhalten worden. Durch Destillation von naphtalinsulfosaurem Kalium mit Cyankalium hat V. Merz *) ein Oel erhalten, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des von mir durch Behandlung des Naphtylamins mit Oxalsäure gewonnenen Nitrils besitzt.



Nach der von Merz veröffentlichten Angabe halte ich beide Körper für identisch. Mit Kaliumhydrat behandelt liefert dieses Nitril eine Säure, welche V. Merz Naphtalincarboxylsäure nennt. Der von V. Merz ausgesprochenen Vermuthung, daß diese Säure mit der von mir beobachteten identisch sei, pflichte ich ebenfalls bei, obwohl noch einige kleine Abweichungen in unseren Beobachtungen aufzuklären sind. V. Merz giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Säure zu 140° an; die von mir untersuchte schmilzt bei 160° . Der Sicherheit wegen habe ich, nachdem ich die Angabe von Merz gelesen hatte, die Bestimmung des Schmelzpunkts der Säure noch mehrmals wiederholt, aber stets mit demselben Resultate. Vielleicht würde eine neue Schmelzpunkt-Bestimmung der aus naphtalinsulfosaurem Kalium dargestellten Säure nach mehrfachem Umkristallisiren ein übereinstimmendes Ergebnis liefern.

*) Zeitschrift für Chemie 1868, p. 83.

Für die nächste Sitzung (am 24. Februar) sind nachstehende Vorträge angekündigt:

- 1) A. I. Mitscherlich: Ueber eine Methode zur directen Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs durch eine Analyse.
 - 2) W. Grüne: Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen.
 - 3) O. Liebreich: Ueber die Reactionen der thierischen Gewebe.
 - 4) C. A. Martius: Ueber die Erzeugung von Leuchtgas aus Petroleum.
 - 5) C. Scheibler: Ueber die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.
-

Sitzung vom 24. Februar.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 4 der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Der Präsident theilt mit, dass auf die von Seiten des Vorstandes an andere Gesellschaften und Redaktionen erlassene Anfragen wegen Austausches der Journale bereits zusagende Antworten eingetroffen seien von den Hrn. R. Wagner (Jahresbericht), H. Kopp (Ann. Chem. & Pharm.) und O. L. Erdmann (Journ. f. pract. Chemie); er wird von der Versammlung beauftragt, den Dank der Gesellschaft für dieses freundliche Entgegenkommen auszusprechen.

Es werden darauf gewählt:

zu einheimischen Mitgliedern
die Herren:

H. Erdmann, Professor	}	Berlin.
G. Reichert, Fabrikbes.		
J. E. Schacht, Medizinalrath		
C. Schober, Mechanikus		

Vorträge.

9. A. Mitscherlich: Ueber eine Methode zur directen Bestimmung des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs durch eine Analyse.

Vor ungefähr einem Jahre habe ich eine Methode veröffentlicht, nach welcher man direct und genau den Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt einer Verbindung ermitteln kann*). Es beruht dies Verfahren auf der Zerlegung der zu untersuchenden Körper durch Chlor bei Rothgluth. Hierbei entstehen flüchtige Chlorkohlenstoffe, die eine directe Ermittelung der Kohlenstoffmenge unmöglich machen. Nach vielfachen Versuchen ist es mir gegenwärtig gelungen, nicht allein die Menge des Sauerstoffs und Wasserstoffs bei weitem bequemer, sondern außerdem auch die des Kohlenstoffs direct durch eine Analyse zu bestimmen.

*) Poggendorff, Annalen der Phys. u. s. w. Bd. 130 S. 536.
Fresenius. Zeitschrift für analyt. Chemie. Jahrg. 1867.

Ich wende jetzt zur Zersetzung der organischen Substanzen statt des freien Chlors eine leicht zerlegbare Chlorverbindung an. Nur die Chlorplatin-Doppelverbindungen fand ich zu diesem Zwecke geeignet, weil durch die anderen leicht zerlegbaren Chlorverbindungen eine einfache Zersetzung organischer Substanzen nicht bewirkt wird. Am zweckmässigsten ist Kaliumplatinchlorid anzuwenden, das kein Wasser enthält, an der Luft vollständig unverändert bleibt und bei schwacher Rothgluth nur sehr wenig zerlegt wird, während es, mit organischen Substanzen in genügender Menge in Berührung gebracht, dieselben bei Rothgluth vollkommen zersetzt; es bilden sich dabei Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Kohlenstoff und — je nach der Natur der organischen Körper — auch Wasser- und Chlorkohlenstoff. Der Chlorwasserstoff, die Kohlensäure und das Wasser werden von Absorptionsapparaten aufgenommen und in diesen gewogen, der Kohlenstoff und der Chlorkohlenstoff werden verbrannt, und die dadurch gebildete Kohlensäure wird durch die Gewichtszunahme des schon angewendeten Absorptionsapparates bestimmt.

Bei der Ausführung der Analyse verfährt man folgendermassen: Die zu analysirende Substanz wird gewogen und in ein Porcellanrohr geschüttet, das mit einem Gemenge von Bimmsstein und Kaliumplatinchlorid von ungefähr 8 Gramm Platingehalt gefüllt ist, und durch das dann bei Rothgluth ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet ist. Die im Porcellanrohr befindliche Luft wird darauf — nach Einfügung eines kleinen Gasrohrs in die der Substanz zunächst befindliche Oeffnung — durch einen Strom von fast reinem Stickstoff entfernt; darauf werden auf der andern Seite des Porcellanrohrs die Absorptionsapparate angebracht und zwar zunächst: ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure, das unmittelbar in das Porcellanrohr eingepasft wird, und dann drei Apparate mit Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd, von Zinnchlorür und von Kali. Kann sich kein Wasser bei dem Zersetzungssproces bilden, so fällt natürlich das Rohr mit der Phosphorsäure fort. Diese Apparate haben dieselbe Form wie diejenigen, welche ich in der angeführten Abhandlung beschrieben habe; die Blei- und Zinnlösungen sind möglichst concentrirt, die Kalilösung entspricht der bei gewöhnlichen Verbrennungsanalysen angewendeten.

Nachdem man sich vom Schliessen der Apparate überzeugt hat, wird das Porcellanrohr zunächst an den Stellen, an welchen sich die zu analysirende Substanz nicht befindet, zur Rothgluth erwärmt; dann wird die Substanz durch allmäliges Erhitzen langsam zerlegt. Zeigen sich im Bleiapparat keine Blasen mehr und ist das Porcellanrohr da, wo die Substanz lag, bis zur Rothgluth erwärmt, so treibt man durch einen langsamem Strom von Stickstoff die Zersetzungssprodukte in die Absorptionsapparate und hört dann nach wenigen Minuten mit dem Erwärmen auf. Das mit Phosphorsäure gefüllte Rohr nimmt das

Wasser vollständig auf und enthält, sobald man die Theile des Rohres, in denen sich die Phosphorsäure befindet, vor dem Schluss der Operation bis 100° erhitzt hat, keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr; diese Säure, ebenso wie die Kohlensäure und die geringen Mengen von Chlor, die beim Erhitzen des Kaliumplatinchlorids frei werden, gelangen vollständig in die übrigen Absorptionsapparate. Die Chlorwasserstoffsäure wird von der Bleilösung, das Chlor von dem Zinnchlorür und die Kohlensäure von der Kalilösung vollkommen und gut absorbiert. Nach Wägung des Kaliapparates bringt man denselben wieder an seine Stelle und lässt beim Erhitzen des Porcellanrohres einen langsamen Strom von Sauerstoff hindurchtreten, so dass der Kohlenstoff verbrannt wird. In einzelnen Fällen bildet sich ein nicht flüchtiger Chlorkohlenstoff, der sich an dem hinteren Theile des Rohres absetzt, das nicht erhitzt wird, und wo sich kein Kaliumplatinchlorid befindet. Da derselbe durch freien Sauerstoff schwer zu oxydiren ist, wird er durch glühendes Kupferoxyd verbrannt, welches sich in einem Glasrohr befindet, das am Ende der Operation in die Porcellanröhre gebracht wird. Man verflüchtigt ihn bei allmäligem Erhitzen in einem langsamen Sauerstoffstrom und leitet ihn so über das Kupferoxyd. Durch die abermalige Wägung des Kaliapparates erhält man in beiden Fällen die Gesammtmenge des verbrannten Kohlenstoffs.

Durch diese Zerlegung der organischen Substanzen ist aus dem Kaliumplatinchlorid Chlorkalium und Platin entstanden. Es bildet sich aus diesen Körpern, sobald man Chlor bei Rothgluth hinübergeliefert, wieder Kaliumplatinchlorid, das unmittelbar zu einer neuen Analyse, für welche somit alle Vorbereitungen getroffen sind, benutzt werden kann. Zweckmäßig wird hier der in der erwähnten Abhandlung beschriebene Apparat zur Erzeugung eines constanten Chlorstromes angewendet.

Aus dem ganzen Proces geht hervor, dass der Stickstoff, der in den angewendeten Substanzen enthalten ist, gasförmig entweichen muss. Es liegt nahe, dass eine volumetrische Bestimmung desselben möglich sein wird. Mit den betreffenden Untersuchungen bin ich augenblicklich beschäftigt.

Nicht flüchtige feste Körper oder Flüssigkeiten werden in der geschilderten Weise untersucht. Bei der Analyse von solchen Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind, sowie von gasförmigen organischen Verbindungen erleidet die Methode diejenigen Umänderungen, welche ich in der erwähnten Abhandlung auseinander gesetzt habe, nur mit dem Unterschied, dass jetzt zur Verflüchtigung der Körper und zum Verdrängen der Gasarten an Stelle des Chlors Stickstoff benutzt wird.

Es ergiebt sich aus dem Angeführten, dass man durch eine

einige Analyse die wichtigsten Bestandtheile der organischen Körper direct ermitteln kann. Wie groÙ die Genauigkeit dieser Methode ist, kann ich bis jetzt noch nicht angeben; so viel sich aus den angestellten Versuchen schließen lässt, liegen die Fehlerquellen einzig und allein in den Wägungen.

10. O. Liebreich: Eine Methode zur Prüfung der Reaction thierischer Gewebe.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten auf saure oder alcalische Reaction reicht im Allgemeinen Lacmus-Papier aus. Anders verhält es sich bei einer Prüfung der thierischen Gewebe. Hier sind es Flüssigkeiten, in denen Formelemente in Suspension sind, wie beim Blut oder Massen, die begierig Wasser aufsaugen, anstatt Flüssigkeiten abzugeben, wie dies beim Nerv der Fall ist.

Beim Muskel konnte du Bois Reymond die alcalische Reaction der ruhenden und die saure beim erregten Muskel mit Lacmus-Papier evident nachweisen. Beim Blut ist diese Art der Prüfung zum mindesten schwierig, wenn nicht unmöglich. Die Blutkörperchen, die bekanntlich das feinste Filter nicht zurückhält, gehen in das Reagenz-papier hinein und verdecken durch das Hämoglobin die Reaction. Ein Nerv besonders von seinem Querschnitt giebt gar keine Reaction auf Papier und erklärt sich deshalb, wie ich auf der letzten Naturforscher-Versammlung mitgetheilt habe, die Unrichtigkeit der Funke'schen Angabe in Bezug auf die saure Reaction der erregten Nervenfaser.

Um die Reaction an den thierischen Geweben sichtbar zu machen, bediene ich mich der Capillar-Attraction poröser Körper, Gyps- oder Thon-Platten.

Alcalifreier Alabaster-Gyps wird in dünnen Platten ausgestrichen und wenn er erhärtet, auf die glatte Fläche der Platte die Lacmus-Lösung mit einem Glasstab oder reinem Pinsel aufgetragen. In derselben Weise trägt man auf poröse Thonplatten, die säure- und alcalifrei sein müssen, die Lösung auf.

Bringt man auf ein solches Reagenzplättchen einen Tropfen Blut, so bleiben die Blutkörperchen auf dem Reagenzplättchen zurück, während die Flüssigkeit von der Platte aufgesogen wird. Ein kräftiger Wasserstrahl genügt, um den scharf begränzten Fleck (blau auf rothem Grunde) sichtbar zu machen. Der Fleck verschwindet von der Platte nicht, selbst wenn man das Plättchen längere Zeit in Wasser liegen lässt. Ebenso verhält es sich beim Nerven. Selbst der kleinste Querschnitt eines solchen giebt eine wenn auch nur mit der Lupe sichtbare Reaction. Der Nerv wird gleichsam wie die Zunge von einer Reagenzplatte festgesogen, indem er die zur Reaction nöthige Flüssigkeit abgibt. Ist die Oberfläche der Platte nicht ganz rein, so kann

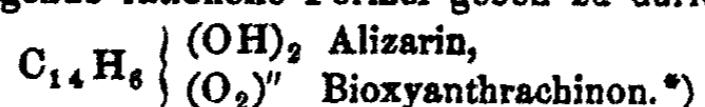
man mit einem Messer diese Stelle abschaben und behält den Reactionsfleck, da dieser tief in die Platte hinein imbibirt ist. Die Reagenzplättchen müssen vor Gasen geschützt aufbewahrt werden, da diese von den Platten condensirt zurückbehalten werden, eine Eigenschaft, die übrigens für Ammoniakdämpfe eine außerordentlich scharfe Reaction giebt. Ein rothes trocknes Reagenzplättchen Ammoniakdämpfen ausgesetzt zeigt mit Wasser befeuchtet sofort einen blauen Fleck.

11. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Alizarin und Anthracen.

Nachdem der Eine von uns nachgewiesen hat, dass die Chloroxynaphthalinsäure als ein Chinon anzusehen ist, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, dass auch das Alizarin in die Klasse der Chinone gehöre. Um diese Ansicht experimentell prüfen zu können, war es zuerst nothwendig, die Constitution des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, der dem Alizarin zu Grunde liegt. Mit Hilfe der Baeyer'schen Methode, aromatische Verbindungen durch Zinkstaub zu reduciren, ist es uns gelungen, die Muttersubstanz des Alizarins darzustellen. Durch Erhitzen des letzteren mit Zinkstaub bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ hat und der in seinen Eigenschaften genau mit dem Anthracen übereinstimmt. Mit Pikrinsäure erhielten wir die charakteristische rothe Verbindung. Das Anthracen ist das einzige Product bei dieser Reaction und wird sofort rein erhalten.

Für das Alizarin, welches demnach ein Derivat des Anthracens ist, muss in Folge unseres Versuchs die Formel $C_{14}H_8O_4$ angenommen werden, mit der auch die älteren Analysen von Schunck & Robiquet sowie die neuen von Bolley & Rosa besser übereinstimmen, als mit der bisher fast allgemein adoptirten Formel $C_{10}H_8O_3$.

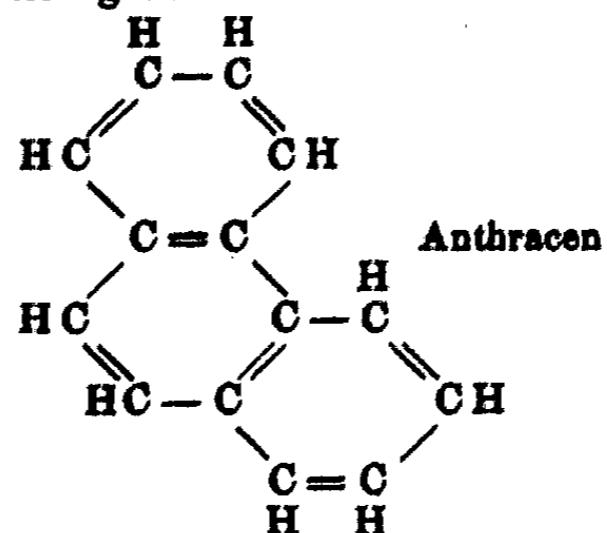
Gestützt auf die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Alizarins mit denen der Chloroxynaphthalinsäure und des Oxy-naphtochinons von Martius & Griese glauben wir schon jetzt für das Alizarin folgende rationelle Formel geben zu dürfen:



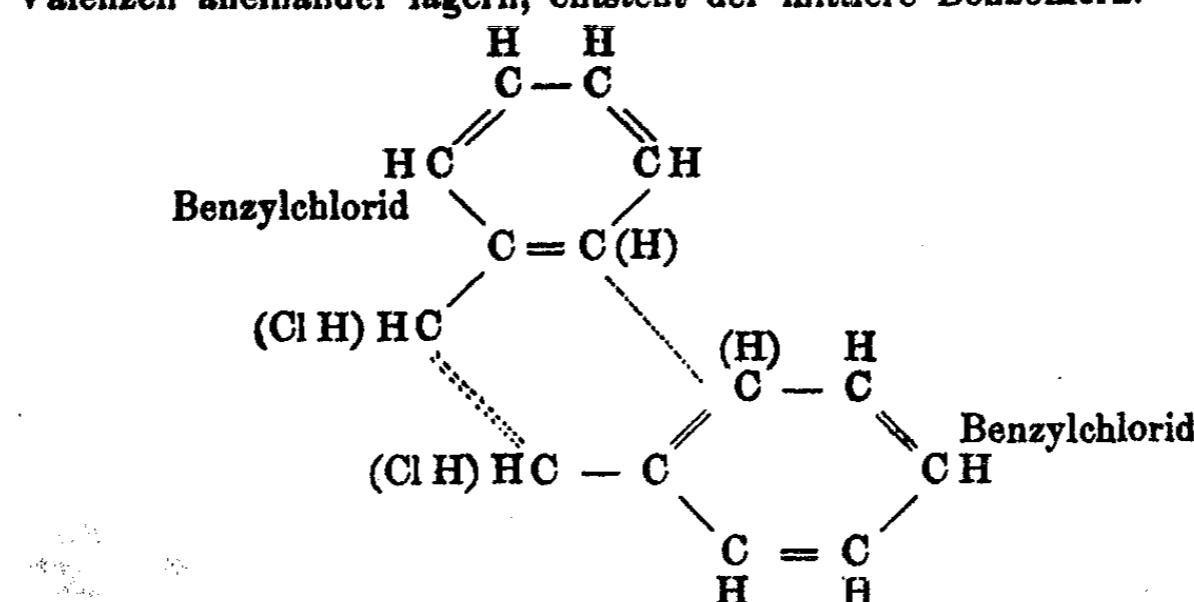
Das Alizarin ist mithin nicht isomer mit dem Oxy-naphtochinon $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (O_2)'' \end{array} \right.$, welches sich vom Naphtalin ableitet und aus dem, wie wir fanden, durch Zinkstaub Naphtalin entsteht. Einer späteren Mittheilung behalten wir den Bericht über die zur Bestätigung unserer Ansicht über die Constitution des Alizarins unternommenen Versuche vor.

*) Anthrachinon nennen wir das Chinon des Anthracens $C_{10}H_8(O_2)''$.

Der Nachweis, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist, erlaubt andererseits einen Schluss auf die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs selbst. Aus der von Limpricht entdeckten Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid, $C_6H_5(C_2H_5Cl)$, konnte man schliessen, dass dasselbe ein Acetylen sei, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt sind, $C_6H_5 - C \equiv C - C_6H_5$. Da sich aber aus einem Derivat des Anthracens, dem Alizarin, Phtalsäure bildet, so kann man diese Formel nicht mehr annehmen. Weil nun ferner das Benzol C_6H_6 , das Naphtalin $C_{10}H_8$ und das Anthracen $C_{14}H_{10}$ eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bilden, die sich durch die Differenz C_4H_2 unterscheiden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Anthracen in derselben Weise aus drei Benzolringen besteht, wie das Naphtalin*) aus zweien gebildet ist.



Die Entstehung des Anthracens aus zwei Molekülen Benzylchlorid erklärt sich ganz einfach bei Annahme dieser aufgelösten Formel. Aus jedem Benzolkern tritt ein Wasserstoffatom aus und es lagern sich die beiden Kerne aneinander, wie bei der Bildung von Diphenyl aus Benzol. Gleichzeitig spaltet sich von jeder Seitenkette ein Molekül Salzsäure ab und indem die beiden Kohlenstoffatome sich mit zwei Valenzen aneinander lagern, entsteht der mittlere Benzolkern.



*) cf. diese Berichte 1868, No. 4, S. 87.

Denkt man sich in den vorhergehenden Formeln der beiden Moleküle Benzylchlorid die eingeklammerten Chlor- und Wasserstoffatome fortgenommen und die Kohlenstoffatome, wie durch die punktierten Linien angedeutet, verbunden, so erhält man unsere obige Formel für Anthracen.

12. C. A. Martius: Ueber Leuchtgas aus Petroleum
wird in der nächsten Nummer erscheinen.

Für die nächste Sitzung (am 9. März) sind nachstehende Vorträge angekündigt:

- 1) W. Grün e: Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen.
 - 2) C. Scheibler: Ueber die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.
 - 3) H. Vogel: Ueber ein neues Photometer.
-

Sitzung vom 9. März.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird No. 5 der „Berichte“ in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Der Präsident macht die Mittheilung, daß die Hrn. Quandt und Händel in Leipzig und Prof. R. Fresenius in Wiesbaden den Austausch der „Zeitschrift für Chemie“ und der „Zeitschrift für analytische Chemie“ gegen die „Berichte“ der Gesellschaft zugesagt haben und daß von Hrn. Dr. Arndt die Zusendung des „Chemischen Centralblatts“ als Antwort auf die Anfrage erfolgt sei.

Die Versammlung beauftragt ihn, den betreffenden Herren den Dank der Gesellschaft auszusprechen und nimmt das Anerbieten des „Offenbacher Vereins für Naturkunde“, in ein gleiches Tauschverhältnis zu treten, mit Bereitwilligkeit an.

Hr. C. Scheibler als Bibliothekar theilt mit, daß das Lesezimmer der Gesellschaft (Neue Friedrichsstr. 35, 1 Tr.) von jetzt ab den Mitgliedern offen stehe und zwar an den Tagen: Dienstag, Mittwoch, Sonnabend von 10 Uhr Vorm., bis 8, auch wohl 9 Uhr Abends.

Der Diener der polytechnischen Gesellschaft, Barnick, ist angewiesen, die Mitglieder und Theilnehmer der „chemischen Gesellschaft“ zuzulassen; ein Buch für Wünsche und Beschwerden wird offen liegen.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

L. Barkowski, Fabrikant
E. Gabba, Dr. phil. } Berlin;
C. Tilly, Dr. phil. }

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

H. Birner, Dr. phil., Director d. Versuchs-Station in Regenwalde (Pommern).

F. Dehn, Dr. phil., Chemiker d. Zuckerfabrik in Bredow (bei Stettin).

A. Frank, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Stafsfurth.

H. Heuer, Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.

Jablonski, Dr. phil., Rittergutsbesitzer, Muschten bei Schwiebus.

P. v. Kulmiz, Dr. phil., Sorau (Schlesien).

A. Rose, Fabrikdirector, Schöningen (Braunschweig).

H. Trommsdorff, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Erfurt.

Vorträge und Mittheilungen.

12. W. Grüne: Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter metallischer*) Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen und die daraus entstehenden technischen Anwendungen.

Die Arbeiten, welche ich nachstehend mittheile, habe ich unternommen, um der Photographie für die Industrie eine grölsere Anwendung zu geben; die in dieser Beziehung erreichten günstigen Resultate regen vielleicht zu weiteren Versuchen auch andererseits in diesem interessanten und noch vielfältig zu bearbeitenden Felde an.

Mit meinen Arbeiten beginne ich da, wo der Photograph seine Operationen im sogenannten Negativ-Proceß beendet hat, mit der weiteren chemischen Behandlung des dabei erhaltenen metallischen Silberbildes.

Wie bekannt, erhält man ein solches, indem man eine Glasplatte mit einem Jod- und Bromsalze enthaltenden Collodium begießt, dieselbe noch feucht in ein Bad von salpetersaurem Silber bringt, dann die erhaltene Jod- und Bromsilberschicht belichtet und mit einer schwefelsauren Eisenoxydulösung behandelt, wobei sich an allen vom Licht getroffenen Stellen ein Niederschlag von Silber bildet, während das unbelichtete Jod- und Bromsilber unzersetzt bleibt und sich durch die bekannten Mittel, unterschwefligeaures Natron, Cyankalium u. A. entfernen lässt. Das Resultat ist ein Bild von feinzertheiltem metallischen Silber auf einer indifferenten durchsichtigen Collodiumbaut.

Dieses Silberbild liegt eigenthümlicherweise nicht in der Collodiumschicht, sondern auf derselben, es lässt sich mittelst des Fingers und Oel fortreiben, ohne dass die Collodiumschicht im Geringsten verletzt wird. Von dieser Eigenschaft mache ich Gebrauch, ich übertrage das Bild umgekehrt auf beliebige Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Perlmutter u. a., und entferne die Collodiumhaut durch Behandeln mit Aether; das aus feinem Pulver bestehende Bild bleibt zurück. Es ist dies Verfahren wichtig bei der Herstellung von Holzschnitten; das schwierige und oft die Originalzeichnung entstellende Aufzeichnen auf den Holzstock wird dadurch erspart, ohne dass die Oberfläche desselben besonders behandelt werden muss und ohne beim Schneiden selbst irgend welche Hindernisse zu veranlassen.

In derselben Weise erreiche ich vollkommen unvergängliche Photographien, indem ich, wie später beschrieben, in Platinschwarz umgewandelte Bilder auf Papier übertrage. Photographien dieser Art

*) Den Ausdruck „metallisch“ wende ich deshalb an, weil die Bilder aus reinem Metall bestehen und auf photographischem Wege auch vielerlei Silberbilder, ohne metallische Eigenschaften hergestellt werden können.

machen vollständig den Eindruck der Kupferstiche und sind getreue Reproduktionen letzterer auf diesem Wege möglich.

Unter „Uebertragen“ verstehe ich das Herunternehmen der Collodiumhaut mit dem Bilde von der zur Herstellung benutzten Glasplatte und Aufbringen derselben auf andere Unterlagen wie Porcellan, Papier u. A. Es geschieht dies einfach, indem die Glasplatte mit der noch feuchten Collodiumschicht in Wasser gelegt wird, welches ein wenig angesäuert ist: nach ganz kurzer Zeit löst sich die Haut vom Glase ab und lässt sich nun mit ein wenig Vorsicht mittelst Pinsel in beliebige Flüssigkeiten bringen und auf andere Unterlagen ausbreiten. Diese Bildhäute wende ich bei allen noch zu beschreibenden Operationen in diesem abgelösten Zustande an; in Wasser kann man dieselben monatelang unverändert erhalten.

Zu den beabsichtigten chemischen Umwandlungen des Bildes benutze ich zunächst die starke Verwandtschaft des Silbers zum Chlor: das feinzertheilte Silber der Bilder zersetzt die meisten Chlorometalle und führt dadurch zur Erreichung des Zwecks; nutzbar sind solche Chlorometalle, welche löslich sind und die sich durch Entziehung von Chlor, sei es als Metall, sei es als niedere Chlorstufe, unlöslich niederschlagen. Es sind von mir benutzt die Chlorverbindungen des Platins, des Goldes, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers und Kupfers.

Unter Bildung von Chlorsilber schlagen sich die Metalle, resp. die Chlorfüre, genau die Zeichnung in allen Schattirungen innehaltend, fest nieder und bleiben, wenn man das gebildete Chlorsilber durch die bekannten Lösungsmittel entfernt, an Stelle des ursprünglichen Silberbildes zurück — das Bild ist dadurch in seiner Substanz umgewandelt.

Platinchlorid verwandelt das graue Silberbild in ein tiefschwarzes Bild von Platinschwarz; überträgt man dasselbe auf Glas und Porcellan, überzieht es mit einem bleihaltigen Flusmittel und erhitzt den Gegenstand, so brennt das Bild schwarz ein. Auf diese Weise stelle ich die Portraits und Bilder auf Porcellan und Email seit Jahren her. Mit einem reducirenden Flusmittel eingeschmolzen erhält man die Bilder und Zeichnungen mit der eigenthümlichen Metallfarbe des Platins.

Goldchlorid giebt Bilder in brauner Färbung von Gold (in der Durchsicht grün), welche auf Glas und Porzellan übertragen mit einem reducirenden Flusmittel eingearbeitete polirbare goldglänzende Zeichnungen liefern; darauf basirt das von mir herührende photographisch- chemische Decorationsverfahren auf Porcellan und Glas. Die damit erzielten Effecte lassen bei Erreichung der wunderbarsten Feinheit die Anwendung von Zeichnungen mit Halbtönen nicht zu, da das Gold in der Aufsicht auch bei der grössten Verdünnung seine

Färbung beibehält, selbst wenn es in der Durchsicht kaum noch sichtbar ist.

Durch die Leichtigkeit, mittelst der photographischen Operationen beliebig dicke und dünne Silberschichten zu schaffen, diese dann in Gold umzuwandeln, ist es möglich, Gold in einer Verdünnung und Ausdehnung als Metall niederzuschlagen, wie es auf keine andere Weise erzielt werden kann, und die verschiedenen Farben dieses Metalles beim durchfallenden Licht zu beobachten und studiren.

Mehr interessant als für die Praxis wichtig sind:

Iridiumchlorid, durch welches schwarzgraue Bilder auch beim Einbrennen erzielt werden.

Palladiumchlorid: liefert schwarzgraue Bilder, welche eigenthümlicherweise auf Porcellan eingebrannt und dann mit Polirsteinen, wie in der Regel Gold und Silber, behandelt, eine braune metallglänzende Farbe zeigen.

Quecksilberchlorid verwandelt das Silberbild in ein weisses, aus Quecksilberchlorür und Chlorsilber bestehendes. Bei photographischen Papierbildern durchgeführt, giebt es die sogenannten Zauberphotographien. Ein solches weisses Bild auf eine blanke Zink-, Kupfer- oder Stahlplatte gebracht, zersetzt sich durch die Berührung beim Trocknen und hinterlässt nach der Entfernung die ganz genaue Zeichnung fest auf diese zurück, wodurch für Kupferstecher und Graveure das Aufzeichnen bequem erspart werden kann.

Ein solches weisses Bild ist ungetnein empfindlich gegen unterschweflgsaure Salze, es reagirt eine solche Haut durch Grauwerden noch bei einer 600,000fachen Verdünnung auf unterschweflgsaures Natron, es ist, da die Haut sich unzersetzt lange unter Wasser aufbewahren lässt, damit ein bequemes Reagenzmittel gefunden. Das weisse Bild wandelt sich im unterschweflgsauren Natronbade unter Lösung des Chlorsilbers in

Schwefelquecksilber von schwarzer Farbe um. Dasselbe benutze ich zur Erzielung sehr hübscher Effecte auf Gläsern. Bringe ich eine solche Haut mit Schwefelquecksilberbild in Wasser, in welchem ganz feinzertheilte Glasflüsse suspendirt sind, so saugen die Bildstellen diese an, während die bildlose Collodiumhaut indifferent bleibt. Bringe ich nun ein solches Bild auf Glas in hohe Temperatur, so verflüchtigt sich das Schwefelquecksilber und es bleibt ein die gewöhnliche Oberfläche des Glases änderndes fest geschmolzenes Glas zurück, die Zeichnung genau zeigend ohne Färbung, matt auf glänzendem Grund. —

Behandelt man ein weisses Quecksilberchlorürbild mit Jodsalzen, so färbt es sich unter Bildung von Jodquecksilber gelb, es ist dies für den praktischen Photographen von Werth, um schwache lichtdurchlassende Negative dem Licht widerstehender zu machen, wozu

ihm die gelbe Farbe und Dicke der entstehenden Schicht nutzt. Der gleichen gelbe Negative sind für Arbeiten im directen Sonnenlicht besser als die gewöhnlichen, da sie sich und die darunter befindlichen Schichten nicht so erhitzen, was für heliographische Zwecke von Werth ist.

Kupferchlorid giebt einen Niederschlag von Kupferchlorür, welcher bei weiterer Behandlung mit Schwefelcyanammonium und Ferridcyankalium eine rothe Färbung annimmt, die beim Einschmelzen auf Fayence und Email eine eige thümlich fleischfarbige Nüance giebt.

Eine weitere Reihe von Niederschlägen, welche für die Anwendung der Photographie zum Einbrennen auf Porcellan und Glas von großer Wichtigkeit sind, indem sie bei Anwendung verschiedener Flussmittel die Hervorbringung sehr verschiedener Farben und Nüancen möglich machen, sind die nachstehenden; ich glaube aber annehmen zu können, dass nicht rein chemische Wirkungen dieselben erzeugen, sondern dass die physikalischen Eigenschaften feinzertheilter Metalle dabei eine Rolle mitspielen.

Zuvörderst der rothbraune Niederschlag, den man nach Selle auf einem Silberbild durch Behandlung mit einer Mischung von salpetersaurer Uranlösung und Ferridcyankaliumlösung erhält.

Ein in Platinschwarz umgewandeltes Bild giebt mit denselben Chemikalien behandelt, wie ich gefunden, ein sehr angenehm braunes Bild, welches vielfach zur Anfertigung der transparenten Photographien auf Milchglas benutzt wird.

Eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium ist bekanntlich eine klare braune Lösung: ein Platinbild hinein gebracht bewirkt sofort ein ganz proportionelles Niederschlagen von Berlinerblau auf den Bildstellen, — ein Silberbild thut dies nicht.

Mit kaustischen Alkalien behandelt, zersetzt sich das Bild von Berlinerblau; es bleibt Platin und Eisenoxyd zurück.

Ein Silberbild in übermangansaure Natronlösung gebracht, färbt sich sofort gelblich braun, ein Platinbild braun unter Bildung von Manganoxyd auf den Bildern.

Wie schon oben angegeben, kann die letzte Reihe von Niederschlägen keine rein chemische sein, weil bei denselben eine Grenze des Niederschlags nicht vorhanden ist, dieselben vielmehr durch Dauer der Einwirkung beliebig stark gemacht werden können; es gewährt dies für die Praxis den Vortheil, jede gewünschte Stufe der Zersetzung innehalten zu können und die Farbtöne, die man für das Einbrennen auf Porcellan wünscht, in der Gewalt zu haben.

In neuerer Zeit hat sich die größte Aufmerksamkeit dem Chlorsilber zugewandt, weil es mittelst desselben möglich ist, photographisch die natürlichen Farben wiederzugeben. Es gilt dies namentlich vom violetten Chlorsilber, welches man als eine niedere Chlorstufe dem weißen Chlorsilber gegenüber annimmt. Die Herstellung der lichtempfänglichen farbengebenden Fläche von Chlorsilber auf Silberplatten oder Papier gestattet genaue Beobachtungen über den Vorgang der Farbenbildung schwierig, weil die wirkende Schicht immer an eine nicht indifferente Unterlage gebunden ist. Nach meinem Umwandlungsverfahren erhalte ich sehr leicht farbengebende Chlorsilberschichten, die aus weiter Nichts als Chlorsilber bestehen, auf Collodium oder auf Glas. Wie oben zuerst zur Herstellung metallischer Silberbilder angegeben, erzeuge ich durch allgemeine Belichtung eine ganz gleichmäßige Fläche von feinzertheiltem Silber auf der Glasplatte; ich wandle nun entweder dieses direct in Chlorsilber um, es dabei auf der Collodiumschicht lassend, oder ich entferne durch Glühen zuvörderst das Collodium und behandle das auf dem Glase jetzt direct befindliche Silber.

Als Umwandlungsmitte des Silbers in Chlorsilber benutze ich eine Mischung von verdünnter übermangansaurer Natronlösung mit Salzsäure.

13) C. Scheibler, Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der organischen Körper, welche neben dem Zucker im Saft der Runkelrüben enthalten sind, beschäftigt, habe ich auch die Untersuchung einiger der Klasse der sog. Pectinkörper angehörenden Stoffe unternommen, hauptsächlich um das Verhalten sowie den störenden Einfluss, den sie bei der Zuckeraufbereitung ausüben, näher kennen zu lernen. Da diese Untersuchungen vornehmlich praktische Endziele verfolgen sollten, so hatte ich dieselben zunächst auf solche Pectinkörper gerichtet, welche, wenn einmal in den Zuckersäften enthalten, durch die bisherigen Hülsemittel der Zuckeraufbereitung aus denselben nicht mehr zu entfernen sind, die also namentlich durch Aetzkalk bei der sog. Scheidung nicht als Kalksalze gefällt werden. Hierher gehört nun besonders die Säure, welche zuerst von Fremy*) beschrieben und Cellulosesäure (Acide cellulique) genannt, dann aber später als Metapectinsäure erkannt wurde. Ich verfuhr, um diese Säure zu erhalten, ähnlich wie Fremy, doch so, dass

*) Compt. rend. XLVIII, 202 und XLIX, 561; auch Chem. Centralbl. 1850, S. 4.

ich das Mark (Rübenpresslinge oder Diffusions-Schnittringe) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz, ohne vorläufige Abscheidung mittelst Alkohol, sofort durch kohlensaures Ammoniak, statt durch Oxalsäure zerlegte und die ammoniakalisch gemachte Lösung dann mit basisch essigsaurem Blei fällte etc. und die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure durch Behandeln mit kalkfreier Thierkohle von geringen Mengen Farbstoff befreite.

Die von Fremy angegebenen Eigenschaften der Metapectinsäure kann ich bestätigen, bis auf die Angabe, dass das neutrale oder basisch essigsaure Blei in den Lösungen der metapectinsauren Alkalien Niederschläge erzeuge, welche nach meinen Versuchen in neutralen Lösungen nicht erfolgen, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak. Außerdem kann ich folgende neue Eigenschaften angeben, welche namentlich für die Praxis der Zuckerfabrikation von großem Interesse sein dürften.

Die Metapectinsäure besitzt, trotzdem sie eine starke Säure ist, keinen sauern, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummailösung ist; sie krystallisiert nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein. Sie besitzt in ihren Lösungen ein specifisches Gewicht, welches nahezu gleich ist dem spezifischen Gewichte von Zuckerlösungen desselben Prozentgehalte, so dass wesentliche Fehler in der aräometrischen Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckersäften, welche man aus den für Zucker berechneten Tabellen ableitet, durch die Anwesenheit von Metapectinsäure nicht bedingt werden.

Eine hervorragende und praktisch sehr wichtige Eigenschaft der Metapectinsäure ist ihr Vermögen, die Ebene des polarisierten Lichtes stark zu drehen. Dies Drehungsvermögen ist stärker als das des Rohrzuckers, nur in entgegengesetzter Richtung und zwar dreht 1 Theil Metapectinsäure so stark nach links, dass dadurch $1\frac{1}{2}$ Theile des rechtsdrehenden Rohrzuckers optisch neutralisiert werden. Das Drehungsvermögen der Säure bleibt unverändert, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht, es ändert sich jedoch, sobald man sie mit starken organischen oder Mineralsäuren einige Zeit erhitzt; es nimmt alsdann schnell ab, erreicht Null und geht in Rechtsdrehung über, die ihr Maximum erreicht hat, wenn die Drehungsgröße nach rechts der ursprünglichen Linksdrehung nahezu gleich ist. Gleichzeitig mit dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei der Einwirkung von Säuren auf die Metapectinsäure hat dieselbe eine völlige Umwandlung erlitten, denn während die ursprüngliche Säure auf alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung ohne nennenswerthe Einwirkung ist, scheidet sie nach der Behandlung mit Säuren erhebliche Quantitäten von Kupferoxydul

damit aus. Man findet bei näherer Untersuchung, dass sie eine Spaltung in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleisalzen gefällt wird) erfahren hat, wonach die Metapectinsäure also der Klasse der Glycoside angehört. Der durch Spaltung entstandene rechtsdrehende Zucker (Pectinzucker) krystallisiert in schönen langen zerbrechlichen Prismen und ist nicht mit Traubenzucker identisch. Man gewinnt und trennt denselben von der gleichzeitig entstehenden neuen Säure in folgender Weise: Die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der Metapectinsäure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90 proc. Alkohol, so fällt das Barytsalz der durch Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt, der dann nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und Eindampfen der Lösung zum Syrup nach kurzem Stehen bald krystallisiert. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Zuckers, sowie der neben demselben entstehenden Säure beschäftigt, und indem ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte, will ich schliesslich nur kurz einige aus vorstehenden Thatsachen sich ergebende Folgerungen andeuten.

Man vermutet seit lange, dass die optische Bestimmung des Zuckers in Rübensaften unter Umständen mit Fehlerquellen behaftet ist, und Bodenbender^{*)} hat in neuerer Zeit auf die bemerkenswerthe Erscheinung aufmerksam gemacht, dass der im Laufe des Winterbetriebes einer Zuckerfabrik aus den optischen Bestimmungen sich ergebende Zuckerverlust den direkt ermittelten anfangs um 0,4 bis 0,7 Prozent vom Gewicht der verarbeiteten Rüben überstieg, sich dann verringerte, und dass in der letzten Winterhälfte dann der entgegengesetzte Fall eintrat, indem 0,3 bis 0,6 Prozent Zuckerüberschuss sich ergaben. Diese Erscheinung findet ihre ungezwungene Erklärung, wenn man annimmt, dass mit dem Lagern der in Mieten aufbewahrten Rüben die anfangs unlösliche Pectose des Rübenzellgewebes in lösliche linksdrehende Metapectinsäure sich umändert, die dann mit in den Saft übergeht und die Zuckerbestimmung zu klein ausfallen lässt.

Man weiß ferner, dass die Säfte der durch längere Aufbewahrung veränderten, sog. alterirten[“], Rüben Kupferlösung zu reduciren vermögen, was gesunde Säfte frischer Rüben nicht thun. Es hat sich hierbei wahrscheinlich ein Theil der erzeugten Metapectinsäure unter Bildung des vorhin erwähnten Zuckers gespalten.

Es ist ferner bekannt, dass die optische Zuckerbestimmung unter Anwendung der Inversionsmethode bei Rübensaften und Syrupen völlig

^{*)} Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie. Bd. XVII, S. 482.

unbrauchbare, mitunter sogar durchaus confuse Resultate ergiebt, was nunmehr erklärlich ist, denn bei Anwesenheit von Metapectinsäure setzt sich die Rechtsdrehung vor der Inversion zusammen aus dem im Ueberschusse vorhandenen rechtsdrehenden Rohrzucker und der linksdrehenden Metapectinsäure, nach der Inversion aber ist die Grösse der Linksdrehung gleich der Differenz der Drehungen des linksdrehenden Invertzuckers und des durch Spaltung entstandenen Pectinzuckers. Hiermit in vollkommenster Uebereinstimmung stehen die in jüngster Zeit von Landolt*) gemachten Erfahrungen über die Inversionsmethode, dass in den Syrupen und Melassen der Rübenzuckerfabriken das Vorkommen solcher Stoffe, welche zunächst Linksdrehung und nach der Inversion wahrscheinlich Rechtsdrehung zeigen, mit Nothwendigkeit anzunehmen sei. Auch muss in solchen Fällen die Zuckerbestimmung mittelst Kupferlösung zu hohe Zahlen liefern, da nicht allein der aus dem Rohrzucker entstandene Invertzucker, sondern auch der durch Spaltung erzeugte Pectinzucker an der Ausscheidung von Kupferoxydul Theil nimmt, was denn auch die Landolt'schen Bestimmungen ebenfalls ergeben haben.

Die Entstehungsweise der Metapectinsäure lässt die Wichtigkeit erkennen, dass der in den Zuckerfabriken zur Verarbeitung kommende Saft möglichst frei von Rübenzellfasern (Pülpe) sei, denn diese würden bei dem Aufkochen des Saftes mit Kalk (bei der sog. Scheidung) Veranlassung geben zur Bildung löslicher metapectinsaurer Kalkerde, die nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Dies zu vermeiden oder auf ein Minimum zu verringern, wird der Technik nicht schwer werden, und die in neuerer Zeit in Aufnahme gekommene Saftgewinnung mittelst Osmose (Diffusions-Verfahren) zeichnet sich vor andern Methoden dadurch aus, dass sie die letztgedachte Bildung von Metapectinsäure völlig ausschließt, diese Säure also nur in Folge der Verarbeitung alterirter Rüben in Diffusionssäften auftreten kann.

Ich habe bisher vergeblich nach einem Verfahren oder einem Reagens gesucht, um die Metapectinsäure in den Produkten der Rübenzuckerfabrikation direkt nachzuweisen, kann dagegen aber ein Merkmal angeben, aus welchem sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Metapectinsäure-Salzen schliessen lässt. Bekannt ist, dass die verschiedenen Produkte der Zuckerfabriken sich bisweilen durchaus nicht mittelst basisch essigsaurer Bleilösung klären lassen, wie es als vorgängige Operation bei der optischen Zuckerbestimmung erforderlich ist. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund in der Anwesenheit metapectinsaurer Salze, denn als ich wiederholt die Lösungen von Füllmassen und Rübenrohzucker, die sich vortrefflich klären und in we-

*) Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbeleisses in Preussen. Jahrg. 1867, S. 103.

nigen Minuten vom Bleiniederschlage abfiltriren ließen, absichtlich mit einer nur geringen Menge Metapectinsäure versetzte, war die Klärung nicht mehr möglich; der vom Niederschlage ablaufende Saft war trübe opalisirend, und es dauerte Stunden, bevor einige Cub.-Cent. Saft durchfiltrirten, ganz so wie dies zum Verdruss des Experimentirenden in der Praxis oft genug vorkommt.

Die Thatsache, dass die Metapectinsäure zu den Glycosiden zählt, dürfte Aufschluss geben über die Natur und Constitution der bisher mit so geringen Erfolgen studirten Pectinkörper überhaupt, sowie auch in pflanzenphysiologischer Beziehung Beachtung verdienien, da wir wissen, dass mit dem Auftreten des Zuckers in reifenden Früchten die Pectinkörper ihrer Menge nach abnehmen, dass also wahrscheinlich dieselben als die Muttersubstanzen, aus welchen der Zucker hervorgeht, angesehen werden müssen. Diese und ähnliche wichtige Fragen hoffe ich bald auf Grund weiterer bereits in Angriff genommener Versuche eingehend erörtern und mit den analytischen Daten belegen zu können.

14. Hermann Vogel: Ueber ein neues Mittel zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke.

Behufs der Bestimmung der chemischen Lichtstärke bedienen sich Bunsen und Roscoe eines gesilberten weissen Papiers, welches sie mit Hülfe eines Pendelapparates dem Lichte exponiren. Das Papier bräunt sich durch die Wirkung des Lichtes, und aus der Zeit, welche nöthig ist, eine bestimmte Färbung hervorzubringen, bestimmen sie die chemische Lichtstärke.

Dieses sogenannte Pendel-Photometer ist zu metereologischen Observationen ganz vortrefflich brauchbar, weniger jedoch zu photographischen Arbeiten, welche, wie der Papierpositivproceſs eine längere Belichtungszeit in Anspruch nehmen, innerhalb welcher die chemische Lichtstärke sich oft wesentlich ändert, so dass die anfänglich gemachte Messung derselben nicht für die Bestimmung der Belichtungsdauer maſsgebend ist.

Außerdem ist die leichte Veränderlichkeit des gesilberten Papiers (dasselbe muss alle 24 Stunden frisch bereitet werden) ein Uebelstand.

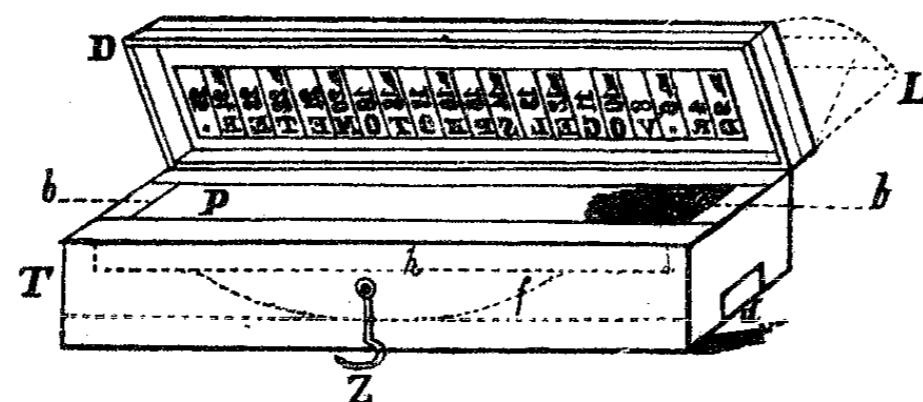
Diese Umstände veranlaſten mich zur Construction eines anderen Photometers, welches zunächst für photographische Zwecke bestimmt ist, jedoch auch zu wissenschaftlichen Beobachtungen geeignet sein dürfte.

Dieses Instrument besteht im Wesentlichen 1) aus einer halbdurchsichtigen Papier-Skala, deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem andern hin gradweise abnimmt, eine Skala, die leicht gleichmäſig geliefert werden kann und 2) aus einem licht-

empfindlichen, Wochen lang haltbaren Chromatpapier, welches unter dieser Skala in ähnlicher Weise dem Lichte exponirt wird, wie ein Stück Silberpapier unter einem Negativ.

Das Chromatpapier wird durch Eintauchen von photographischem Ropapier in eine Lösung von 1 Theil rothem chromsauren Kali in 30 Theilen Wasser und nachfolgendes Trocknen hergestellt.

Das trockene Papier wird in Streifen zerschnitten und damit das Photometerkästchen *T* angefüllt. Eine Feder *f* drückt die Streifen, wenn der Deckel *D* geschlossen ist, gegen die transparente Skala, welche an dem mittelst Haken *Z* zu schliessenden Glasdeckel *D* sitzt.



Bei der Exposition scheint das Licht durch die halb durchsichtige Skala hindurch und bräunt den darunterliegenden Streifen. Diese Färbung schreitet von dem dünnen nach dem dicken Ende der Skala hin fort und um so rascher, je stärker das Licht ist. Um nun zu erkennen, wie weit die Lichtwirkung nach dem dicken Ende fortgeschritten ist, sind auf die Skala schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt, diese lassen das Licht nicht durch und werden daher, wenn das Chromatpapier ringsum afficirt ist, weiss auf braunem Grunde sichtbar.

Oeffnet man daher das Photometer bei Lampenlicht und beobachtet den Chrompapierstreifen, so erkennt man die Stelle, bis zu welcher die Lichtwirkung fortgeschritten ist, an der daselbst erschienenen Zahl.

Das Instrument ist zunächst von Wichtigkeit für Herstellung der sogenannten Pigmentbilder oder Kohlebilder. Diese werden erzeugt, indem man einen schwarzen Bogen, der mit einer lichtempfindlichen Mischung von Leim, Bichromat und Farbe überzogen ist, unter einem photographischen Negativ dem Lichte exponirt.

Das Bild erscheint auf diesem Bogen nicht direct, sondern erst nach dem Eintauchen in heißes Wasser. Ist die Belichtungszeit nun nicht richtig getroffen, so ist das Bild entweder zu flau oder zu intensiv, und dieser Fall tritt mit Rücksicht auf die außerordentliche Veränderlichkeit der chemischen Lichtstärke sehr häufig ein. Mit Hülfe des Photometers kann man nun leicht die normale Belichtungsdauer

feststellen. Man legt das Instrument gleichzeitig mit dem zu copirenden Negativ an das Licht und deckt das erste Drittel des Negativs, wenn das Instrument beispielsweise 10° , das zweite Drittel, wenn es 12° , das dritte, wenn es 14° zeigt. In dieser Weise sind die einzelnen Theile bis $12, 14, 16^{\circ}$ copirt worden. Man entwickelt dann das Bild und sieht nach, welcher Theil die richtige Intensität zeigt. Der bei diesem Theil verwendete „Copirgrad“ ist der richtige Copirgrad für das ganze Negativ.

Die Beobachtung des lichtempfindlichen Streifens geschieht bei dem Licht einer hell brennenden Lampe. Um die Augen vor der blendenden Wirkung der Strahlen zu schützen, versieht man die Lampe mit einem schwarzen Schirm.

Behufs einer neuen Beobachtung nimmt man den oberen bereits affizirten Streifen heraus, so dass der darunter liegende frei wird, und schliesst das Instrument.

Dem Anschein nach ist die Skala dieses Instrumentes eine rein empirische. In Wirklichkeit stehen jedoch die Grade desselben in einem bestimmten mathematischen Verhältnisse zu einander.

Die Lichtintensitäten unter diesem terrassenförmigen Streifensystem bilden demnach eine geometrische Reihe, in welcher die Schichtenzahlen die Exponenten sind. Jetzt denke man sich unter diesen Streifen ein Stück lichtempfindliches Papier dem Lichte exponirt, so wird dieses sich offenbar bräunen, unter dem dünnsten Ende der Streifenlage zuerst, und diese Bräunung wird nach dem dicken Ende der Streifenlage hin fortschreiten und um so rascher, je stärker das Licht ist.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass zur Hervorbringung einer noch sichtbaren Färbung schwächsten Grades, eine ganz bestimmte chemische Lichtquantität nötig ist.

Wird demnach ein lichtempfindlicher Streifen unter der transparenten Photometerskala exponirt, so wird derselbe an irgend einer Stelle, z. B. unter der Zahl 9, sich nicht eher sichtbar färben, als bis die bestimmte zur Hervorbringung einer sichtbaren Färbung nötige chemische Lichtquantität durch den Streifen hindurchgegangen ist. Da aber die Schwächung, welche das Licht beim Durchgange durch die Streifenlagen erleidet, je nach der Zahl derselben eine sehr verschiedene ist, so wird die Lichtquantität, welche auf das Streifensystem fallen muss, um nach dem Durchgange durch letztere noch eine sichtbare Wirkung zu äussern, ebenso verschieden sein, und wird die auffallende Lichtquantität um so grösser sein müssen, je grösser die Schwächung ist, welche dasselbe beim Durchgange durch das Streifensystem erleidet.

Nun stehen die Schwächungen, welche das Licht beim Durchgange durch $1, 2, 3 \dots x$ Streifen erleidet, wie eben gezeigt ist, in

dem Verhältniss $n : n^2, n^3 \dots n^x$. In demselben Verhältniss werden demnach die auffallenden Lichtquantitäten stehen müssen, welche nöthig sind, um unter dem ersten, zweiten, dritten $\dots x^{\text{ten}}$ Streifen eine sichtbare chemische Wirkung hervorzubringen.

Diese Wirkung offenbart sich aber durch das Erscheinen der aufgeschriebenen Gradzahlen 1, 2, 3, 4 ... x . Demnach stehen die Lichtquantitäten, welche durch das Erscheinen der einzelnen Gradzahlen angezeigt werden, in dem Verhältnis $n, n^2, n^3, n^4 \dots n^x$, d. h. sie bilden eine geometrische Reihe, in welcher die Gradzahlen die Exponenten sind.

Die Constante n der Reihe lässt sich leicht für jede Photometer-skala bestimmen, indem man in bestimmter Entfernung von dem Instrumente zwei verschiedene Quantitäten Magnesiumdrath abbrennt. Nimmt man an, dass die dabei entwickelten des verbrannten Magnesiums M und M' proportional seien und sind ferner die durch diese Lichtmengen auf dem Chromatpapier zum Vorschein gekommenen Gradzahlen g und g' , so hat man die Proportion

$$\frac{M}{M'} = n^s : n^{s'}$$

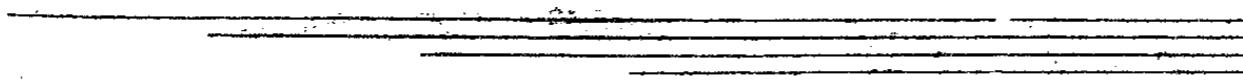
woraus sich n leicht berechnen lässt.

Ueber die auf solche Weise erlangten numerischen Resultate behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Man denke sich eine Anzahl völlig gleicher transparenter Blätter eines absolut homogenen Materials, sei es Glas, Glimmer, Papier u. s. w. über einander geschichtet, so wird offenbar das Licht beim Durchgange durch dieselben, theils durch Reflexion, theils durch Absorption eine Schwächung erleiden, die mit der Zahl der Schichten, welche es durchdrungen hat, zunimmt.

Nimmt man an, die Stärke des Lichts werde beim Durchdringen einer einzigen Schicht auf $\frac{1}{n}$ seiner ursprünglichen Intensität reducirt, so wird die Intensität nach Durchdringung der zweiten Schicht $= \frac{1}{n^2}$, nach Durchdringen der dritten, vierten . . . und x^{ten} Schicht $\frac{1}{n^3}, \frac{1}{n^4}, \dots, \frac{1}{n^x}$ der ursprünglichen sein.

Construirt man demnach ein terrassenförmiges Streifensystem nebenstehender Figur:



auf welches Licht von der Intensität = 1 fällt, so wird die Lichtintensität

unter dem ersten Streifen $= \frac{1}{n}$,
 - - zweiten - $= \frac{1}{n^2}$,
 - - dritten - $= \frac{1}{n^3}$,
 - - vierten - $= \frac{1}{n^4}$,
 - - x^{ten} - $= \frac{1}{n^x}$,
 sein.

15. R. Schmitt und L. Glutz: Ueber eine neue Bildung des Oxamids aus Cyan.

Liebig hat im Jahre 1860 die Thatsache mitgetheilt*), daß Cyangas in wässriger Lösung bei Gegenwart von Aldehyd in Oxamid übergeht. Dieselbe Bildung beobachteten wir, wenn Cyangas mit wässriger concentrirter Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht wird. Beim Einleiten des Cyans in die Säure bleibt dieselbe farblos, aber nach zwölfstündigem Stehen der mit Cyan gesättigten Säure scheiden sich Krystalle von Oxamid aus. Die von dem Oxamid getrennte Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen im Wasserbade geringe Mengen von oxalsaurem Ammoniak.

Anders ist die Einwirkung von Cyangas auf concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure. Die letztere färbt sich bei den ersten durchgehenden Blasen des Cyans tief dunkelbraun in Folge von ausgeschiedenem Jod; bald hernach scheiden sich reichliche Mengen von durch Jod braun gefärbtem Oxamid aus, welches durch einmaliges Umkristallisiren vollkommen rein erhalten wird. Beim Eindampfen der von den Krystallen getrennten Mutterlauge entweicht zuerst Cyangas, später ist der Geruch nach Blausäure bemerkbar, während ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von Jodammonium zurückbleibt.

Während also in dem ersten Falle die Chlorwasserstoffsäure, gerade so wie Liebig beim Aldehyd beobachtet hat, das Cyan veranlaßt hatte, unter Aufnahme von 2, resp. 4 Atomen Wasser Oxamid und oxalsaures Ammoniak zu bilden, so treten im andern Falle bei der Jodwasserstoffsäure neben dem vorzugsweise gebildeten Oxamid noch andere Producte auf, welche sich auf die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasserstoff zurückführen lassen.

Es bleibt noch übrig anzuführen, daß bei Anwendung von verdünnter Chlor- und Jodwasserstoffsäure keine Einwirkung des Cyans wahrzunehmen war.

*) Ann. Chem. Pharm. CXIII, S. 246.

16. R. Schmitt: Ueber die Diazophenole.

Bei meiner Arbeit über die Amidosalicylsäure*) beobachtete ich, daß diese Säure sich durch Erhitzen in Amidophenol — Oxyanilin damals von mir genannt — und in Kohlensäure spaltete. Es entstand nun die Frage, ob dieses Amidophenol mit dem von Hofmann**) gefundenen, aus dem flüchtigen Nitrophenol dargestellten Amidophenol oder mit dem aus Isonitrophenol noch darzustellenden Amidophenol identisch sei. Eine vergleichende Untersuchung der Amidophenole aus den beiden isomeren Nitrophenolen unternahm ich mit E. A. Cook. Die damals erhaltenen Resultate sind bis jetzt noch nicht publicirt, aber in Kekulé's Lehrbuch aufgenommen und lassen sich mit Bezug auf obige Frage dahin resumiren, daß das aus dem Iso- (Ortho-) nitrophenol gewonnene Amidophenol identisch ist mit demjenigen, welches ich aus der Amidosalicylsäure erhielt, und daß es wesentlich verschieden ist von dem von Hofmann erhaltenen Producte. Beide Amidophenole versuchten wir damals schon, obwohl vergeblich, in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. Bei dem hohen Interesse der Phenolverbindungen für wissenschaftliche und technische Chemie habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, und es ist mir gelungen, die beiden Diazophenole darzustellen. Der Proceß ist bei beiden Amidophenolen der folgende. Uebergießt man die chlorwasserstoffsauren Amidophenole mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so lösen sich dieselben mit anfangs indigoblauer Farbe, die später ins Braune übergeht, auf. Zur Vermeidung von zu starker Erwärmung kühlt man die Lösung mit Eiswasser ab. Setzt man hierauf zu den so behandelten Flüssigkeiten so viel Aether, bis eine milchige Trübung entsteht, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse durch die ausgeschiedenen chlorwasserstoffsauren Diazophenole. Diese letzteren sind sowohl ihrer Krystallform wie ihrer Löslichkeit nach durchaus verschieden. Das chlorwasserstoffsaure Orthodiazophenol krystallisiert in langen, farblosen Nadeln und ist in Alkohol schwer löslich. Die andere Diazoverbindung krystallisiert in wohl ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern, die in Alkohol viel leichter löslich sind; letztere enthalten Krystallwasser, welches sie indessen schon sehr bald an der Luft verlieren und dadurch milchig getrübt erscheinen. Die Ueberführung der Amido- in die Diazoverbindungen gelingt nur bei Anwendung von Salzen, und man erhält stets den Diazokörper in Verbindung mit der entsprechenden Säure; eine Abscheidung der freien Diazoverbindung ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. In ihren Reactionen aber zeigen sie die größte Aehnlichkeit mit der Diazosalicylsäure: schon beim Erwärmen im Wasserbade zerlegen sie sich

*) Habilitations-Abhandlung. Marburg 1864.

**) Ann. Chem. Pharm. CIII, S. 351.

unter schwacher Verpuffung, beim Behandeln mit Alkalien entweicht Stickstoff, und es treten secundäre Zersetzungspoducte auf; mit wässriger Jodwasserstoffsäure entstehen sofort unter Entbindung von Stickstoff die entsprechenden Jodphenole; ebenso entweicht zwar beim Kochen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure der Stickstoff, aber es bilden sich keine Chlorphenole, sondern nur harzige Körper. Die Darstellung der Chlorphenole gelingt aber in derselben Weise, wie bei der Diazosalicylsäure, nämlich wenn man die Platindoppelsalze, welche in beiden Fällen prachtvoll krystallisiert erhalten werden, der trocknen Destillation unterwirft. Das aus der Orthodiazoverbindung dargestellte Chlorphenol entspricht in seinen Eigenschaften dem von Dubois*) beschriebenen Monochlorphenol, während das aus der andern Diazoverbindung gewonnene Chlorphenol durchaus verschiedene Eigenschaften zeigt und bislang noch nicht bekannt war; dasselbe hat einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch, siedet zwischen 175 und 180° C. und ist eine dicke, ölartige Flüssigkeit, die in den geringen Mengen, die mir bis jetzt zur Verfügung standen, noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Diese vorläufigen Mittheilungen stellen die Wichtigkeit dieser Diazoverbindungen vor Augen; denn durch dieselben gelingt es nicht nur, die Chlor-, Jod- und Bromsubstitutionsproducte, sondern auch die isomeren Hydroxylverbindungen des Phenols in grösserem Maasse zu gewinnen und ihre Beziehungen zur Muttersubstanz auf directem Wege festzustellen. Mit der Untersuchung in dieser Richtung bin ich noch beschäftigt, und hoffe, die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen zu können.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule,
im Februar 1868.

*) Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 705.

Für die nächste Sitzung (23. März) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) C. Rammelsberg: Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.
- 2) H. Wichelhaus: Ueber Phosphorverbindungen.
- 3) L. Hermann: Notiz über die Verbrennungswärme der Kohle.

Sitzung vom 23. März.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird die vorliegende Nummer 6 der Berichte genehmigt, nachdem Hr. Wichelhaus mitgetheilt, zwei Blätter derselben (Seite 63—66) würden neu ausgegeben werden wegen einer durch Versehen des Druckers in der Abhandlung des Hrn. H. Vogel vorgekommenen Verstellung der Sätze.

Seit der letzten Sitzung haben das Anerbieten eines regelmäßigen Austausches ihrer periodisch erscheinenden Drucksachen gegen die „Berichte“ der Gesellschaft angenommen:

Die Königl. bayerische Akademie der Wissenschaften zu München,

Hr. Prof. Wittstein in München (Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie),

Hr. Prof. L. A. Buchner (Neues Repertorium für Pharmacie)

durch schriftliche Mittheilung an den Bibliothekar;

Hr. Rob. Binder in Chemnitz (Deutsche Industrie-Zeitung) durch Zusendung der Hefte 1—12 der Zeitung; endlich

Die Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin durch Zuschrift des vorsitzenden Secretärs, Hrn. Prof. Trendelenburg an den Präsidenten.

Es werden gewählt

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

W. Senteck, Photograph
O. Stephan, Fabrikbes. } Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

R. Bender, Dr. phil., Apothekenbes., Coblenz,
M. Berend, Dr. phil., Fabrikbes., Schönefeld bei Leipzig,
Bruckner, Apotheker, Burg auf Fehmarn,
F. Czermak, Docent, Brünn (Mähren),
Th. Deichsel, Dr. phil., Betriebs-Ingenieur, Horst bei
Steele (Westphalen),
C. Engler, Docent, Halle a. S.,
H. Grüneberg, Dr. phil., Fabrikbes., Kalk bei Cöln,

K. Kraut, Dr. phil., Hannover,
 Kühze, Dr. phil., Apotheker, Crefeld,
 H. Limpricht, Professor, Greifswald,
 R. Mohs, Dr. phil., Köthen,
 A. Pflughaupt, Dr. phil., Cöln,
 R. Schmitt, Dr. phil., Cassel,
 D. Schuchardt, Dr. phil., Görlitz,
 E. Frhr. v. Sommaruga, Dr. phil., Wien.

Als Geschenke an die Bibliothek sind eingelaufen:
 Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Jahrg. 1862, 1863, 1864.
 H. Rose, *Traité complet de chimie analytique*, I u. II.
 H. L. Buff, *Kurzes Lehrb. d. anorgan. Chemie nach d. neueren Ans.*

Vorträge.

17. C. Rammelsberg: Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.

Im Jahre 1833 zeigten Magnus und Ammermüller *), dass jodsaurer Kali oder Natron durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart freier Basis sich in ein neues Salz verwandelt, dessen Säure, die Ueberjodsäure, eine höhere Oxydationsstufe des Jods ist. Sie fanden schon zwei Reihen von Salzen, mit dem Sauerstoffverhältniss 1 : 7 und 2 : 7, so dass die Ueberjodsäure ein Analogon der Ueber-chlorsäure und der Uebermangansaure wurde. Die Säure selbst lehrten sie aus dem orangerothen Silbersalz durch Wasser darstellen, welches hierbei ein dunkles basisches Salz abscheidet. Bengieser hat nachher auf Liebig's Anregung einige Bemerkungen über die Darstellung und die Eigenschaften der Ueberjodsäure mitgetheilt.

Fünf Jahre später publicirte ich eine Arbeit über die jodsauren Salze **), in welcher ich zeigte, dass jodsaurer Kali beim Erhitzen kein überjodsaurer Kali giebt, dass aber jodsaurer Baryt, Strontian und Kalk in der Glühhitze in Sauerstoff, Jod und basisch überjodsaurer Salze zerfallen, und dass man ein solches Salz, z. B. das Barytsalz, auch durch Erhitzen von Jodbaryum mit Baryumsperoxyd erhält. Eine schon damals in Aussicht genommene specielle Arbeit blieb unvollendet, und es ist in den verflossenen 30 Jahren nur Langlois gewesen, der die überjodsauren Salze in einer im Jahre 1852 publicirten Abhandlung weiter verfolgt hat ***). Langlois beschreibt zwar Salze von Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Zink, Blei und Kupfer, allein so unvollständig, dass seine Arbeit nicht als eine Er-

*) Pogg. Ann. 28, 514.

**) Ebendas. 44, 545.

***) Ann. Chim. Phys., T. XXXIV. J. f. prakt. Chem. 56, 36.

gänzung des von den Entdeckern gegebenen schönen Materials zu betrachten ist.

Das Studium der überjodsauren Salze führt wider Vermuthen zu einer gröfseren Zahl von Sättigungsstufen, und ist hierdurch ebenso interessant, wie durch die Schönheit der Krystallformen mancher überjodsauren Salze und die Isomorphieverhältnisse, welche sich daraus ergeben.

Hyperjodate einwerthiger Metalle.

Kalisalze. Normales überjodsaurer Kali, $KJ\text{O}^4$, bildet sich aus jodsaurem Kali, Kalilauge und Chlor. Es ist in 300 Th. Wasser löslich; seine Krystalle sind isomorph mit denen des überchlorsauren Kalis $K\text{ClO}^4$, seine Auflösung reagirt sauer. Halb-überjodsaurer Kali, $K^4\text{J}^2\text{O}^9$, entsteht durch Auflösen von jenem in Kalilauge. Magnus und Ammermüller beschreiben es wasserfrei; ich habe stets grosse eingliedrige Krystalle erhalten, deren 9 Mol. Wasser schon über Schwefelsäure fortgehen.

Natronsalze. Normales, NaJO^4 , durch Auflösen des folgenden in Salpetersäure, krystallisiert sowohl wasserfrei in viergliedrigen Formen, als auch mit 3 aq. in ausgezeichneten rhomboëdrischen hemimorphen Combinationen. Das Wasser entweicht schon an trockner Luft. Halb, $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3$ aq., der Ausgangspunkt für die Entdeckung der Säure, ist fast unlöslich und verliert das Wasser erst bei 220° .

Silbersalze. Normales, AgJO^4 , orangerothe Quadratoktaëder, isomorph mit NaJO^4 , aus der Auflösung der folgenden in Salpetersäure krystallisirend, wird bekanntlich durch Wasser in $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$ und freie Säure zersetzt. Halb, $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$, fällt aus ziemlich stark sauren Auflösungen anderer Hyperjodate durch Silbersalze als grün-gelber krystallinischer Niederschlag, und krystallisiert aus verdünnter Salpetersäure in glänzenden gelben Rhomboëdern mit 3 aq., welche bei 100° entweichen. Schon durch heisses Wasser geht es in ein dunkelrothes Hydrat mit 1 Mol. aq. über, welches ein rothes Pulver giebt. Fünftel, Ag^5JO^6 , bildet sich wie das vorige, wenn die Flüssigkeit minder sauer ist. Es ist bis 200° unveränderlich und hinterlässt nach dem Erhitzen 87,4 pCt. eines Gemenges = $\text{AgJ} + \text{Ag}^4$.

Das Verhalten der Alkali- und Silbersalze beim Erhitzen kennen wir durch die Entdecker der Säure; ich füge blos hinzu, daß die Bildung von jodsaurem Salz im ersten Stadium der Zersetzung bei allen sich deutlich nachweisen läfst.

Ammoniaksalze. Normales, AmJO^4 , krystallisiert aus Lösungen, die freie Uebe jodsäure enthalten, in Quadratoktaëdern, welche denen des Natron- und Silbersalzes isomorph sind; es ist schwerlöslich, und reagirt sauer. Halb, $\text{Am}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3$ aq., schieft aus der neutralen oder freies Ammoniak enthaltenden Auflösung in rhom-

boëdrischen Krystallen an, isomorph mit dem gelben $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3$ aq.; es verliert bei 100° das Wasser, und giebt dann Ammoniak ab. Beide Salze detoniren bei etwa 180° mit Heftigkeit.

Hyperjodate zweiwerthiger Metalle.

Barytsalze. Normales, BaJ^2O^8 , existirt nur in Auflösung und wird durch Wasser, ähnlich dem Silbersalz, zersetzt. Halb, $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9$, krystallinischer Niederschlag aus der freien Säure und Barytwasser oder den Alkalosalzen und einem Barytsalz. Enthält gewöhnlich 7 aq., seltener 6 aq., welche erst bei 300° vollständig fortgehen. Aus stark sauren Flüssigkeiten fällt es wasserfrei nieder. In der Glühhitze verliert es bei Luftausschluss $\frac{1}{2}$ des Jods und fast die Hälfte des Sauerstoffs und verwandelt sich in fünftel überjodsäuren Baryt, $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$, der unschmelzbar ist. Hat die Luft beim Glühen Zutritt; so ist der Rückstand geschmolzen und enthält viel BaO und BaJ^2 . Löst man $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9$ in Salpetersäure auf, so fällt durch Ammoniak eine weisse gelatinöse Masse; das Filtrat ist frei von Baryt, enthält aber Ueberjodsäure. Der Niederschlag ist entweder zweifünftel = $\text{Ba}^5\text{J}^4\text{O}^{19}$, oder dreiachtel-überjodsaurer Baryt, $\text{Ba}^8\text{J}^6\text{O}^{29}$, was sich kaum entscheiden lässt. Fünftel, $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$, ist der Glührückstand sowohl von jodsarem als von halb-überjodsarem Baryt, der dem Ag^5JO^6 entspricht, und der durch seine Beständigkeit in hoher Temperatur sich auszeichnet.

Strontiansalze. Normal, $\text{SrJ}^2\text{O}^8 + 6$ aq. bildet lösliche, sauerreagirende, wahrscheinlich eingliedrige Krystalle. Halb, $\text{Sr}^2\text{J}^2\text{O}^9 + 4$ aq. ist ein krystallinisches Pulver. Dreiachtel- und Fünftel-Hyperjodat bilden und verhalten sich ähnlich den Barytsalzen.

Kalksalze. CaJ^2O^8 ist wegen seiner Leichtlöslichkeit kaum rein zu erhalten; $\text{Ca}^2\text{J}^2\text{O}^9 + 9$ aq. bildet kleine in Wasser schwerlösliche Krystalle. Die übrigen verhalten sich wie die Barytsalze.

Magnesiasalze. Aus der Auflösung von kohlensaurer Magnesia in etwas überschüssiger Säure scheiden sich zuerst basische Salze aus, zuletzt krystallisiert das normale, $\text{MgJ}^2\text{O}^8 + 10$ aq., welches ziemlich leicht löslich und sauer ist. Was sich vorher absondert, ist gewöhnlich halb-überjodsäure Magnesia = $\text{Mg}^2\text{J}^2\text{O}^9$; man erhält dasselbe Salz, wenn man die Auflösungen von Bittersalz und NaJO^4 eindampft, dann aber gewöhnlich mit Krystallen des letzteren gemengt. Es enthält 15 aq., die bei 200° fortgehen. Viertel-überjodsäure Magnesia, $\text{Mg}^4\text{J}^2\text{O}^{11}$, entsteht vorzugsweise, wenn man Ueberjodsäure mit kohlensaurer Magnesia sättigt, wobei sie krystallisch niederfällt. Ich habe sie mit 6 und mit 9 aq. erhalten. Diese Salze hinterlassen beim Glühen MgO , mit wenig MgJ^2 .

Der starke krystallinische Niederschlag, welchen $\text{K}^4\text{J}^2\text{O}^9$ in Bittersalz erzeugt, während die Flüssigkeit sauer wird, besteht nicht blos aus $\text{Mg}^2\text{J}^2\text{O}^9$, sondern enthält auch K, um so mehr, je concen-

trirter die Flüssigkeiten. Aus letzteren scheidet sich dann wohl KJO_4 ab. Der Vorgang ist noch näher zu untersuchen.

Zinksalze. Beim Behandeln von Zinkoxyd mit überschüssiger Ueberjodsäure löst sich wenig auf; das sich abscheidende weisse Pulver ist $Zn^2J^2O^9 + 6$ aq. Dagegen fällt normales überjodsäures Natron aus Zinksalzen Zweifünftel-Hyperjodat, $Zn^5J^4O^{19} + 14$ aq., welches frei von Na ist. Nimmt man jedoch $K^4J^2O^9$, so erhält man, wie bei Magnesiasalzen, Khaltige Niederschläge und eine saure Flüssigkeit.

Bleisalz. Aus salpetersaurem Blei fällt durch $NaJO_4$ weisses überjodsäures Blei, welches beim Trocknen gelblich wird, bei 200° $3\frac{1}{2}$ pCt. Wasser abgiebt und röthlich erscheint. Es ist $Pb^3J^2O^{10} + 2$ aq., d. h. Drittel-Hyperjodat, wie schon Langlois gezeigt hat. In der Hitze giebt es Sauerstoff und Jod, und hinterlässt ein geschmolzenes Gemenge von PbJ^2 und PbO . Das Salz ist in Ueberjodsäure ganz unauflöslich.

Kupfersalz. Kupfercarbonat und Ueberjodsäure geben ein unlösliches schön grünes Salz, welches ein Fünftel-Hyperjodat ist, $Cu^5J^2O^{12} + 5$ aq.

Das **Mangan**-, **Eisenoxydul**- und **Kobaltsalz** existieren nicht, es entsteht jodsäures Salz, während die Basen höher oxydiert werden.

Die vorstehenden Mittheilungen lehren folgende Salzreihen der Ueberjodsäure kennen:

- 1) Normale = RJO_4 und RJ^2O^8 . K, Na, Am, Ag, Sr, [Ba, Ca], Mg;
- 2) Halb = $R^4J^2O^9$ und $R^2J^2O^9$. K, Na, Am, Ag, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn;
- 3) Dreiachtel = $R^8J^6O^{29}$ } Ba, Sr, Ca, Zn;
- 4) Zweifünftel = $R^5J^4O^{19}$ }
- 5) Drittel = $R^3J^2O^{10}$. Pb;
- 6) Viertel = $R^4J^2O^{11}$. Mg;
- 7) Fünftel = R^5JO^6 und $R^5J^2O^{12}$. Ag, Ba, Sr, Ca;

Welcher Natur ist nun die freie Säure?

Die aus $AgJO_4$ erhaltene krystallisierte Ueberjodsäure verwittert über Schwefelsäure nicht, verändert sich auch bei 100° nicht, und ist, wie Langlois schon angegeben hat, H^5JO^6 . Aber schon bei 130 bis 135° zerfällt sie in Wasser, stark ozonisierten Sauerstoff und J^2O^5 . Ihr Verhalten giebt keinen Anhalt dafür, dass sie einen Theil Wasser als solches enthielte; ihr H spielt offenbar dieselbe Rolle, wie Ag im Ag^5JO^6 . Aber schwerlich wird man die Salze dieser Reihe als normale, die übrigen als saure betrachten. Wenn wir die sauer

reagirenden $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{JO}^4$ normale genannt, und danach die übrigen bezeichnet haben, so geschah dies nur wegen der Analogie mit $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{ClO}^4$ und $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{MnO}^4$, nicht aber, weil wir glauben, H^5JO^6 sei $= \text{HJO}^4 + 2 \text{aq.}$, denu dafür fehlt der Beweis so lange, bis HJO^4 bekannt ist.

Die vorstehende Untersuchung sollte einen Beitrag zur Lösung der Frage liefern: in welcher Beziehung stehen die verschiedenen Sättigungsstufen einer Säure zu dieser selbst im concreten Zustande?

Es muß als ein Fundamentalsatz der neueren Chemie betrachtet werden, dass die drei Hauptklassen chemischer Verbindungen, Säuren, Basen und Salze, gleichartig constituit sind, dass der Gegensatz der beiden ersten in den letzten dadurch aufgehoben wird, dass die Salzbildung das Resultat einer Wechselzersetzung jener ist, bei welcher stets Wasser auftritt. Indem wir in den Säuren und den Basen Wasserstoffverbindungen erblicken, finden wir, dass der Wasserstoff der Säure seinen Platz austauscht mit dem Metall der Basis.

Nun giebt es eine Anzahl von Säuren, die wir als solche, d. h. im concreten (festen, flüssigen, gasförmigen) Zustande kennen. Ihre Salze sind in der That durch Austausch des Wasserstoffs gegen eine äquiv. Menge Metall entstanden.

		Mol.	Salz von $\overset{\text{I}}{\text{R}}$
Chlorwasserstoffs.	gasf.	HCl	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Cl}$
Bromwasserstoffs.	-	HBr	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Br}$
Jodwasserstoffs.	-	HJ	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{J}$
Jodsäure	fest	HJO^3	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{JO}^3$
Salpetersäure	flüss.	HNO^3	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{NO}^3$
Ueberchlorsäure	-	HClO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{ClO}^4$
Schwefelsäure	-	H^2SO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^2\text{SO}^4$
Selensäure	-	H^2SeO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^2\text{SeO}^4$
Tellursäure	fest	H^2TeO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^2\text{TeO}^4$
Phosphorsäure	-	H^3PO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^3\text{PO}^4$
Arsensäure	-	H^3AsO^4	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^3\text{AsO}^4$

Aber die Mehrzahl der Säuren kennen wir nicht als solche im concreten Zustande, und zwar sind uns bei vielen nur die (oft leicht zersetzbaren) wässrigen Auflösungen bekannt: unterchlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, die Polythionsäuren, Uebermangansäure etc., während solche Lösungen nicht selten das Anhydrid in Gasform (schweflige Säure, Kohlensäure) oder in fester Form (Chromsäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, tellurige Säure) liefern. Alle diese Säuren sind vorläufig hypothetische Körper, deren Zusammensetzung gleichwohl aus der ihrer Salze abgeleitet wird, z. B.:

Salze von R

$R\text{ClO}^3$	Chlorsäure . . . = HClO^3
$R\text{MnO}^4$	Uebermangansäure = HMnO^4
$R\text{NO}^2$	Salpetrige Säure . = HNO^2
$R^2\text{SO}^3$	Schweflige Säure . = H^2SO^3
$R^2\text{CrO}^4$	Chromsäure . . . = H^2CrO^4
$R^2\text{MnO}^4$	Mangansäure . . . = H^2MnO^4
$R^2\text{CO}^3$	Kohlensäure . . . = H^2CO^3

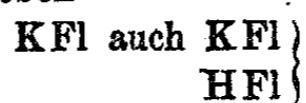
u. s. w.

Die Salze, welche den in concreter Form bekannten Säuren entsprechen, oder welche zur Ableitung des Säuremoleküls dienen, heißen normale Salze, allein sie sind nicht die einzigen, denn es ist eine alte Erfahrung, daß manche Säuren zur Bildung verschiedener Sättigungsstufen sehr geneigt sind, welche man als basische und saure bezeichnet, natürlich nur in Bezug auf die normale Salzreihe.

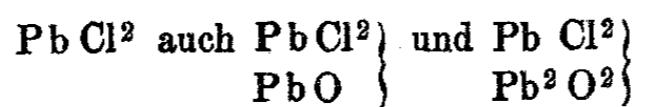
Bei denjenigen Säuren, welche vorzugsweise nur eine Salzreihe bilden, wird diese immer als die normale angesehen, und es wird Keinem einfallen, aus zweifach schwefelsaurem Kali, $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^7$, oder aus drittel schwefelsaurem Quecksilberoxyd, $\text{Hg}^3\text{S O}^6$, besondere Schwefelsäuren $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$ oder $\text{H}^6\text{S O}^6$ abzuleiten, Jeder wird es natürlich finden, diese Salze als



zu betrachten, gleichwie neben



und neben



existiren.

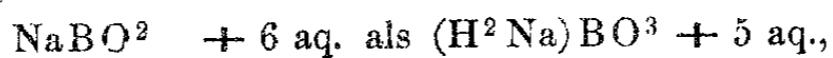
Wenn wir es aber mit einer Säure zu thun haben, deren Sättigungsstufen zahlreich sind, wobei keine entschieden überwiegt, so wird die Frage schwierig; sie wird es schon, wenn wir die Säure selbst im concreten Zustande kennen, noch mehr aber, wenn wir nicht sie, sondern blos ihr Anhydrid kennen. In dieser Lage befinden wir uns in der That gegenüber sehr wichtigen Säuren.

Was wissen wir von den Säuren, deren Anhydride SiO^2 , SnO^2 , TiO^2 , MoO^3 , WO^3 etc. sind?

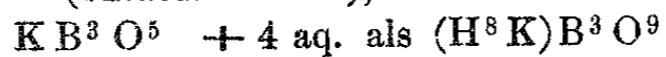
Löst man SeO^2 in Wasser auf, so krystallisiert ein Körper von der Zusammensetzung H^2SeO^3 . Er ist aber nicht selenige Säure, sondern blos ein Hydrat des Anhydrids, $\text{SeO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, und verliert das Wasser nach meinen Beobachtungen an trockner Luft. Die gallertartige Kieselsäure ist nach dem Trocknen an der Luft ein

höchst lockeres Hydrat von SiO_2 , aber niemals H^4SiO_4 oder H^2SiO_3 . Welche Sättigungsreihe der Silikate ist die normale, welche führt zur wahren Kieselsäure?

Die krystallisirte Borsäure, H^3BO_3 , kann nicht die wahre Säure sein, weil sie schon bei 100° sich in HBO_2 verwandelt, und weil ihr kaum irgend ein Salz entspricht. Auch erscheint es nach den vorliegenden Thatsachen nicht gerechtfertigt, die große Masse der borsauren Salze als saure (Hhaltige) Salze der Säure H^3BO_3 zu betrachten, z. B.:

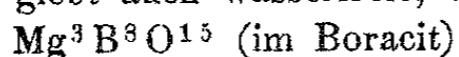


(oktaëdr. Borax),

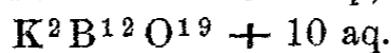
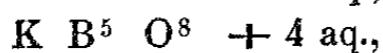
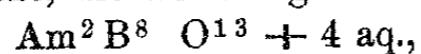


u. s. w.,

denn es giebt auch wasserfreie, wie



und solche, die zu wenig Wasser enthalten, wie



Mehr spricht dafür, dass die bei 100° getrocknete Säure HBO_2 die wirkliche Säure sei. Ihr entspricht eine Aethylverbindung und eine Reihe von Salzen RBO_2 und wahrscheinlich auch RB^2O^4 .

Aber auch dieser Säure entspricht nicht der Borax und die ihm analogen $\text{R}^2\text{B}^4\text{O}_7$ und $\text{R}^3\text{B}^4\text{O}_7$, welche der bei 160° getrockneten Borsäure $\text{H}^2\text{B}^4\text{O}_7$ proportional sind. Ist dies nun die wahre Säure? Wäre dies, so enthielte die krystallisirte 5 Mol. aq., wovon 4 bei 100° fortgehen.

So könnte man aus jeder der 12 verschiedenen Sättigungsstufen eine besondere Borsäure ableiten, ohne dass damit irgend ein Beweis für ihre Realität geliefert wäre.

Sollen wir noch an Kieselsäure, Zinnsäure, Antimonsäure, Wolframsäure erinnern, deren Salze uns ebenso wenig Anhaltspunkte bieten für die Festsetzung des Säuremoleküls?

Man hat wohl geglaubt, diese Schwierigkeiten erklären zu können durch die Annahme von Säuremodifikationen. Indem man von den Silikaten R^4SiO_4 (Singulosilikate) ausging, und sie auf die (hypothetische) wahre Säure H^4SiO_4 bezog, leitete man die Silikate R^2SiO_3 (Bisilikate) von einer Säure H^2SiO_3 ab, welche man als eine Modifikation von H^4SiO_4 , durch Austreten von H_2O entstanden, sich dachte. So hat Weltzien die natürlichen Silikate auf 120 verschiedene Säuren bezogen. Kann dies irgend einen Sinn haben?

Die dem zweifach schwefelsauren Kali entsprechende Säure $H^2S^2O^7$ (Krystalle aus Nordhäuser Vitriolöl) nannte man eine Modifikation der Schwefelsäure $= 2H^2SO^4$ min. H^2O , und demgemäß musste den Chromaten $K^2Cr^2O^7$ und $K^2Cr^3O^{10}$ eine Di- und Trichromsäure entsprechen. Dann müssen aber auch der Mineralturpeth Hg^3SO^6 oder das basische Wismuthsulfat Bi^2SO^6 Salze einer Säure H^6SO^6 sein; $Pb^2N^2O^7$ würde zu einer Salpetersäure $= H^4N^2O^7$ ebenso gut führen, wie die basischen Chromate $Pb^3Cr^2O^9$, Pb^2CrO^5 , Hg^3CrO^6 und Hg^4CrO^7 zu vier verschiedenen Chromsäuremodifikationen. Die folgenschwere Erfahrung, daß aus der Phosphorsäure durch Austreten der Elemente des Wassers wirklich neue Säuren hervorgehen, mit neuen Eigenschaften, neue Salze bildend, hat offenbar den Missbrauch des Begriffs Säuremodifikation hervorgerufen, der auf solche Fälle beschränkt werden muß, wo er tatsächlich begründet ist.

Das Studium der Ueberjodsäure und ihrer Salze hat gezeigt, daß die concrete Säure hier eine ganz andere Beziehung zu den Salzen hat, als die Ueberchlorsäure zu den Hyperchloraten. Wirkt die Gruppe H^5JO^6 auf Basen, so tritt fast immer eine Spaltung und Wasserbildung ein, in einer Weise, die von der Natur und der Menge der Basen abhängt.

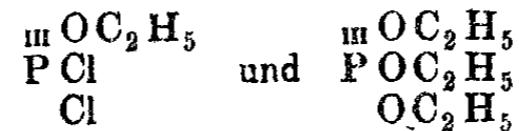
Man darf, wie ich glaube, ganz allgemein sagen: eine wirkliche Säure in concreter Form ist das H-Glied irgend einer ihrer Salzreihen, aber die Existenz eines solchen Gliedes scheint keine Nothwendigkeit zu sein, und viele Salze bilden sich lediglich unter dem Einfluß von Säureanhydriden und Wasser.

18. H. Wichelhaus: Ueber Phosphorverbindungen.

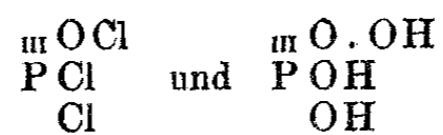
Das Aethylphosphorigsäurechlorür von Menschutkin (Ann. Chem. & Pharm. CXXXIX, 343) stellt sich als ein normales Mittelglied des dreifach Chlorphosphors und des Phosphorigsäure-Aethyläthers dar, wenn man in Betracht zieht: 1) seine Zusammensetzung und Dampfdichte; 2) die gleichartige Bildung der beiden anderen Körper aus dreifach Chlorphosphor durch 1 und 3 Moleküle Alkohol; 3) den Umstand, daß die Erhöhung des Siedepunktes, die durch Eintritt von $1OC_2H_5$ bewirkt wird ($POCl_2C_2H_5 117^\circ - PCl_3 78^\circ = 39^\circ$), annähernd 1 Dritttheil der Differenz der Siedepunkte von $PO_3(C_2H_5)_3$ und PCl_3 ($192^\circ - 78^\circ = 114^\circ; \frac{114}{3} = 38^\circ$) beträgt.

Sofern man daher nicht geneigt ist, in dem Phosphorigsäure-Aethyläther die sämmtlichen Valenzen der 3 O-Atome und der 3 C_2H_5 -Gruppen als von dem einen P-Atom gesättigt anzusehen, mit an-

dern Worten das P-Atom darin neunwerthig zu supponiren, erscheint auch die Annahme, dass in dem Aethylphosphorigsäure-Chlorür das O-Atom vollständig und die Gruppe C_2H_5 außerdem an P gebunden, der letztere also darin fünfwerthig sei, unstatthaft; vielmehr ist die Constitution der beiden in Rede stehenden Körper anzudeuten durch die Formeln:



Da nun der erstere dieser Körper durch Einwirkung von Cl_2 unter Austritt von ClC_2H_5 in das bekannte Phosphoroxychlorid verwandelt wird (vorläuf. Notiz in d. Ztschr. f. Chemie, Juni 1867), — und da die Wegnahme von C_2H_5 in Form von BrC_2H_5 durch Einwirkung von Br_2 sich an einer grossen Classe von Körpern, die anerkanntmassen die Gruppe OC_2H_5 enthalten, durchführen lässt, wie Ladenburg und W. inzwischen gezeigt haben (diese Berichte No. 4, 1868), — so findet auch die Constitution des Phosphoroxychlorids und der Phosphorsäure ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in den Formeln:



Die Umwandlung der Aethoxylgruppe in Chloroxyl (— OCl) oder Bromoxyl (— OBr) gelingt noch in anderen Phosphorverbindungen mit Leichtigkeit.

Zunächst in dem durch Einwirkung von 2 Mol. C_2H_6O auf PCl_3 vermutlich entstehenden andern Mittelglied des letzteren Körpers und des Phosphorigsäure-Aethyläthers: $PCl(OC_2H_5)_2$, welches sich nicht destilliren und daher nicht rein darstellen lässt, ebenso wenig wie die durch Einwirkung von Mercaptan auf Chlorphosphor entstehenden analogen Körper.

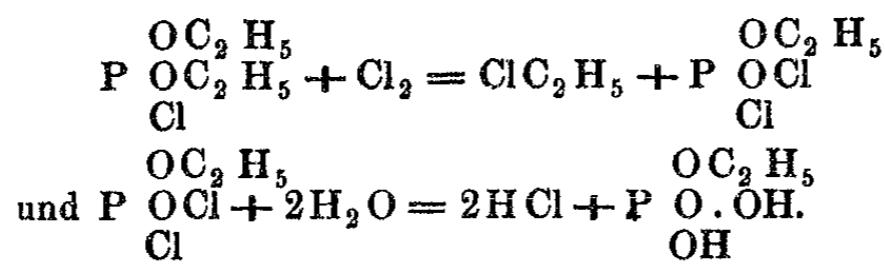
Wird in die Mischung von $PCl_3 + 2(C_2H_6O)$ Chlor eingeleitet, so verschwindet die Farbe des letzteren, und entwickelt sich Chloräthyl in grosser Menge. Das Product dieser Einwirkung lässt sich destilliren und zeigt im Wasserstoff-Strom einen constanten Siedepunkt bei 161° . Eine Analyse hat demselben die Formel $PO_2Cl_2C_2H_5$ zugewiesen:

gefunden: $18,5\%$ P, $44,0\%$ Cl, $14,29\%$ C, $3,9\%$ H
berechnet: $19,0\%$ P, $43,5\%$ Cl, $14,6\%$ C, $3,06\%$ H

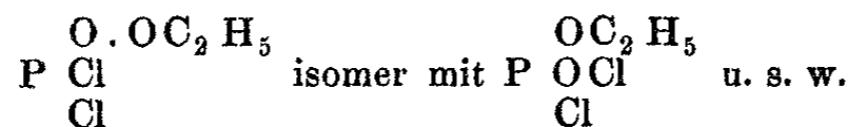
Trägt man diesen Körper in Wasser ein, in dem CO_3Ag_2 suspendirt ist, so erhält man ein Silbersalz von der Zusammensetzung des äthylphosphorsauren:

gefunden: 63,7 und $63,5\%$ Ag
berechnet für $PO_4Ag_2(C_2H_5)$: $63,5\%$ Ag

Diese Reactionen erklären sich durch folgende Gleichungen:



Ob aber diese Körper mit dem normalen Aethylphosphorsäurechlorür und der Aethylphosphorsäure identisch sind, müssen erst genaue Vergleichungen ergeben, weil die hier gegebene Vorstellung von der Constitution der Phosphorverbindungen ähnliche Isomerieen voraussehen lässt, wie sie Kolbe an den Aethyl-Derivaten der schwefligen Säure nachgewiesen hat (Ann. Chem. & Pharm. CXLIII, 72); nämlich:



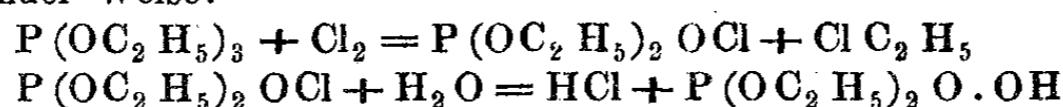
Auf den letzteren Körper wirkt Chlor, selbst beim Kochen, nicht weiter ein; wohl aber Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, indem $\text{Br C}_2 \text{H}_5$ gebildet wird.

Es ist mir bisher nicht gelungen, den dabei wahrscheinlich entstehenden Körper $\text{P}(\text{OCl})(\text{OBr})\text{Cl}$ zu isoliren: trägt man das unreine Product in Wasser mit $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$ ein, so macht sich der Geruch nach unterchloriger Säure (HOCl) bemerklich, die Flüssigkeit nimmt eine starke bleichende Reaction an und man findet Phosphorsäure als Product der Zersetzung.

Auf den Phosphorigsäure-Aethyläther selbst wirken Chlor und Brom in derselben Weise ein, indem $\text{Cl C}_2 \text{H}_5$ oder $\text{Br C}_2 \text{H}_5$ austritt und an der Luft rauchende Körper sich bilden, die mit Wasser und $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$ zersetzt, diäthylphosphorsaure Salze liefern.

gefunden im Bleisalze: 39,61% Pb
berechnet für $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}_\frac{1}{2}$: 40,46% Pb
Schmelzpunkt 180°, wie bei dem bekannten Salze.

Die phosphorige Säure wird also zu Phosphorsäure oxydiert in folgender Weise:

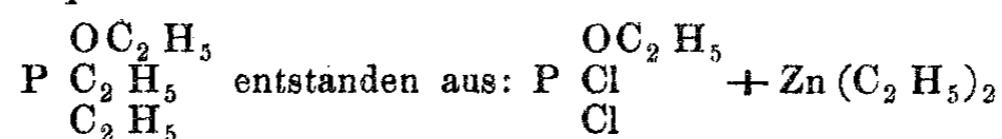


Einwirkung von mehr als 1 Mol. Br_2 auf den Phosphorigsäure-Aethyläther hat dessen Zersetzung zur Folge, unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Auch auf den Phosphorsäure-Aethyläther wirkt Brom in der Kälte unter Bildung von $\text{Br C}_2 \text{H}_5$ ein: das entstehende Bromid zersetzt sich mit Wasser und $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$ unter denselben Erscheinungen wie das Product der Einwirkung von Br_2 auf $\text{PO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. Die Dar-

stellung höherer Oxydations-Stufen des Phosphors scheint mir daher auf dem einen wie auf dem andern Wege nicht möglich.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür zeigt noch eine interessante Umwandlung mit Zinkäthyl. Die beiden Körper wirken anfangs heftig, dann gelinder auf einander ein. Das Product aus je 1 Molecül derselben ist in Wasser klar löslich: enthält also weder ZnO , noch $P(C_2H_5)_3$. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von Kali ein dickes Oel auf der Flüssigkeit ab, welches Nichts anderes als Triäethylphosphinoxyd ist: der Siedepunkt desselben wurde zwischen 240 und 245° beobachtet; Geruch und Eigenschaften (Fällung mit Jodzink u. s. w.) waren die von Hofmann beschriebenen. Darnach ist die Constitution dieses Körpers:



unter Austritt von $ZnCl_2$.

Da die Bildung eines Körpers von dieser Constitution aus Triäethylphosphin durch den Sauerstoff der Luft Analogien in der Entstehung von $Zn(OC_2H_5)_2$ aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_2H_3O \cdot OH$ aus $C_2H_3O \cdot H$ hat, so scheinen mir diese und ähnliche Körper durchaus keine Veranlassung zu bieten, die Valenzgröfse des Phosphors in denselben als von der durch durch die Dampfdichte angezeigten abweichend anzunehmen; andererseits wird die Ansicht von Cannizzaro, Kopp und Kekulé, dass auch der sog. fünffach Chlorphosphor Nichts anderes, als eine molekulare Verbindung von PCl_3 und Cl_2 sei, durch folgende Versuche, wie mir scheint, auffallend bestätigt.

PCl_3 erwärmt sich nicht nur, wenn man Chlor zutreten lässt, sondern auch beim Mengen mit Brom.

$PCl_3 \cdot Br_2$ ist bei gewöhnlicher Temperatur kein chemisches Individuum, vielmehr ein aus zwei Schichten bestehendes Gemenge: in einer starken Kältemischung bilden sich, von der Berührungsfläche ausgehend, Krystalle, die sehr bald wieder in die beiden flüssigen Bestandtheile zerfließen.

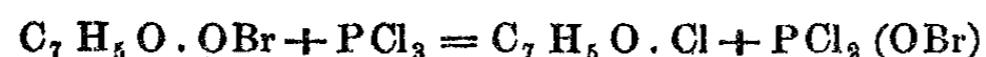
Dennoch wirkt PCl_3 und Br_2 gerade so, wie $PCl_3 \cdot Cl_2$; nicht nur, indem es den Sauerstoff des Acetons durch Br_2 ersetzt (Friedel und Ladenburg), sondern auch auf hydroxylhaltige Körper unter Bildung von Chloriden.

Setzt man zu einem Gemenge von PCl_3 und Benzoësäure Brom (je 1 Molecül der 3 Körper wurde angewandt), so entweicht Bromwasserstoff, die ganze Masse wird flüssig und lässt sich ohne Rückstand destilliren; man erhält Benzoylchlorid und Phosphoroxychlorbromür: $PCl_2(OBr)$, von dem durch Menschutkin festgestellten Siedepunkt ($135 - 137^{\circ}$):

gefunden: 40,54% Br, 36,66% Cl

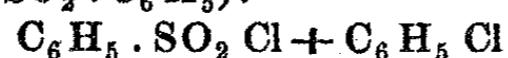
berechnet für $\text{POCl}_2 \text{Br}$: 40,40% Br, 35,85% Cl

Die Entstehung von Phosphoroxychlorbromür bei dieser Reaction deutet darauf hin, dass die letztere in zwei Phasen verläuft, indem zunächst durch Br_2 bei Gegenwart von PCl_3 der Wasserstoff des Hydroxyls der Benzoësäure durch Br ersetzt wird und dann der so entstandene bromoxylhaltige Körper mit PCl_3 sich umsetzt in folgender Weise:



In derselben Weise wirkt, wie mir scheint, $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ auf alle hydroxylhaltigen Körper, indem zunächst aus $\text{x} \cdot \text{OH} : \text{x} \cdot \text{OCl}$ unter Austritt von HCl gebildet wird und dann ein doppelter Austausch mit PCl_3 stattfindet, als dessen Resultat: $\text{x} \cdot \text{Cl}$ und $\text{PCl}_2(\text{OCl})$ gefunden werden.

Während diese zweite Phase der Reaction in den meisten Fällen unmittelbar nach der ersten eintritt, ist unter Umständen der durch die erstere gebildete Körper neben PCl_3 beständig: so hat R. Otto (Ann. Chem. CXXXVI, 154) durch Einwirkung von $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ auf Sulfonylbenzid ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$):



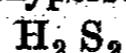
neben unverändertem PCl_3 erhalten und nachher (ib. CXLI, 375) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$ durch $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{H}$.

Eine ausführlichere Darlegung der hierdurch angedeuteten theoretischen Folgerungen, zugleich mit den experimentellen Einzelheiten behalte ich mir vor.

18. A. W. Hofmann: Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntnis desselben fast ausschließlich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxys auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat.*). Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxid entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde**).

Wenn daher gleichwohl verschiedene Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel



*) Ann. Chim. Phys. XLVIII. 79.

**) Thenard gibt an, dass alle seine Analysen mehr als 4 Atom Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

mit oder ohne Fragezeichen ausgedrückt haben, so sind sie von dem Boden der Erfahrung abgewichen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich neuerdings dem Wasserstoffhypersulfide unter ganz eigenthümlichen Bedingungen wieder zugelenkt. Unter den technisch-chemischen Bestrebungen, deren Kenntniß in gröfsen Kreisen zunächst durch die Pariser Weltausstellung vermittelt worden ist, dürfte kaum irgend welche ein ähnliches Interesse erregt haben, als die in den verschiedensten Formen auftretenden Versuche, den in den Bergen von Sodarückständen begraben liegenden Schwefel zu neuem industriellen Leben zu erwecken. Die Chemiker haben zumal die Processe bewundert, durch welche Hr. Schaffner einerseits und andererseits die Herren P. W. Hofmann und P. Buquet diese Aufgabe zu lösen versucht haben. In gewissen Phasen der hier in Betracht kommenden Reactionen bilden sich oft sehr grofse Mengen von Wasserstoffhypersulfid, und der Verfasser dieser Note hat noch neuerdings bei einem Besuche der chemischen Fabrik von Dieuze, wo der Schwefel in grossartigem Maafsstabe regenerirt wird, viele Kilogramme dieser merkwürdigen Schwefelverbindung in Händen gehabt.

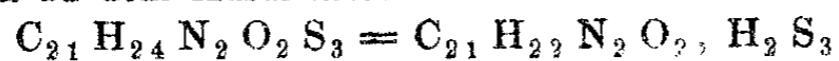
Unter diesen Umständen war es ihm von Interesse, daß er dem Zufalle die Entdeckung einer Verbindung verdankt, deren Untersuchung einige Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids zu liefern scheint.

Vermischt man eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallflitter erscheinen und nach zwölf Stunden sind die Wände des Gefäßes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von oranienrother Farbe bedeckt, welche man nach dem Abgießen der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzuspülen braucht, um sie im Zustande völliger Reinheit zu besitzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; ich habe in der That bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem sie sich umkrystallisiren ließen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

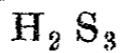
- I. 0,2361 Grm. der rothen Krystalle, im luftleeren Raume getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,5029 Grm. Kohlensäure und 0,1151 Grm. Wasser.
- II. 0,6582 Grm. der vacuum-trocknen Krystalle, mit chromsaurem Kalium und Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 1,0819 Grm. schwefelsaures Barium.
- III. 0,3755 Grm. Substanz gaben 0,6173 Grm. schwefelsaures Barium.

Mit Zugrundelegung der bekannten Formel des Strychnins führen diese Zahlen zu dem Ausdrucke:



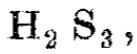
	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C ₂₁	252	58,33	58,09	—
H ₂₄	24	5,56	5,41	—
N ₂	28	6,46	—	—
O ₂	32	7,43	—	—
S ₃	96	22,22	—	22,53
	432	100,00		22,55

Die Krystalle sind demnach eine Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von der Zusammensetzung



In der That spaltet sich die Verbindung in diesem Sinne. Uebergießt man die rothen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entfärben sie sich, und auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schwefelsaures Strychnin enthält. Die Oeltropfen halten sich längere Zeit unverändert, zerfallen aber schließlich in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Die Untersuchung der scharfsdefinirten Strychninverbindung, welche sich ohne alle Zersetzung Monate lang aufbewahren lässt, dürfte die Existenz eines Wasserstoffhypersulfids



also eines Wasserstofftrisulfids, außer Zweifel stellen; es soll damit aber keinesweges behauptet werden, dass es nicht auch noch Hypersulfide des Wasserstoffs von anderer Zusammensetzung gäbe.

Die Bildung der beschriebenen Strychninverbindung, welche ich häufig mit demselben Erfolge dargestellt habe, musste Veranlassung geben, andere Alkaloide in derselben Richtung zu untersuchen. Chinin, Cinchonin, Brucin und mehrere andere Substanzen ähnlicher Art wurden in ganz gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung behandelt, allein in keinem Falle ließen sich ähnliche Erscheinungen beobachten, wie beim Strychnin.

Die Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid ist durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet. Aus einer alkoholischen Lösung, welche 2,03 Grm. Strychnin enthielt, wurden auf Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium nach zwölfstündigem Stehen 2,287 Grm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2 pCt. der theoretischen Menge. Es wäre zu untersuchen, ob sich die Eigenschaft des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid eine so unlösliche Verbindung zu bilden, für die Darstellung dieses Alkaloids und unter Umständen selbst für die Auffindung und Abscheidung desselben aus Gemengen verwerthen ließe.

Mittheilungen.

20. H. Grüneberg: Ueber die Nassauer Phosphorite.

Von den in neuerer Zeit bei Gewinnung der Nassauer Phosphorite geförderten, bemerkenswerthen Exemplaren sind 2 Stufen von gröfserem Interesse; die erste ein von Röhren durchzogenes stalaktitartiges Gefüge von grünlich durchscheinender Substanz, die andere ein Stück von gelbbrauner Farbe, welches den Abdruck eines ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll grofsen Kalkspathcrystalles nachweist.

Diese beiden Stücke geben über die Entstehung des Nassauer Phosphorits einen werthvollen Aufschluss und bestätigen die Ansicht, dass die Lahmphosphate aus den Lösungen der im Schalstein oder Porphyry enthaltenen Phosphorsäure mittelst kohlensäurehaltiger Wässer entstanden sind und zwar entweder, wofür das erste Beispiel spricht, durch Verdunstung dieser Lösungen ähnlich dem Tropfsteine, oder, wie das zweite Beispiel zeigt, durch Infiltration von kohlensaurem Kalk mittelst jener phosphorsauren Lösungen und dadurch entstehende Zerlegung derselben, resp. Bildung von 3 basisch phosphorsaurem Kalk.

Die eigenthümliche Beobachtung, dass die, dem Abdruck des Kalkspathcrystalls zunächst liegenden Partien der zweiten Stufe erheblich reicher an Phosphorsäure sind, als die davon entfernt liegenden Theile, scheint dafür zu sprechen, dass die phosphorsauren Lösungen sich auf dem Spathcrystall gestaut und hier eine Concentration des phosphorsauren Kalks hervorgerufen haben.

Noch ist zu bemerken, dass sämmtliche Lahmphosphate, wie die Amberger, Jod enthalten, obgleich der Gehalt $\frac{1}{2}$ pCt. nicht erreicht. Der gröfste Jodgehalt ist bisher in dem zu Staffel gewonnenen Phosphorit nachgewiesen; dann kommt der in Katzenellenbogen gefundene. Die übrigen Phosphorite, so weit sie mir zu Gesicht gekommen, enthielten nur Spuren Jod.

21. L. Hermann: Notiz über die Verbrennungswärme der Kohle.

Die Kohlearten (Holzkohle, Graphit, Diamant etc.) gehören zu den Verbindungen unbekannter Constitution; denn man weiss nicht einmal, wieviel C-Atome ein Molecül (C_x) zusammensetzen, da man die Kohle nicht in dampfförmigen Zustand überführen kann, um ihre Dampfdichte zu bestimmen; — noch viel weniger weiss man etwas über die Gruppierung der Atome im Molecül.

Diese Erwägung zeigt einerseits, wie fehlerhaft das früher häufig eingeschlagene Verfahren war, zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen diejenigen ihrer Elemente zu addiren, und hierbei für den Kohlenstoff die gefundene Verbrennungswärme der Kohle als die eines Elementes in Rechnung zu bringen, — anderer-

seits lehrt sie, dass die von mir (diese Berichte Seite 18 ff.) angegebenen Regeln zur Berechnung von Verbrennungswärmen, welche nur für Körper bekannter Constitution gelten, für die Kohle keine directe Anwendung finden können. Umgekehrt dagegen lässt sich möglicherweise mittelst der dort aufgestellten Sätze und der experimentell ermittelten Verbrennungswärme der Kohle ein Schluss auf deren Constitution ziehen.

Nähme man an, dass in C_x alle C-Affinitäten gesättigt sind, und zwar mit der Haftwärme cc , mit der sich die C-Atome in der fetten Gruppe sättigen, so wäre die Haftwärme von C_x gleich $2x \cdot cc$; in der Verbrennungsgleichung $C_x + xO_2 = xCO_2$ wäre also die Haftwärme der Ingredientien $2x \cdot cc + 2x \cdot oo$, die der Producte $4x \cdot co$, also die Verbrennungswärme $2x(2co - cc - oo)$, oder, da $2co - cc - oo = v = 37000$ (a. a. O. S. 19), $2xv$, und für 1 Grm. $C_x: \frac{2xv}{12x} = \frac{v}{6} = 6167$. Die gefundene Verbrennungswärme ist aber für verschiedene Kohlearten 7295—8080; die Constitution der Kohle muss also der Art sein, dass ihre Haftwärme geringer ist als $2x \cdot cc$.

Machen wir nun eine andre Annahme, welche von dem von mir (a. a. O. S. 21) ausgesprochenen Satze ausgeht, dass in den H-ärmeren Verbindungen, wenn man überhaupt eine mehrfache Bindung je zweier C-Atome annimmt, diese stets nur mit der einfachen Haftwärme cc geschieht (so dass die Berechnung so zu verfahren hat, als ob eine Anzahl C-Affinitäten ganz ungesättigt wären). Uebertragen wir dies auf die Kohle, so ergiebt sich ihre Haftwärme (bei ringförmigem Schlusse) zu $x \cdot cc$. Ihre Verbrennungswärme wäre also $4x \cdot co - x \cdot cc - 2x \cdot oo = 2xv + x \cdot cc$, und für 1 Grm. $\frac{2xv + x \cdot cc}{12x} = \frac{2v + cc}{12}$; da nun $v = 37000$ und $cc = 16000$ (vergl. a. a. O. Tab. II. Anmerkung), so ist die Verbrennungswärme von 1 Grm. $C_x = 7500$.

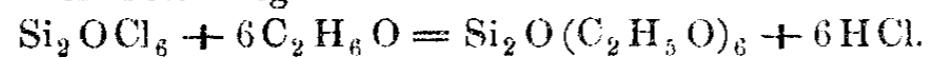
Man sieht, dass diese Zahl in die Grenzen der gefundenen hineinfällt, die zweitangennommene Constitution also der wirklichen ungleich näher kommt, als die erste. Zu bemerken ist, dass die gefundenen Zahlen totale, die berechnete aber intramolekuläre Verbrennungswärme bedeuten; dass aber gerade bei der Kohle die Reduction der einen in die andere unmöglich ist (vergl. a. a. O. Tab. I). Die verschiedenen Kohlearten unterscheiden sich also möglicherweise in ihrer intramolekulären Verbrennungswärme gar nicht, obgleich sie es in der totalen thun; dies würde z. B. der Fall sein, wenn die oben angenommene Constitution richtig wäre und nur x in den verschiedenen Kohlearten varierte. Indessen kann sehr wohl auch jene verschieden sein, indem die Constitution in der Art von der oben angenommenen abweicht, dass x auch auf die intramolekuläre Verbrennungs-

wärme einen Einfluß gewinnt; diese Abweichung kann entweder darin bestehen, daß die Ketten nicht geschlossen, sondern offen sind [die Haftwärme ist dann $= (x - 1) \text{ cc}$, und die Verbrennungswärme pro 1 Grm. $= \frac{2v + cc}{12} + \frac{cc}{12x}$, also abhängig von x]; — oder darin, daß einzelne der C-Atome nicht mit 2, sondern mit mehr C-Atomen verbunden sind. Dies wäre z. B. der Fall, wenn man folgende Kohlenmodelle vergleicht: das erste, C_6 sei ein Benzol, dem man seine 6 H-Atome genommen hat: die intramolekulare Verbrennungswärme ist (s. oben) 7500; das zweite, C_{10} sei ein Naphthalin (d. h. ein Zwillingsbenzol nach Gräbe, diese Berichte S. 37), dem man die H-Atome genommen hat: hier wäre die Haftwärme $= 11 \text{ cc}$, und die Verbrennungswärme $= 7367$; das dritte, C_{14} sei ein ebenso behandeltes Anthracen (Drüllingsbenzol, s. Gräbe und Liebermann, diese Berichte S. 50): hier wäre die Haftwärme $= 16 \text{ cc}$, und die Verbrennungswärme $= 7310$; und so lassen sich noch viele Gruppierungen denken, in welchen einzelne C-Atome mit mehr als zwei anderen verbunden sind.

22. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber ein Siliciumoxychlorür.

Läßt man die Dämpfe von Chlorsilicium durch ein zum Weißglühen erhitztes Porzellanrohr streichen, so zeigen die condensirten Produkte nicht mehr genau den Siedepunkt des reinen Chlorsiliciums, sondern die Destillation läßt erkennen, daß sich Spuren eines höher siedenden Körpers gebildet haben. Wiederholt man den Versuch sehr oft in der Weise, daß man die condensirte Flüssigkeit bis zu 70° destillirt, die Dämpfe durch das erhitzte Porzellanrohr streichen läßt und die höher siedenden Theile zurückbehält, so kann man nach mehreren Tagen diese fraktioniren und sie so in zwei Flüssigkeiten trennen, von denen die eine Chlorsilicium, die andere ein zwischen 136 und 139° siedender Körper ist. Dieser besitzt die äußern Eigenschaften des Chlorsiliciums; es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, wie Chlorsilicium reicht und sich mit Wasser unter lebhafter Salzsäureentwicklung zersetzt. Die Silicium- und Chlorbestimmung, sowie die Dampfdichte entsprechen der Formel $\text{Si}^2 \text{OCl}^6$. — Die Anwesenheit des Sauerstoffs, die der Bildungsweise nach erstaunlich scheint und die bei der Analyse nur aus dem Verlust erschlossen wurde, haben wir durch die Reaktionen des Körpers sicher festgestellt: Absoluter Alkohol verwandelt das Siliciumoxychlorür in den Hexakiselsäureäther, eine gegen 235° siedende Flüssigkeit, die von Friedel und Crafts bei der Einwirkung von wässrigem Alkohol auf Chlorsilicium erhalten wurde und welcher die Formel $\text{Si}_2 \text{O}(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O})_6$ zukommt. Die Reaktion, welche ganz in der Weise, wie sie bei der

Darstellung von Kieselsäureäther beschrieben ist, ausgeführt wird, verläuft nach der Gleichung:



Wird das Oxychlorür mit Zinkäthyl in einem zugeschmolzenen Rohr bis 180° längere Zeit erhitzt, so erhält man neben andern nicht näher untersuchten Körpern, eine zwischen 230 und 235° siedende Flüssigkeit, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löst, durch Wasser wieder ausgeschieden wird — kurz alle Eigenschaften des Siliciumäthyloxyds besitzt, eines Körpers, der von Friedel und Crafts bei der Darstellung von Siliciumäthyl als Nebenprodukt erhalten wurde, und der auch entsteht, wenn zweifach gechlortes oder gebromtes Siliciumäthyl mit Kali behandelt wird.

Diese Reaktion geht also nach der Gleichung vor sich:



wenn man dabei den entweichenden Gasen und sonstigen Nebenprodukten keine Rechnung trägt.

Nachdem so die Zusammensetzung des neuen Körpers festgestellt war, kam es darauf an, die Bildungsweise desselben zu erklären. In dieser Beziehung lassen die erhaltenen Thatsachen eine doppelte Auslegung zu. Da das zu den Versuchen benutzte Porzellanrohr angegriffen war, so lag die Vermuthung nahe, die Sauerstoffaufnahme durch eine Zersetzung der Glasur des Rohrs zu erklären. Diese Möglichkeit wurde dadurch zur Gewissheit, dass bei dem Ueberleiten von Chlorsilicium über dem Schmelzpunkt nahe gebrachten Feldspath dieses auch theilweise in Oxychlorür übergeht, während dabei gleichzeitig Chlorkalium und Chlornatrium entsteht. Es blieb daher nur noch die Frage zu entscheiden, ob das Chlorsilicium selbst das kiesel-saure Salz angreift oder ob die Spuren von Salzsäure, die sich stets in dem Chlorür gelöst befinden, den Feldspath unter Wasserbildung zersetzen, welches seinerseits die Entstehung des Oxychlorürs, begleitet von der Bildung neuer Mengen Salzsäure, veranlassen könnte. Die Versuche, welche wir zur Lösung dieser Frage anstellten, scheinen uns zu Gunsten der ersten Ansicht zu sprechen, doch ist die Unhaltbarkeit der zweiten nicht geradezu bewiesen: Bei einem Versuch destillirten wir Chlorsilicium über Natrium und ließen die Dämpfe durch ein mit Feldspath gefülltes, zum Weifsglühen erhitztes Rohr streichen — wir schlossen also die Salzsäurebildung so viel als möglich aus und erhielten trotzdem eine den früheren Versuchen gleiche Ausbeute an Oxychlorür (6 Gr. in 10 Stunden). Bei einem zweiten Versuch dagegen ließen wir Salzsäure und Chlorsiliciumdämpfe gleichzeitig auf Feldspath wirken, ohne dadurch die Ausbeute zu verändern.

Versuche, eine zweckmässigere Darstellung des Oxychlorürs zu finden, haben uns zu folgenden Resultaten geführt: Lässt man Chlorsiliciumdämpfe über erhitztes Bleioxyd streichen, so tritt unter Feuer

erscheinung vollständige Verbindung ein; d. h. es entsteht kieselsaures Blei und Chlorblei. Werden die Dämpfe von Chlorsilicium über Phosphorsäureanhydrid geleitet, so findet erst Reaktion bei beginnender Sublimation der Phosphorsäure statt; es bildet sich dann Phosphoroxychlorür, daher höchst wahrscheinlich auch Siliciumoxychlorür, doch ist die Ausbeute nicht so vergrößert, daß diese Methode der andern vorzuziehen wäre, besonders da man hier noch die beiden Oxychlorüre von einander zu trennen hätte. Eine fast doppelt so große Ausbeute an Oxychlorür, d. h. ungefähr 1 Gr. pro Stunde, wird erhalten, wenn man trockne Luft oder besser Sauerstoff gleichzeitig mit Chlorsilicium durch eine zum Weißglühen erhitzte Porzellanröhre streichen läßt. Die Oxydation geschieht dann hauptsächlich auf Kosten des freien Sauerstoffs, wofür das hierbei in ziemlich bedeutenden Mengen auftretende Chlor ein Beweis ist. Bei Anwendung dieser Methode muß weit sorgfältiger gekühlt werden, da der Gasstrom nicht unbedeutende Quantitäten von Chlorsilicium wegführt.

Was die Constitution des neuen Körpers betrifft, so entspricht sie zweifelsohne der Formel SiCl_3O . In dieser Beziehung kann das Oxychlorür dem nur wenig untersuchten Perchlormethyläther an die Seite gestellt werden, weshalb wir für dasselbe den Namen Silicium-perchlormethyläther vorschlagen.

23. C. A. Martius: Ueber die Bereitung von Leuchtgas aus Petroleum.

(Mit Abbildung.)

Veranlaßt durch den außerordentlich billigen Preis des Petroleum wurden in den letzten Jahren vielfach Versuche angestellt zur Bereitung von Leuchtgas aus Petroleum. Die dabei erzielten Resultate waren jedoch in den meisten Fällen wenig befriedigend, insofern sich die Apparate schon nach kurzem Gebrauche verstopften und überhaupt nur schwer in regelmäßiger Betriebe zu halten waren.

Herrn H. Hirzel in Leipzig ist es nach anhaltenden Versuchen gelungen, einen Apparat zu construiren, bei welchem sämmtliche Uebelstände beseitigt sind, und der in der That alle ähnlichen bisher bekannten Apparate an Einfachheit übertrifft.

Ich hatte in der jüngsten Zeit Gelegenheit, einen solchen Apparat in Betrieb zu setzen und bin über die Resultate, welche derselbe liefert, so überrascht, daß ich nicht unterlassen kann, die Mitglieder der chemischen Gesellschaft mit der Einrichtung desselben vertraut zu machen, um so mehr, als derselbe besonders in Norddeutschland noch wenig bekannt zu sein scheint.

Als Material zur Bereitung des Gases dient rohes Petroleum oder noch zweckmässiger die sogenannten Petroleumrückstände, welche bei der Raffinirung des rohen Oels zurückbleiben und die gegenwärtig sowohl aus deutschen Petroleumraffinerieen, wie auch aus Amerika billig zu beschaffen sind.

Die Aufstellung, sowie der Betrieb des Hirzel'schen Apparates ist mit Hülfe beistehender Skizze leicht verständlich.

D ist ein schmiedeeiserner Behälter, welcher mit Petroleum oder den Petroleumrückständen gefüllt wird. In diesem Behälter befindet sich eine Saug- und Druckpumpe *E*, deren Kolben durch Aufziehen des Uhrwerks mit Petroleum gefüllt werden kann. Sobald die Retorte zum Rothglühen erhitzt ist, wird der Kolben durch Gewichte beschwert und darauf das Uhrwerkpendel in Bewegung gesetzt. In Folge davon wickelt sich die Schnur von der Rolle des Uhrwerks ab und lässt den beschwerten Kolben langsam in den Pumpenstiefel sinken, wobei das Petroleum durch das Rohr *i* in gleichförmigem Strahle in die zum Rothglühen gebrachte Retorte *A* eingedrückt wird.

Das Petroleum wird dabei sofort vergast, und die Gase treten nun vom Kopfe *a* der Retorte durch das Steigerrohr *d* empor und gelangen so durch die Vorlage *B* und den mit Backsteinen angefüllten Condensator *C* in den Gasometer.

In der Vorlage *B* ist ein Oelverschluss, welcher das Zurücktreten des Gases aus dem Gasometer in die Retorte verhindert. Damit das Niveau dieses Oelverschlusses dasselbe bleibe, und damit die Vorlage, sowie der Condensator durch die Oeltheile, welche das Gas beim Erkalten absetzt, nicht überfüllt werden, befindet sich am unteren Ende des Condensators das *U*-Rohr *c*, durch welches das überflüssige Oel, welches wieder in das Reservoir zurückgegeben werden kann, abläuft.

In der Mitte des Aufsteigerohres *a* ist ein nur $\frac{1}{2}$ Zoll weites Rohr *b* nach einem an der Wand aufgehängten Manometer hingeleitet, der den Druck in der Retorte, der während der Gasbereitung gewöhnlich 2—3 Zoll Wassersäule beträgt, anzeigt.

Der obere Raum des Condensators, der durch einen mit Wasserverschluss versehenen Deckel *e* verschlossen ist, wird mit einem porösen Material, mit Coaksstücken oder Backsteinen angefüllt.

Der Betrieb des Apparates ist ein höchst einfacher, vollständig gefahrlos und kann von jedem verständigen Arbeiter geleitet werden.

Bei regelmässigem Betriebe läuft die Uhr ungefähr eine Stunde, und durch einen Aufzug der Pumpe wird so viel Petroleumrückstand aufgesaugt, dass man circa 200 Cubikfuss Gas davon erhält.

Ein Verstopfen der Röhren, welches sich jedoch leicht zu erkennen giebt durch den Manometer sowie durch Heben des Deckels am Condensator, oder endlich durch Nachlassen des regelmässigen Ablaufens des Uhrwerks tritt, wenn der Apparat alle 5—6 Wochen gereinigt

wird, nicht ein. Nach zwölffmaligem Gebrauch ist es jedoch zweckmäßig, den Deckel der Retorte zu öffnen und mittelst eines scharfen Eisens die Coakskrusten zu entfernen, welche sich am Boden der Retorte angesetzt haben.

Das mittelst dieses Apparates erzeugte Gas ist jedenfalls das reinste Leuchtgas, welches in größerem Maafsstabe dargestellt werden kann, denn es besteht ausschließlich nur aus Kohlenwasserstoffgasen, welche sich selbst bei grösster Winterkälte, sowie unter starkem Druck und in ausgedehnten Röhrennetzen nicht verdichten und sich, ohne eine Veränderung zu erleiden oder an Leuchtkraft einzubüßen, aufbewahren lassen.

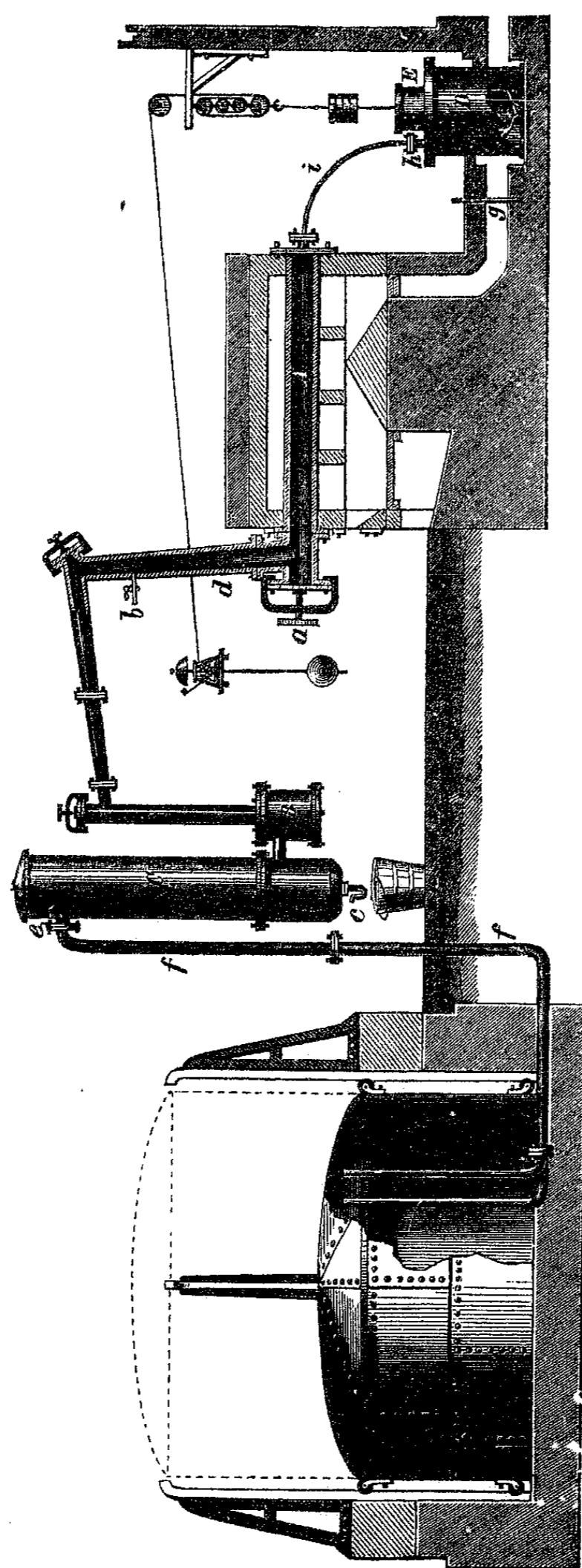
Das Petroleumgas setzt in den Röhrenleitungen keine ölichen oder theerigen Theile ab, ist vollkommen frei von schwefelhaltigen oder ammoniakalischen Verbindungen und von Kohlensäure, weshalb es direct ohne weitere Reinigung in dem Gasometer aufgesammelt werden kann.

Es ist ausgezeichnet durch sein außergewöhnlich hohes spec. Gewicht 0,698 (Steinkohlengas hat das spec. Gewicht 0,42) und seine grosse Leuchtkraft, die $4\frac{1}{2}$ — 5 mal grösser ist, als die des gewöhnlichen Steinkohlengases. Daher kann es auch in Brennern gebrannt werden, die nur $\frac{3}{4}$ bis höchstens $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß Gas per Stunde gebrauchen.

Der Geruch des Gases ist zwar höchst charakteristisch, weshalb sich Undichtigkeiten in den Röhrenleitungen leicht erkennen lassen, aber verschieden und nicht so unangenehm wie der Geruch des Steinkohlengases. Er erinnert sehr an Acetylen, welches denn auch in so bedeutender Menge im Petroleumgas vorhanden ist, dass man sich die bekannten Acetylenkupferverbindungen vortheilhaft daraus in grossem Maafsstabe bereiten kann.

Für die nächste Sitzung (27. April) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe;
- 2) W. Weyl: Zur Charakteristik des Camphers und der Camphersäure;
- 3) A. Eller und H. Wichelhaus: Zur Isomerie der Bernsteinsäuren.



Sitzung vom 27. April.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 7 und 8 der „Berichte“ werden auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Der „Verein zur Beförderung des Gewerbleifses in Preußen“ hat das Anerbieten eines gegenseitigen Austausches der Druckschriften angenommen.

Es werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. W. Filehne, Dr. med., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren:

Alph. Cossa, Professor, Udine (Venedig).

C. Glaser, Dr. phil., Bonn.

E. Heiden, Dr. phil. Director, Pommeritz bei Bautzen.

A. Husemann, Professor, Chur.

W. Kalle, Dr. phil., Bieberich bei Wiesbaden.

A. Kremer, Dr. phil., Stettin.

Lehmann, Apotheker, Flensburg.

O. Overbeck, Dr. phil., Dortmund.

Th. Swarts, Professor, Gent.

C. Weyl, Dr. phil., Lyon.

Für die Bibliothek sind folgende Bücher eingelaufen:

A. W. Hofmann, de Laire & Girard, *matières colorantes dérivées de la houille*.

R. Arendt, Lehrb. d. anorgan. Chemie nach d. neueren Ansichten.

R. Arendt, Organisation, Technik u. Apparat des Unterrichts in der Chemie.

Vorträge.

24. W. Weyl: Zur Charakteristik des Camphers und der Camphersäure.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Die über das chemische Verhalten des Laurineencamphers zur Zeit vorliegenden Thatsachen genügen nicht, seine Stelle im System der organischen Verbindungen zu charakterisiren; ebensowenig sind die Beziehungen der Camphersäure zum Campher selbst und zu anderen, der empirischen Zusammensetzung nach ihr nahestehenden Säuren erkannt.

Da nun eine Einsicht in die Constitution dieser Körper eine Reihe anderer, zu ihnen in engen Beziehungen stehender Verbindungen gleichfalls unserer Erkenntniß erschließen muß, so schien mir die Beantwortung der aufgeworfenen Frage einer eingehenden Untersuchung werth.

Der von Berthelot entwickelten und vielfach angenommenen Auffassung zufolge ist der Laurineencampher ein Aldehyd, dessen Säure die von jenem entdeckte Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, und dessen zugehöriger Alkohol das Borneol $C_{10}H_{18}O$ wäre. Nun besitzt aber der Campher die für die Aldehyde bezeichnenden Eigenschaften keineswegs, er ist nicht im Stande, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden und liefert bei der Oxydation nicht die Camphinsäure, wie dies von einem Aldehyde zu erwarten wäre, sondern die complicirtere Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Mußt man nun auch davon absehen, den Campher als Aldehyd aufzufassen, so ist doch die Situation des in ihm enthaltenen Sauerstoffs durch jene Auffassung treffend charakterisiert, insofern nämlich derselbe jene dem Sauerstoff der Aldehyde und Acetone eigenthümliche grosse Beweglichkeit zeigt: er wird leicht ersetzt durch 2 Atome Chlor unter Bildung des Gerhardt'schen Camphorylchlorids $C_{10}H_{16}Cl_2$. Dieser Sauerstoff befähigt den Campher, wie ich gefunden habe, analog constituirte Verbindungen mit Salpetersäure und Essigsäure einzugehen, die gut charakterisiert sind und ausgezeichnetes Krystallisations-Vermögen besitzen. Mit dem Camphorylchlorid theilen sie die Eigenschaft, unter Einwirkung von Wasser die resp. Säuren und unveränderten Campher zu regeneriren. Trägt man bei der Erörterung der Frage nach dem chemischen Charakter des Camphers den angeführten Thatsachen Rechnung, so drängt sich die Vermuthung auf, daß er ein Aceton ist, in welchem die zweiwerthige Gruppe CO durch zwei Affinitäten eines in sich zusammenhängenden Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} gesättigt ist. Wenn bei der Oxydation eines solchen Aceton keine Spaltung bewirkt wird, und nur eine Säure, die Camphersäure

$C_{10}H_{16}O_4$, resultirt, so entspricht dies vollkommen der supponirten Constitution desselben. Die Camphersäure selbst ist dann entweder eine normale zweibasische Säure $C_8H_{14}\left\{CO\cdot OH\atop CO\cdot OH\right.$, oder aber sie enthält die Acetongruppe „CO“ noch in unveränderter Lage. Sie ist dann aufzufassen als eine hydroxylirte Acetonsäure „ $C_9H_{14}O\cdot OH\cdot CO\cdot OH$ “, d. h. als eine einbasische Säure, in deren Kohlenwasserstoff zwei mit demselben Kohlenstoff verbundene Wasserstoffatome durch Sauerstoff und ein drittes, mit einem anderen Kohlenstoff verbundenes Wasserstoffatom durch Hydroxyl OH ersetzt sind.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde die Untersuchung begonnen und zunächst das Verhalten der Camphersäure gegen reducirende Agentien ermittelt. Zu dem Zweck wurden 8 Gramm der Säure in einer verschlossenen Röhre bei 200° der Einwirkung einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff (Siedegr. 127°) unterworfen. Nach Verlauf von sechs Stunden hatte sich der Inhalt der Röhre in zwei Schichten getrennt, von denen die untere wässrig, tief braunroth gefärbt, in fester Form ausgeschiedenes Jod enthielt, die obere in einem gelblich gefärbten, leicht beweglichen Oele bestand. Zugleich war auch eine grosse Menge Kohlensäure frei geworden, die beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck ausströmte. Das erhaltene Oel war ein Kohlenwasserstoff, welcher durch Behandlung mit Natronlauge, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholtes Destilliren über Natrium gereinigt wurde. Auf solche Weise sind aus den 8 Grammen Camphersäure 4 c. c. eines von 115° — 118° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten worden. Seine Zusammensetzung entspricht den Analysen zufolge der Formel C_nH_{2n} und seine Moleculargröße ist durch die Formel C_9H_{18} gegeben, mit Rücksicht darauf, daß er aus der Camphersäure entstanden ist durch Abspaltung von Kohlensäure und gleichzeitige Reduction des Aceton- und Hydroxyl-Sauerstoffs. Die hier so ungemein leicht erfolgende Ablösung von Kohlensäure und das Auftreten von Jod bei der Reaction kann die oben entwickelte Auffassung der Camphersäure als einbasische Säure nur bestätigen, zumal nachdem Graebe diesen merkwürdigen Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Beständigkeit der aromatischen Säuren beobachtet hat. Der gewonnene Kohlenwasserstoff zeigt das Verhalten einer gesättigten Verbindung: er verhält sich gegen Brom unter gewöhnlichen Verhältnissen indifferent, nur schwierig und langsam wird er durch oxydirende Agentien angegriffen. Er liefert bei der Oxydation durch ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach achttägiger Einwirkung bei 100° eine in schönen weißen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Säure, die bei höherer Temperatur schmilzt und sublimirt und unzweideutig die Kennzeichen einer aromatischen Säure trägt.

Nachdem so dargethan war, dass ein Theil des in der Camphersäure enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff ersetzt werden kann, war zu erwarten, dass Campher unter analogen Bedingungen gleichfalls befähigt sei, seinen Sauerstoff gegen Wasserstoff umzutauschen, zumal wenn beide, Campher und Camphersäure, ein Sauerstoffatom in gleicher Bedingungsweise enthalten sollten. Die in dieser Richtung mit Campher angestellten Versuche zeigten, dass auch in ihm unter denselben Bedingungen, wie sie für die Reduction der Camphersäure erforderlich waren, der Sauerstoff durch 2 Wasserstoffatome ersetzt wird. Der Reductionsproces erleidet hier jedoch insofern eine Complication, als ein Theil des Camphers sich der normalen Reduction entzieht und sich in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff $C_9 H_{16}$ spaltet. Von 30 Gramm Campher, welche in der beschriebenen Weise der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt worden waren, sind so etwa 20 c. c. eines Gemenges von „3“ verschiedenen Kohlenwasserstoffen erhalten worden. Durch mehrtägige Digestion über Natrium und lange fortgesetztes Fractioniren gelang es, den noch unveränderten Campher und dann constant siedende Anteile der beiden in grösserer Menge vorhandenen Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Der eine derselben siedet bei $135^{\circ} - 140^{\circ}$. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen zur Formel $C_9 H_{16}$. Der zweite, welcher bei weitem den grössten Theil des ursprünglichen Gemenges bildet, siedet bei 163° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10} H_{18}$. Zwischen beiden, nämlich 155° , destillirt eine beträchtliche Menge eines Kohlenwasserstoffs über, welcher den Analysen zufolge aus einem Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{10} H_{18}$ und $C_{10} H_{20}$ besteht. Diese lassen sich durch Fractioniren nicht weiter trennen. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{10} H_{20}$ erklärt sich durch die Beobachtung, dass die Jodwasserstoffsäureverbindung von $C_{10} H_{18}$ mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff, in eine Röhre eingeschlossen und auf 210° erhitzt, in beträchtlicher Menge Jod ausscheidet, wodurch der Austausch von Jod des Kohlenwasserstoffs gegen den Wasserstoff der Säure sicher indicirt ist. Der nur in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff siedet von $170^{\circ} - 175^{\circ}$. Die beiden bei 135° und 163° siedenden Kohlenwasserstoffe verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen: sie vereinigen sich mit dem Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung ohne Entwicklung von Bromwasserstoff und bilden farblose Bromide. Beide Kohlenwasserstoffe werden im Gegensatz zu dem aus der Camphersäure erhaltenen durch chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht oxydiert. Die vorläufige Untersuchung der von dem Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{18}$ erhaltenen Oxydationsprodukte zeigt, dass dieselben vier bestimmt nachweisbare Säuren enthalten, von denen die eine, nur in geringer Menge vorhandene als Essigsäure sich erweist. Eine zweite, bei 100° mit den Wasserdämpfen

sich verflüchtigend, trägt den Charakter einer aromatischen Säure: sie ist farblos, krystallinisch, in Wasser nur sehr schwierig, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die beiden anderen Säuren lassen sich in ihren Barytsalzen leicht von einander trennen; die in geringerer Menge vorhandene bildet mit Baryt ein sehr schwer lösliches Salz, während die andere, bei weitem den größten Theil der Oxydationsproducte betragend, mit Baryt eine sehr leicht lösliche Verbindung eingeht. Man erhält daraus die organische Säure auf Zusatz von Salzsäure als farblosen, flockigen Niederschlag, der in heißem Wasser, wenn auch nur schwierig, löslich ist. Aus einer solchen heißen gesättigten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten kleine Krystalle aus, die unter dem Mikroskop die Formen der Uvitinsäure erkennen lassen und vollkommen die für diese Säure charakteristische Aggregation der einzelnen Individuen zeigen. Auch der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Finck für die Uvitinsäure beobachteten überein. Für die vorliegende Säure ist er beobachtet zwischen 284° und 290° , und Finck fand für die Uvitinsäure 287° . Es ist hiernach an der Identität beider wohl kaum zu zweifeln. Ob dem entsprechend die beiden anderen aromatischen Säuren als Trimesinsäure und Mesitylensäure anzusehen sind, was die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen vermuten lassen, muss zu beantworten der weiter geführten Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wie unvollkommen die gewonnenen Thatsachen vorläufig auch noch sein mögen, so scheinen sie mir doch höchst wichtig für die Beurtheilung der Constitution des Camphers. Sie zeigen, dass es gelingt, durch eine einfache, leicht zu verfolgende Reaction sowohl vom Campher wie auch von seiner Säure aus, zu einfacher constituirten Verbindungen, zu Kohlenwasserstoffen herabzusteigen, die dann ihrerseits wieder zu charakterisierten Säuren führen, deren Constitution unserer Erkenntniss bereits erschlossen ist und in sicherer Schlussfolge auf die Organisation der Ausgangskörper hinführen muss. Die That-sache, dass der aus dem Campher erzeugte Kohlenwasserstoff zu aromatischen Säuren führt, berechtigt jetzt schon zu der Annahme eines geschlossenen Kohlenstoffringes innerhalb des Camphermoleküls, dass aber unter diesen Säuren Uvitinsäure als Hauptproduct auftritt, beweist ferner das Vorhandensein dreier in diesem Ring enthaltener Seitenketten, deren gegenseitige Lage selbst charakterisiert ist, sofern man mit Baeyer annimmt, dass die Uvitinsäure als Derivat des Mesitylens diese Seitenketten in symmetrischer Anordnung enthält. Versucht man unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine bestimmtere Vorstellung von der Constitution des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ zu gewinnen, so ist man genötigt „ $C_{10}H_{18}$ “ als einen zwischen den fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen stehenden Organismus aufzufassen, d. h. als ein Derivat eines Hexylens, welches aus Benzol durch

Eintritt von sechs Wasserstoffatomen entstanden ist, und zwar unter Erweiterung, doch ohne Oeffnung des Kohlenstoffringes. Dies Pseudo-hexylen, welches in dem Carius'schen Hexylen vielleicht bereits vorliegt, wird dann durch Oxydation unter Verlust der Hälfte seines Wasserstoffs wieder in Benzol übergehen können; und wenn in dem ursprünglichen Hexylen einzelne Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt waren, wird bei der Oxydation zwar kein Benzol, wohl aber die jedesmal entsprechende aromatische Säure zu erwarten sein.

Die oben mitgetheilte Beobachtung über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ veranlafste die Ausdehnung dieser Reaction auf Terpentinöl zu versuchen; auch zu diesem Kohlenwasserstoff addirt sich bei 200° der Wasserstoff der Säure unter Abscheidung von Jod. Es resultirt ein bei 163° siedender, über Natrium unverändert destillirender Kohlenwasserstoff, so dass voraussichtlich der eingeschlagene Weg auch die Constitution dieser Körpergruppe uns erschliesen wird. Ich behalte mir vor, über diesen Theil der Untersuchung, sowohl wie auch über Camphren und das mit ihm isomere und von der Camphersäure sich ableitende Phoron in der Folge näher zu berichten.

Schliesslich noch spreche ich Hrn. Prof. Baeyer meinen besten Dank aus für die anregende Theilnahme, welche derselbe dem Verlauf dieser Arbeit geschenkt.

Berlin, im März 1868.

Gewerbe-Akademie,
Laborat. für organische Chemie.

25. A. Eller und H. Wichelhaus: Zur Isomerie der Bernsteinsäuren.

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit gezeigt (Ztschr. f. Chemie, N. F. III., 247), dass die von H. Müller aus Chlorpropionsäure durch Behandeln mit Cyankalium und nachheriges Kochen mit Kali erhaltene Säure in ihren Eigenschaften von der Bernsteinsäure wesentlich verschieden ist.

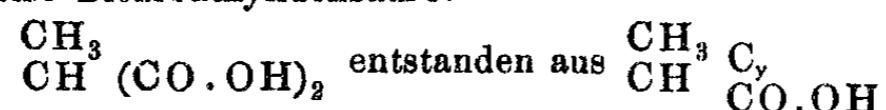
Wir haben die Säure jetzt nochmals dargestellt, um ihre Zusammensetzung, sowie das abweichende Verhalten zweifellos hinzustellen, und theilen die erhaltenen Zahlen mit, ohne den Untersuchungen von H. Müller dadurch voreilen zu wollen.

Das Silbersalz der Säure bräunt sich nur wenig beim Trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,2633 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2294 Grm. AgCl. Daraus berechnen sich 65,51 % Ag.

Die Formel $C_4H_4Ag_2O_4$ verlangt 65,06 % Ag. Die Säure hat

also die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und ist nach ihrer Entstehungsweise Bicarbäthylidensäure:



Der Schmelzpunkt wurde bei 129° beobachtet, früher bei 130° , also im Mittel bei $129,5^{\circ}$.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 5 Theilen Wasser und giebt als Kalisalz keinen Niederschlag mit Eisenchlorid, wie bereits angegeben wurde.

Die Verschiedenheit von der Bernsteinsäure ist also sehr deutlich.

26. S. Marasse: Vorläufige Notiz über die Constitution des rheinischen Buchenholztheerkreosots.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten über das Buchenholztheerkreosot haben gezeigt, dass das Guajacol und das Kreosot die Hauptbestandtheile desselben sind. Ersteres ist als saurer Methyläther des Brenzkatechins, letzteres als saurer Methyläther des nächsthöheren Homologen des Brenzkatechins zu betrachten. — Durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf rheinisches Kreosot erhielt v. Gorup-Besanez *) Körper, welche sich ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach als Homologe des Trichlorchinons und des Tetrachlorchinons kennzeichnen. Der genannte Chemiker verneint auf das Bestimmteste das Vorkommen von Phenol und seinen Homologen in dem von ihm untersuchten rheinischen Kreosot, und so müfste man annehmen, dass die erwähnten Homologen des gechlorten Chinons aus dem Guajacol entstanden sind, eine Annahme, für welche die Theorie keine Erklärung geben konnte.

Berücksichtigt man nun, dass das durch oftmalige fractionirte Destillation gereinigte Kreosot bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, die von den für Guajacol berechneten wesentlich abweichen, so liegt die Vermuthung nahe, dass in dem Kreosot neben dem Guajacol ein anderer Körper von demselben Siedepunkt vorhanden ist. Und in der That berechnen sich genau dieselben Zahlen, wie sie die Elementaranalyse gab, wenn man das Kreosot als ein Gemenge von gleichen Theilen Kresylalkohol (Siedp. 203°) und Guajacol (Siedp. 200°) betrachtet.

Meine in dem Laboratorium des Hrn. Professor Baeyer ausgeführten Untersuchungen haben nun auf verschiedene Weise die Existenz von Kresylalkohol im rheinischen Kreosot dargethan und geben so eine vollständig befriedigende Erklärung für das Entstehen der gechlorten Chinone mit sieben Atomen Kohlenstoff aus demselben.

*) Ann. Chem. Pharm. CXLIII, S. 129.



Leitet man Kreosotdampf über erhitzten Zinkstaub, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich durch fractionirte Destillation in zwei Bestandtheile zerlegen lässt, die sich als Toluol und Anisol erweisen. Das Toluol kann aber nur durch die reducirende Wirkung des Zinkstaubes auf Kresylalkohol entstanden sein.

Wird Kreosot mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, so bilden sich: Chlormethyl, Brenzkatechin und Kresylalkohol.

Wird Kreosot der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat ausgesetzt, so bilden sich Brenzkatechin und Kresylalkohol.

Aus diesen Versuchen, denen ich noch andere hinzuzufügen mir vorbehalte, erhellte auf das deutlichste die Anwesenheit von Kresylalkohol im rheinischen Buchenholztheerkreosot; dass derselbe noch nicht früher darin nachgewiesen wurde, erkläre ich mir aus dem eben erwähnten Umstände, dass Guajacol und Kresylalkohol bei derselben Temperatur sieden, also durch fractionirte Destillation nicht von einander zu trennen sind.

27. A. W. Hofmann: Ueber das Menaphthylamin.

In einer der Gesellschaft am 10. Februar mitgetheilten Arbeit über die Menaphthoxylsäure und ihre Abkömmlinge *) heisst es gegen das Ende: „Noch muss ich schliefslich zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphthoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxalates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphthyls in das wasserstoffreiche Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.“

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, zu diesen Versuchen zurückzukehren, und bin zunächst so glücklich gewesen, durch eine kleine Modification der Darstellungsweise die Aminbase der Menaphtanreihe in gröfserer Menge zu erhalten.

Bekanntlich hat Hr. Mendius, nachdem er das merkwürdige Verhalten der Nitrile, noch 2 Wasserstoffmoleküle zu fixiren, entdeckt hatte, den Wasserstoff in *condicione nascendi* auch auf die Amide einwirken lassen, in der Hoffnung, den Sauerstoff derselben durch Wasserstoff zu ersetzen und auch auf diese Weise die primären Monamine zu erhalten. Diese Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Angesichts der gröfsen Schwierigkeit, mit

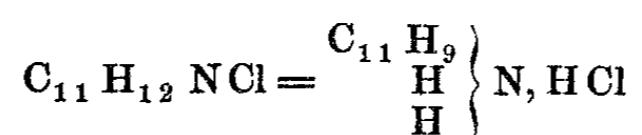
*) Diese Berichte S. 38.

welcher sich das Cyannaphyl wasserstofft — es wurden selbst bei Anwendung ziemlich großer Mengen von Cyannaphyl und wochenlang fortgesetzter Einwirkung nur äußerst geringe Mengen von Menaphylamin, stets aber, neben dem unzersetzt gebliebenen Cyannaphyl, erhebliche Quantitäten von Menaphtoxylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten — schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob das aus dem Nitril so leicht entstehende geschwefelte Amid leichter angegriffen werde, als das Nitril selbst. Dieser Versuch hat zu einem ganz befriedigenden Ergebnisse geführt. Versetzt man eine alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange alsbald reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fährt fort Salzsäure und Zink, und gelegentlich auch etwas Alkohol zuzusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff entbindet, was immerhin einige Tage in Anspruch nimmt, und vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder aufgelöst hat; es sammelt sich alsdann auf der wässrigen Natronlösung eine getrennte, noch viel Natron enthaltende alkoholische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine wässrige Natronlösung, auf welcher ein gelbes Oel schwimmt. Dieses Oel ist vorzugsweise Menaphylamin, welches aber stets kleine Mengen aus der Thioverbindung zurückgebildeten Cyannaphyls enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt letzteres zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich nunmehr die Base auf Zusatz von Natriumhydrat im Zustande der Reinheit ab.

Das *Menaphylamin* ist eine äußerst kaustische Flüssigkeit, welche zwischen 290 und 293° siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht die Kohlensäure der Luft mit solcher Begierde an, daß man sie nicht aus einem Gefäß in das andere gießen kann, ohne daß sich ein Häutchen des äußerst schwerlöslichen Carbonates bildet.

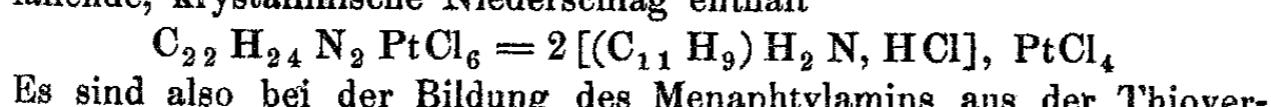
Die Zusammensetzung der Base war durch die Theorie gegeben, wurde aber gleichwohl durch die Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes, sowie der Platinverbindung festgestellt.

Das salzaure Salz krystallisiert mit der größten Leichtigkeit in langen, schwerlöslichen Nadeln, welche die Zusammensetzung



besitzen.

Der gelbe, auf Zusatz von Platinchlorid zur salzauren Lösung fallende, krystallinische Niederschlag enthält



bindung an die Stelle des Schwefels einfach 2 Atome Wasserstoff getreten:



Von den Eigenschaften des Menaphthylamins will ich hier kaum mehr als die außerordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze anführen. Auch das schwefelsaure und das salpetersaure Salz sind schwerlöslich; letzteres krystallisiert in prächtigen an den Salpeter erinnernden Prismen. Mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, erstarrt das Menaphthylamin alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Durch Behandlung mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende Formomenaphylnitril, welches ich etwas genauer zu untersuchen beabsichtige.

Ich habe auch versucht das *Benzylamin* aus dem *Thiobenzamid* darzustellen. Dieses gelingt natürlich ebenfalls, allein da sich das Benzonitril schon leichter mit Wasserstoff verbindet, so ist hier der Vortheil weniger erheblich.

Immerhin verdient die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff in *condicione nascendi* auf die Schwefelverbindungen einwirkt, Beachtung. Ich beabsichtige einige der bekannteren Schwefelverbindungen, namentlich die Thiosäuren der fetten und aromatischen Reihe, die Sulfocyanwasserstoffsäureäther und zumal die durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyan entstehenden Körper in der angedeuteten Richtung zu untersuchen.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich seit meiner ersten Mittheilung über die Menaphtanreihe Gelegenheit gehabt habe, die noch gebliebenen leichten Zweifel über die Identität der aus dem Naphtylamin durch die Einwirkung der Oxalsäure mit der aus naphthalinsulfosauren Salzen durch Behandlung mit Cyankalium dargestellten Säure, aufzuklären. Hr. V. Merz hatte den Schmelzpunkt der letzteren zu 140° gefunden, während ich den der erstern bei 160° beobachtet hatte. Eine von Hrn. O. Olshausen nach dem Verfahren von Merz dargestellte Probe von Cyannaphtyl lieferte bei der Behandlung mit Alkali eine Säure, welche, durch dreimaliges Umkristallisiren und schliesslich durch Destillation gereinigt, ebenfalls genau bei 160° schmolz. Das aus dieser Probe bereitete Menaphtoxylamid schmolz bei 203° , während der früher von mir untersuchte Körper den Schmelzpunkt 204° *) zeigte. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Körper ist somit festgestellt.

*) In der Abhandlung über die Menaphtoxylsäure (diese Berichte, S. 39) ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler zu 244° angegeben.

Sitzung vom 11. Mai.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird die letzte Nummer der „Berichte“ in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden gewählt

1) als einheimisches Mitglied

Herr J. Gröner, Fabrikbes., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

R. Arendt, Dr. phil., Leipzig,

Ad. Brüning, Dr. phil., Fabrikbes., Höchst bei Frankfurt a. M.,

C. Diehl, Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.,

M. Dürre, Fabrikbes., Magdeburg,

R. Fresenius, Geh. Hofrat und Professor, Wiesbaden,

Ch. Friedel, conservateur à l'école des mines, Paris,

F. Gauhe, Dr. phil., Leipzig,

Alb. Haarhaus, Dr. phil., Elberfeld,

B. Hübner, Dr. phil., Fabrikbes., Zeitz,

Kessler, Dr. phil., Iserlohn,

A. Leonhardt, Höchst bei Frankfurt a. M.,

E. Lucius, Dr. phil., Fabrikbes., Höchst bei Frankfurt a. M.,

W. v. d. Mark, Dr. phil., Hamm,

L. C. Marquart, Dr. phil., Fabrikbes., Bonnerthal bei Bonn.

E. Meyer, Dr. phil., Warschau,

Poleck, Professor, Breslau,

W. Preyer, Docent, Bonn,

H. Schiffert, Colorist, Eilenburg,

Ad. Schlieper, Fabrikbes., Elberfeld,

Gust. Schlieper jun., Fabrikbes., Elberfeld,

F. Schöller, Fabrikbes., Elberfeld,

R. Serger, Apotheker, Spandau,

O. Süssenguth, Dr. phil., Breslau,

J. Treumann, Dr. phil., Frankfurt a. M.,

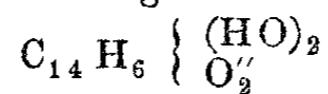
A. Vogel, Professor, München,

E. Wagner, Dr. phil., Pesth.

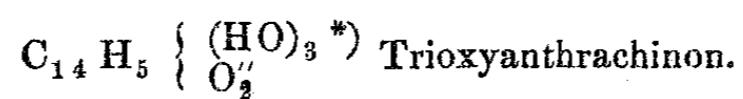
Vorträge.

28. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe.

In der Sitzung vom 7. März haben wir mitgetheilt, daß es uns gelungen ist, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Alizarin Anthracen zu erhalten, und daß wir in Folge hiervon dem Alizarin die Formel



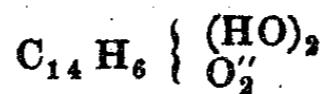
beilegen. Mit Hülfe desselben Reagens haben wir aus dem, dem Alizarin nahestehenden Purpurin gleichfalls Anthracen dargestellt, welches durchaus mit dem Derivat des ersteren Farbstoffes identisch ist. Das Purpurin leitet sich daher von demselben Kohlenwasserstoff ab wie das Alizarin und ist nach der Formel $C_{14}H_8O_5$ zusammengesetzt, welche genau mit Schützenberger's zahlreichen „mit sehr reinem Material ausgeführten“ Analysen übereinstimmt. Auch Strecker, der in Folge unserer ersten Mittheilung kürzlich Analysen des Alizarins veröffentlichte, welche unsere Formel dieses Körpers vollkommen bestätigen, hat, gestützt auf die Ähnlichkeit des Purpurins mit dem Alizarin, für das erstere dieselbe Formel aufgestellt. Da das Purpurin sich gegen reducirende Substanzen wie das Alizarin verhält, d. h. als erstes Reductionsproduct eine farblose Verbindung liefert, welche schon durch den Sauerstoff der Luft zu Purpurin reoxydiert wird, so betrachten wir es gleichfalls als ein Derivat des Anthrachinons, nämlich als



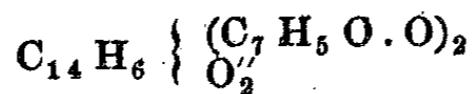
Mit der Untersuchung der Krappfarbstoffe haben wir die einer Reihe anderer Farbstoffe verbunden, von denen wir eine gleiche Abstammung vermuteten, und bisher gefunden, daß wenigstens noch zwei derselben mit den obigen in eine Klasse gehören. Die aus dem Rhabarber gewonnene Chrysophansäure liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen, und es ist damit auch für diese Säure die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome ihres Moleküls entschieden zu Gunsten der von Gerhardt aufgestellten Formel $C_{14}H_{10}O_4$ und gegen die später von Rochleder und Pilz adoptirte $C_{10}H_8O_3$. Jedoch ist die aus der Gerhardt'schen Formel entspringende Auffassung der Chrysophansäure als Tetraoxanthrachinon sehr unwahrscheinlich, da

*) Als Anthrachinon ist offenbar seiner Bildung und Zusammensetzung nach der von Anderson durch Oxydation des Anthracens dargestellte und von ihm Oxanthracen genannte Körper $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_8[O'_2]$ anzusehen.

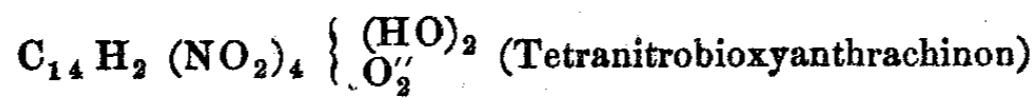
diese Säure sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel sich ganz den Chinonen anschliesst, und ferner beim Behandeln mit Benzoylchlorid, wie Warren de la Rue und Hugo Müller fanden, und bei Einwirkung von Chloracetyl (nach Rochleder) nur zwei Atome Wasserstoff durch Benzoyl oder Acetyl ersetzt. Endlich geben einige von uns ausgeführte Analysen für diese Formel etwas zu wenig Wasserstoff (statt 4,14—4,0—4,1), wogegen sie für die Formel $C_{14}H_8O_4$ im Durchschnitt 0,7% H zu viel geben. Bedenkt man, dass viele der älteren Analysen des Alizarins mit demselben Fehler behaftet waren, und berücksichtigt man die schwierige Reindarstellung der kostbaren Chrysophansäure, so muss man den oben angeführten Gründen ein um so grösseres Gewicht beilegen, und bis zur weiteren analytischen Entscheidung die wahrscheinlichere Formel $C_{14}H_8O_4$ annehmen, welche sie als ein Isomeres des Alizarins, als Bioxyanthrachinon:



hinstellt; eine Isomerie, welche offenbar auf einer relativ verschiedenen Stellung der Chinongruppe (O'_2) und der beiden Hydroxyle beruht. Das von Hugo Müller durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chrysophansäure erhaltene Product gab ihm bei der Analyse Zahlen, genau zu der Formel



passend. Für diese Formel spricht ferner die Bildung der Chrysaminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ aus Chrysophansäure (H. Müller), und diese Beobachtung beweist andererseits, dass auch die Chrysaminsäure ein Derivat des Anthracens ist, und ihr die rationelle Formel



zukommt.

Hiermit stimmt die von uns beobachtete Thatsache überein, dass auch das Aloïn, welches beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysaminsäure liefert, bei Einwirkung des erhitzen Zinkstaubs Anthracen gibt.

Von anderen ähnlichen Farbstoffen haben wir noch die Gentiansäure ($C_{14}H_{10}O_5$) und das Euxanthon ($C_{20}H_{12}O_6$) der Behandlung mit Zinkstaub unterworfen. Beide lieferten aber kein Anthracen, sondern andere aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Natur wir bisher nicht genauer festgestellt haben.

In unserem letzten Vortrage haben wir darauf hingewiesen, dass dem Anthracen als Derivat des Alizarins, welches Phtalsäure liefert,

nicht die Formel $C_6H_5 - C \equiv C - C_6H_5$ zukommen könne. Inzwischen haben Limpicht und Schwanert in ihrer schönen Untersuchung: „Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe“, einen directen Beweis für diese Ansicht beigebracht, indem sie nachwiesen, dass der Körper, welchem unzweifelhaft diese Constitution zukommt, ein vom Anthracen wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff ist, welchem sie den Namen Tolan beigelegt haben.

29. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen.

Durch die vorhergehende Untersuchung über Alizarin und Purpurin veranlaßt, theilen wir im Folgenden eine Anschauungsweise über das Wesen gefärbter Körper mit, zu der wir durch die Arbeiten des Einen von uns über Chinon geführt wurden, und für welche die in unserer Mittheilung über Farbstoffe aus der Anthracengruppe angeführten Resultate eine neue und wesentliche Stütze liefern.

Wenn man die gefärbten Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt lässt, so ergiebt sich die allgemeine Regel, dass alle gefärbten organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reductionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direct Wasserstoff auf, ohne dass dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, und dies ist der allgemeinere Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddirt, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhange im Molekül nothwendig ist, enthalten. Wir werden uns im Folgenden nur auf die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen beschränken und für dieselben zeigen, dass wir schon Anhaltspunkte genug besitzen, um einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der Gruppierung der Atome und der Eigenschaft, nur gewisse Lichtstrahlen zu reflektiren, also gefärbt zu erscheinen, zu gewinnen.

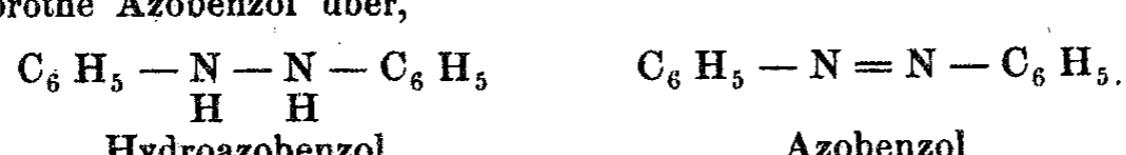
Von den gefärbten Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, können wir nur von den Chinonen sagen, dass uns ihre Constitution mit einiger Wahrscheinlichkeit bekannt sei. Hierher gehören sowohl das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsproducte, als auch die Chinone des Naphthalins (Chloroxynaphthalinsäure etc.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapps etc.). Sie

werden ausnahmslos durch Reduktionsmittel in farblose Oxyverbindungen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon $C_6 H_4 \{ OH \} OH$ aus Chinon $C_6 H_4 \{ O \} O$, die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die freiwerdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. Da nun auch dann farblose Verbindungen entstehen, wenn man Aethyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet, so folgt daraus offenbar, dass das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich im Zusammenhange mit der Färbung der Chinone steht, dass es diese bedingt.

Auch die Rosolsäure, über deren Constitution wir noch völlig im Unklaren sind, stimmt in ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel ganz mit den Chinonen überein, was auf eine ähnliche Lagerung zweier Sauerstoffatome hinweist.

In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen. Aus dem Triamidophenol $C_6 H_2 (OH) H_2 N \{ H_2 N$ entsteht nach der Beobachtung von Heintzel durch Eisenchlorid das blau gefärbte Diimidoamidophenol $C_6 H_2 (OH) (H_2 N) \{ H N$, indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden.

Das farblose Hydroazobenzol geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrothe Azobenzol über,



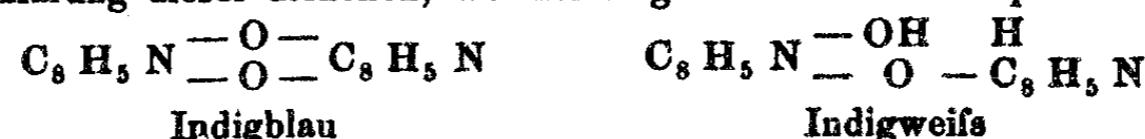
wobei sich die Stickstoffatome inniger aneinander lagern, als zum Zusammenhang im Molekül nothwendig ist.

Nach der Beobachtung Hofmann's besteht dieselbe Beziehung zwischen Leucanilin- und Rosanilinsalzen. Wir kennen die Gruppierung der Atome in diesen Verbindungen nicht. Gestützt auf obige Beispiele, scheint es uns nicht unwahrscheinlich, dass auch beim Uebergang von Anilinfarbstoffen in die farblosen Leucanilinverbindungen die beiden hinzutretenden Wasserstoffatome zwei unter sich verbundene Stickstoffatome auseinanderreissen und sich zu denselben hinzuaddiren, wie es folgende Formeln des salzauren Rosanilins und des salzauren Leucanilins verdeutlichen.



Das Indigblau, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, geht wie bekannt durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Indigweiss

über. Nach der von Baeyer (diese Berichte, Seite 17) gegebenen Erklärung dieser Reaction, welcher folgende Formeln entsprechen,



bilden im Indigblau zwei Sauerstoffatome die Brücke zwischen den beiden Gruppen C_8H_5N . Wird von dieser doppelten Bindung eine aufgehoben, so entsteht das farblose Indigweiss. Dem gefärbten Körper entspricht also eine überflüssig innige, durch zwei Sauerstoffatome vermittelte Bindung der beiden Kohlenstoffgruppen; im farblosen hält nur noch ein Atom Sauerstoff dieselben zusammen.

Die genannten Beispiele zeigen, dass die physikalische Eigenschaft der Farbe abhängt von der Art und Weise, in welcher die Sauerstoff- oder Stickstoffatome gruppiert sind, dass in den gefärbten Verbindungen diese Elemente in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind, als in den farblosen.

Auch in den gefärbten Nitro- und Nitrosoverbindungen sind es wieder dieselben Elemente, welche bedingend für die Färbung sind, da durch den Eintritt der Sauerstoffstickstoffgruppen aus farblosen Verbindungen die gefärbten entstanden sind, und die letzteren durch Reduction in die farblosen Amidokörper übergehen. Hier ist es also die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff zu einer Gruppe, welche in Betracht kommt.

Dass der Kohlenstoff nur ausnahmsweise durch complicirte Lagerung Färbung verursacht, geht aus der Thatsache hervor, dass unter den vielen und complicirten Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, nur einer, nur das Chrysen, gefärbt ist.

30. C. Scheibler: Ueber den Pectinzucker (Pectinose), eine neue durch Spaltung der Metapectinsäure entstehende Zuckerart.

In der Sitzung dieser Gesellschaft vom 9. März (diese Berichte ^{*}No. 6 S. 58) theilte ich mit, dass die durch Einwirkung von Aetzkalk auf das Zellgewebe der Zuckerrüben (Presslinge, Schnitzel etc.) entstehende, stark linksdrehende Substanz, welche von Fremy Metapectinsäure ^{**}) genannt worden ist, der Klasse der Glycoside angehört und durch Einwirkung von Säuren (Schwefelsäure) sich in einen neuen

*) In Folge meiner weiteren Untersuchungen ist es mir sehr zweifelhaft geworden, ob diese Säure wirklich der Gruppe der eigentlichen Pectinkörper zuzählen ist, denn die durch Umwandlung des Pectins entstehende Metapectinsäure, welche Fremy früher untersuchte, besitzt, wie dieser Forscher ausdrücklich hervorhebt (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 67 S. 290), nicht die Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Ich gedenke späterhin hierauf ausführlicher zurückzukommen; einstweilen behalte ich die von Fremy gegebene Bezeichnung bei.

Zucker und eine Säure spaltet, welche beide die Polarisationsebene des Lichtes stark rechts drehen. Diesen Zucker, den ich wegen seiner Abstammung „Pectinzucker“ oder „Pectinose“ nennen werde, habe ich inzwischen näher untersucht und erlaube ich mir hiermit die Resultate dieser Untersuchung ausführlich darzulegen.

Was die Darstellung dieses Zuckers aus der Metapectinsäure anbetrifft, so habe ich dieselbe (a. a. O.) bereits besprochen, will jedoch nicht unterlassen noch eine rascher zum Ziele führende Methode anzugeben, die den lästigen Gebrauch des Schwefelwasserstoffs umgeht und dann zu empfehlen ist, wenn es nicht in der Absicht liegt Metapectinsäure *) selbst, sondern sogleich den Zucker derselben darzustellen. In diesem Falle zerlegt man das Bleisalz der Metapectinsäure nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mittelst verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom schwefelsauren Blei ab, versetzt das Filtrat nochmals mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu großer Menge und erhitzt 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade um die Spaltung der Metapectinsäure zu vollziehen. Die weitere Behandlung ist dann die angegebene. Die erste unreine braun gefärbte Krystallmasse, welche man erhält, zerdrückt man zweckmäßig in der Mutterlange und breitet sie auf einem trocknen Ziegelstein aus, der die Mutterlauge einsaugt, wodurch die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren wesentlich erleichtert wird.

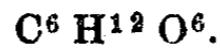
Der Pectinzucker krystallisiert in farblosen, glänzenden, meist um einen Punkt strahlenförmig geordneten geraden Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. Die Krystalle sind leicht zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen. Der Geschmack derselben ist angenehm süß, doch weniger süß als der des Rohrzuckers. In kochendem Wasser ist der Zucker in großer Menge löslich, beim Erkalten aber krystallisiert der Ueberschuss sogleich wieder aus. Vorsichtig erhitzt schmilzt derselbe bei circa 160° Cels. zu einer farblosen, durchsichtigen, beim Erkalten zwar erhärtenden aber durchsichtig bleibenden Masse; bei stärkerem Erhitzen entweichen weisse, sich zu einer stark sauern Flüssigkeit condensirende Dämpfe und es tritt dann Bräunung und Verkohlung ein, unter Verhüreitung eines angenehmen, an gebratene Äpfel erinnernden Geruchs. Die zuletzt bleibende Kohle verbrennt schwer wie die Kohle anderer Zuckerarten. Concentrirt Schufelsäure verkohlt den Zucker in der Wärme; durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydiert und konnte das Entstehen von Schleimsäure nicht beobachtet werden.

Der Zucker löst alkalische Erden (Aetzkalk) auf zu einer farblosen

*) Zuweilen bleibt das bei der Zersetzung des metapectinsauren Blei's mit Schwefelwasserstoff sich bildende Schwefelblei, unter eigenthümlichen Bedingungen, vollständig gelöst, statt sich abzuscheiden; es bleibt alsdann nichts anderes übrig, als die Zersetzung mit Schwefelsäure vorzunehmen.

schleimigen Lösung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen gelb färbt; beim Kochen tritt diese Färbung sogleich ein, wobei sich sehr wahrscheinlich dieselben oder ähnliche Producte bilden, wie der Traubenzucker sie liefert. Alkohol fällt aus der Zuckerkalklösung eine noch nicht näher untersuchte Kalkverbindung. Aetzende Alkalien zeigen dieselbe Einwirkung wie die Erden.

Bei der Elementaranalyse des Pectinzuckers zeigte sich derselbe völlig wasserfrei und die erhaltenen Zahlen zweier Bestimmungen führten zu der Formel:



Gefunden: I. 6,9 Proc. H und 40,0 C,

II. 7,0 " " 40,1 "

Berechnet: 6,7 " " 40,0 "

Der Pectinzucker dreht die Ebene des polarisirten Lichtes sehr stark nach rechts, und zwar erheblich stärker nach rechts als der Rohrzucker. Eine wässrige Lösung, die in 100 Cub.-Cent. genau 10 Grammen Pectinzucker enthielt und bei 15° Cels. ein specifisches Gewicht von 1,0381 zeigte, *) polarisirte unmittelbar nach erfolgter Lösung unter Anwendung einer Röhre von 200mm Länge im Soleil-Ventzke'schen Apparat 61,3 Grade rechts, als Mittel von 10 Einstellungen. Um die gleiche Drehungsgröße zu erhalten, müste man eine Rohrzuckerlösung nehmen, die 16 (genauer 15,967) Grammen Rohrzucker im Decilitre enthielte; ein Theil Pectinzucker dreht daher so stark rechts wie 1,6 Theile Rohrzucker.

Der Pectinzucker reducirt mit grösster Leichtigkeit die alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung, und zwar wurden in zwei Versuchen, bei welchen man die Lösung des Pectinzuckers mit überschüssiger Kupferlösung bis zur völligen Zersetzung auf dem Wasserbade erhitzte und das ausgeschiedene Kupferoxydul bestimmte, folgende Zahlen erhalten:

I. 0,5332 Grm. des Zuckers gaben 1,1510 Cu² O, entsprech. 1,2800 CuO
II. 0,2490 " " " 0,5655 " " 0,6289 "

Hiernach reduciren also

I. 180 Theile (1 Atom) Pectinzucker* 432,1 Theile oder 5,44 Atome,
II. " " " 454,6 " " 5,72 "

im Mittel also 443,4 Theile oder 5,58 Atome

Kupferoxyd zu Oxydul; das Reductionsvermögen dieses Zuckers scheint hiernach also etwas grösser zu sein als das des Traubenzuckers. Auch

*) Diese Lösung enthielt somit 9,63 Gewichtsprocente Pectinzucker, und da nun eine Lösung die 9,63 Gewichtsprocente Rohrzucker enthält, bei genannter Temperatur ein specifisches Gewicht von 1,0390 besitzt, so ist also der Pectinzucker nur um ein Geringes specifisch leichter als der Rohrzucker. Eine directe Bestimmung des specifischen Gewichtes des krystallisierten Pectinzuckers habe ich noch nicht vorgenommen.

Silberoxyd wird reducirt und zwar scheidet die Pectinzuckerlösung mit ammoniakalischer Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbade einen glänzenden Silberspiegel ab.

Der Pectinzucker wird durch Hefe nicht in die weingeistige Gährung versetzt.

Die vorstehend angeführten Eigenschaften charakterisiren die Pectinose als eine völlig neue Zuckerart; ihre sehr bedeutende spezifische Drehkraft (für die Uebergangsfarbe ungefähr $[\alpha] = +118$) wird nur von der Trehalose und der Lactose übertroffen.

Wir kennen somit bereits verschiedene Glycoside, die bei ihrer Spaltung nicht Traubenzucker, sondern eine hiervon verschiedene Zuckerart liefern und vorstehende Untersuchung zeigt aufs Neue, wie nothwendig es ist, bei der Untersuchung eines Glycosids den Zucker desselben für sich rein darzustellen und zu studiren, nicht aber, wie es oftmals geschieht, sich mit dem Nachweise zu begnügen, dass ein Zucker abgespalten wurde, der rechts drehte und Kupferlösung reducirt.

31. C. Heintzel: Neue Untersuchung über das Triamidophenol.

Die reducirende Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure wurde zuerst von Lautemann*) 1863 studirt. Derselbe stellte für das Reductionsproduct die Formel: $C_6 H_3 (NH_2)_3 \cdot (HJ)_3$ auf und nannte dasselbe Pikrammoniumjodid.

Zwei Jahre darauf untersuchte ich**) den Körper, welcher entsteht, wenn Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt wird. Ich fand, dass derselbe das Zinnchlorürdoppelsalz einer Sauerstoff enthaltenden Triamidobasis ist, und stellte aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das wohl charakterisirte chlorwasserstoffsäure Salz: $C_6 H_2 (HO) (NH_2)_3 \cdot (HCl)_3$ her, welches ich salzaures Triamidophenol nannte.

Bei der Analyse von verschiedenen dargestellten Portionen dieses Körpers wurden folgende Zahlen erhalten (vide Analyse I—V):

	berechnet								gefunden		berechnet nach	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Lautemann			
C	28,97	28,9	29,0	29,1	29,2	29,2	28,7	29,3	29,2	C	30,96	
H	4,81	5,5	5,2	5,3	5,3	5,0	4,9	5,0	5,1	H	5,18	
N	16,90	16,5	—	—	—	—	—	—	16,6	N	18,06	
Cl	42,85	42,9	43,0	43,0	—	—	43,1	43,1	43,0	Cl	45,80	
	5,47	6,2	—	—	—	—	—	—	6,1			
	100,00	100,0							100,0		100,00	

*) Ann. d. Chemie. Bd. 125.

**) Journal f. prakt. Chemie. 100. 193.

Ich behandelte darauf, mich an die Lautemann'schen Angaben haltend, die Pikrinsäure mit Jodwasserstoffsäure, erhielt aber, als ich das Reductionsproduct untersuchte, Zahlen, welche nicht mit der Formel des Pikrammoniumjodids, sondern mit der des jodwasserstoffsäuren Triamidophenols übereinstimmten. Da der Körper wegen seiner leichten Zersetzung für die analytische Untersuchung grosse Schwierigkeiten zeigte, stellte ich aus demselben das salzaure Salz her. Ich erhielt eine Verbindung, welche in ihrem Aussehen und ihren Reactionen ganz genau dem aus der Zinnverbindung erhaltenen salzauren Triamidophenol gleicht; dazu ergab die Analyse (vide Analyse VI) dieselben Zahlen, welche ich für diesen Körper erhalten hatte.

Die Untersuchung des neutralen schwefelsauren Salzes, welches ich aus beiden Reductionsproducten dargestellt habe, zeigte ebenfalls, dass sowohl durch Zinn und Salzsäure, als auch durch Jodwasserstoffsäure in der Pikrinsäure nur die Nitrogruppe, nicht aber die Hydroxylgruppe reducirt wird.

Aus den von mir gefundenen Resultaten zog ich den Schluss, dass die Lautemann'schen Angaben unrichtig seien. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kolbe,*) welcher die Ansicht ausgesprochen hatte, dass das von mir untersuchte jodwasserstoffsäure Salz nicht identisch mit Lautemann's Pikrammoniumjodid sei, da ich nicht genau Lautemann's Angaben befolgt hätte, nahm Hr. Dr. Gauhe in Leipzig die Untersuchung über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure wieder auf. Gauhe**) bestätigte die Lautemann'schen Angaben und sprach zu gleicher Zeit aus, dass meine Resultate unrichtig seien, da ich unreine Salze untersucht hätte.

Hierdurch war ich genötigt, meine Untersuchung ebenfalls zu wiederholen.

Gauhe sagt, dass mein jodwasserstoffsäures Triamidophenol nur ein durch Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid gewesen sei und ferner, dass das von mir analysirte salzaure Triamidophenol wohl ein Gemenge von 15 Aequivalenten des salzauren und 1 Aequivalent des jodwasserstoffsäuren Salzes gewesen sein werde. Eine qualitative Prüfung meiner Substanzen zeigte aber deutlich, dass das von mir untersuchte jodwasserstoffsäure Triamidophenol keine Phosphorsäure enthielt, und dass mein salzaures Salz vollständig frei von Jod war. Bei der neuen Darstellung des Reductionsproductes habe ich mich zuerst der von mir früher angewendeten Methode bedient, um constatiren zu können, dass sich nach derselben wirklich ein Triamidophenolsalz bilde. Ich erhielt die bekannten weissen Nadeln, welche ich durch Umkristallisiren aus Alkohol reinigte.

*) Journal f. prakt. Chemie. 100. 375.

**) Dasselbe Journal. 101. 303.

Nachdem ich mich durch mehrere Jodbestimmungen überzeugt hatte, dass der fragliche Körper tatsächlich jodwasserstoffsäures Triamidophenol von der Formel $C_6H_2(O)(NH_2)_3 \cdot (HJ)_3$ war [Jod — berechnet 72,8 % — gefunden 72,6 %], stellte ich aus demselben ein absolut aschen- und jodfreies salzaures Salz dar. Die Analyse dieses Productes (vide Analyse VII) gab die früher für das salzaure Triamidophenol erhaltenen Zahlen. Ebendieselben Resultate erhielt ich, als ich das chlorwasserstoffsäure Salz aus der schwefelsauren Verbindung darstellte (vide Analyse VIII).

Um mich darauf zu überzeugen, ob man einen anderen Körper erhält, wenn man ganz genau die Lautemann'sche Vorschrift, welche ein Abdestilliren der überschüssigen Jodwasserstoffsäure vorschreibt, einhält, habe ich nach dieser Methode das jodwasserstoffsäure und aus diesem das salzaure Salz dargestellt. Letzteres Product gleicht in allen Einzelheiten dem früher erhaltenen Triamidophenolsalz. Eine Chlorbestimmung ergab 42,7 % Cl, während 42,8 % berechnet ist, und das Lautemann'sche Salz 45,8 % Cl fordern würde.

Diese Untersuchung bestätigt also auf's Neue den früher ausgesprochenen Satz, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht angegriffen wird.

Es drängt sich uns schliesslich die Frage auf: Wie ist es zu erklären, dass auf der einen Seite zwei Chemiker das Reductionsproduct der Pikrinsäure für eine Triamidobenzolverbindung halten, während dasselbe andererseits nach zwei verschiedenen Untersuchungen als ein Triamidophenolsalz bezeichnet werden muss?

Leider bin ich nicht im Stande, die Frage genügend zu beantworten. Als tatsächlich kann ich aber anführen, dass Gauhe für seine Untersuchungen eine sehr unreine Pikrinsäure verwendet hat. Er sagt selbst, dass beim Auflösen derselben in heißem Wasser sich ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel abschied. Die von mir zur Untersuchung verwendete Pikrinsäure war sehr rein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Laboratorium der Königl. Gewerbe-Akademie
für organische Chemie.

Mittheilungen.

32. J. Kessler: Vorschlag zur systematischen Nomenclatur der Metallsalze.

Rammelsberg sagt in seinem Grundriß der unorganischen Chemie 1867:

„Die chemische Nomenclatur, auf ältere Ansichten gegründet, widerspricht den jetzigen in der Regel, und es ist daher eine bessere dringendes Bedürfniss.“

Es ist in der That ein Fehler der älteren Nomenclatur, daß sie, insbesondere bei sauerstoffhaltigen Salzen, durchweg eine rationelle Formel von bestimmter Art ausdrückt, welche gewissermaßen überliefert aus einer Zeit, wo die zusammengesetzte Natur der Oxide der Alkalimetalle noch nicht erkannt war, auch noch, nachdem dies geschehen, beständig für einen Ausdruck der wirklichen Zusammensetzung vieler Körper aus sogenannten näheren Bestandtheilen gehalten ward. Nach langem und oft vergeblichem Bemühen, diese Tradition zu überwinden, hat eine wissenschaftliche Behandlung der Chemie endlich der Ueberzeugung Bahn gebrochen, daß eine rationelle Formel überhaupt niemals die wirkliche Beschaffenheit eines Körpers darzustellen vermöge, daß sie vielmehr nur ein Bild sei, welches zum Zwecke der Betrachtung einer gewissen Classe von Metamorphosen vorübergehend von der Zusammensetzung eines Stoffes entworfen wird, und daß sich eben so viel verschiedene rationelle Formeln für einen Körper aufstellen lassen, als derselbe verschiedene Arten von Zerlegungen erfahren kann.

Soll also für einen bestimmten Stoff ein allgemein gebräuchlicher Name eingeführt werden, so erscheint es als das zweckmäsigste, daß derselbe nur die empirische Formel ausdrücke, außer in denjenigen Fällen, wo das Vorhandensein isomerer Körper eine specielle Unterscheidung erheischt.

Erwägt man nun, ob es, um diesen Anforderungen zu genügen, nöthig sei eine neue Nomenclatur zu erfinden, oder ob nicht vielleicht eine der bestehenden als Grundlage eines Systems benutzt werden könne, so bedarf es wirklich nur eines Ueberblicks über die heutige chemische Literatur, um zu sehen, daß gegenwärtig die von Berzelius für die Sulfosalze zuerst gebrauchten Bezeichnungsprincipien fast ausschließlich herrschend geworden seien. Ebenso leicht bemerkt man jedoch, daß die logische Uebereinstimmung, in welcher jene Principien sich mit der gegenwärtig herrschenden Theorie befinden, kaum irgendwo so deutlich erkannt worden ist, daß man nicht, anstatt sie überall anzuwenden, sehr häufig inconsequenterweise in die oben

getadelte Bezeichnungsweise zurückverfiel. Auch hat man sich noch nirgends bemüht dem Lernenden gegenüber jene Principien in logischer Form zu entwickeln.

Durch das Folgende bezwecke ich dem gerügten Mangel abzuhelfen.

Nimmt man die Classification der Elemente in 1-, 2-, 3-, 4wertige als gegeben und versteht unter M ein Atom eines einwertigen Metalles, so hat man beispielsweise für die Verbindungen



die Namen

—chlorür *) —sulfür —nitrür —carbonür

wobei an die Stelle des — nur der Name des Metalles zu setzen ist.

Die Hauptoxidationsstufen dieser Verbindungen, soweit sie Salze sind, heissen nun



—hypochlorit



—chlorit —hyposulfit —hyponitrit —hypocarbonit



—chlorat —sulfit —nitrit —carbonit



—perchlorat —sulfat —nitrat —carbonat

Die Benennung der ersten Reihe ist allerdings inconsequent gegenüber den drei andern. Dies gewährt jedoch den Vortheil, dass die beiden Verbindungen $MMnO_4$ und M_2MnO_4 , indem man das Mangan, sowohl der ersten als der zweiten Classe zugehörig rechnet, ohne Weiteres wie bisher als —manganat und —permanganat unterschieden werden können. Ferner besteht innerhalb der ersten Reihe noch eine engere Ausnahme für die Verbindungen MH und MCy , von welchen höhere Oxidationsstufen als MHO und $MCyO$ kaum vorkommen dürften und wo man letztere daher —hydrat **), —cyanat nennt, wiewohl sie eigentlich —hypohydrit, —hypocyanit beissen sollten.

Alle diese Verbindungen sind sogenannte Ortho-salze. Wird aus 2 resp. 1 Molekül eines Orthosalzes 1 Molekül Metalloxid eliminiert, so entstehen die Para- resp. Meta-salze, beispielsweise

*) Diese Endungen sind gewählt wegen der bei mindlicher Mittheilung schwer zu umgehenden Verwechslungen von —chlorid, —sulfid mit chlorit, sulfit. Für M_2O kann dagegen die Bezeichnung —oxid bleiben.

**) Die hieraus beispielsweise sich ergebende Benennung Kaliumhydrat für KHO , welche man noch sehr selten angewendet findet, ist durchaus analog den schon ziemlich eingebürgerten

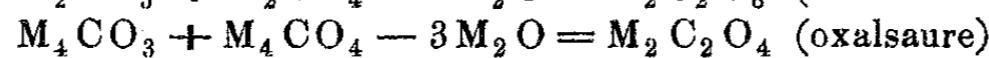
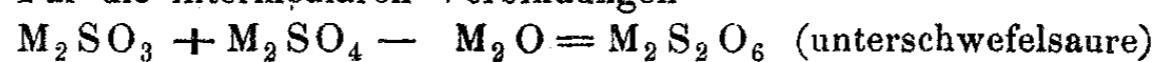
$KCyO$ Kaliumcyanat KHO —
 $KCyS$ Kaliumsulfocyanat KHS Kaliumsulhydrat
und kürzer als Kaliumhydroxid.

$2M_2SO_2$	$-M_2O =$	$M_2S_2O_3$
— orthohyposulfit	—	— parahyposulfit (unterschweflighaure)
$2M_2CrO_4$	$-M_2O =$	$M_2Cr_2O_7$
— orthochromat	—	— parachromat (2 fach chromsaure)
$2M_3PO_4$	$-M_2O =$	$M_4P_2O_7$
— orthophosphat	—	— paraphosphat (pyrophosphorsaure)
M_3NO_4	$-M_2O =$	MNO_3
— orthonitrat	—	— metanitrat (salpetersaure)
M_4CO_3	$-M_2O =$	M_2CO_2
— orthocarbonit	—	— metabarbonit (ameisensaure)
M_4CO_4	$-M_2O =$	M_2CO_3
— orthocarbonat	—	— metacarbonat (kohlensaure Salze)

Uebereinkunftsmässig lässt man die unterscheidenden Präfixe da fort, wo sie Verbindungen, die sehr häufig behandelt werden, gegenüber selten oder gar nicht vorkommenden charakterisiren würden. Man wird also die kürzeren Namen:

Phosphat, Hyposulfit, Nitrat anstatt der längeren Orthophosphat, Parahyposulfit, Metanitrat wie bisher gebrauchen.

Für die intermediären Verbindungen

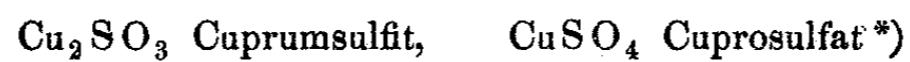


würden sich die Namen — hyposulfat und — (meta)hypocarbonat ungezwungen dem System anreihen.

Wird in den Salzen eine Mehrheit von Metallatomen durch verschiedene Metallatome repräsentirt, so genügt es bei 1 und 1 beide anzuführen, bei 2 und 1 das in gröfserer Atomzahl vorhandene zuerst zu nennen, z. B.:

K_2SO_4	Kaliumsulfat	Na_2HPO_4	Natriumhydrium-
$KHSO_4$	Kaliumhydriumsulfat		phosphat
H_2SO_4	Hydriumsulfat	NaH_2PO_4	Hydriumnatrium-
Na_3PO_4	Natriumphosphat		phosphat.

Beim Eintritt eines mehrwerthigen Metalles kann man, wo es nöthig erscheint, die Werthigkeit durch Flexion des Stammes andeuten in der Weise, wie es Liebig freilich aus einem andern Gesichtspunkte bei den Eisencyanverbindungen einführte, so zwar, dafs, während die Endung — um das einwerthige Metall bezeichnet, — o deñ zweiwerthigen, — i dem dreiwerthigen entspricht, z. B.



*) Ganz analog wird man beispielsweise die Verbindungen $CnCl$ und $CnCl_2$ durch die Namen Cuprumchlorür und Cuprochlorür zu unterscheiden haben, nicht aber, wie schon ziemlich üblich geworden ist, Cuprochlorid resp. Cupridchlorid nennen dürfen.

Wo eine Verwechslung nicht möglich ist, mag man auch die Endung des einwerthigen bestehen lassen, z. B.

MgSO_4 Magnesiumsulfat, PbN_2O_6 Bleinitrat

KAlS_2O_8 Kaliumaluminiumsulfat.

Alle vorgenannten Salze sind Oxysalze, werden aber als die am häufigsten vorkommenden nicht besonders so bezeichnet. Wird jedoch Sauerstoff durch einen andern Körper vertreten, so tritt ein denselben kennzeichnendes Präfix vor den Namen des Metalloids, während im Uebrigen das Princip der Aequivalenz maafsgehend bleibt. Z. B.

Na_3AsS_4 Natriumsulfarsenat

CnPbSbS_3 Cuprumplumbosulfantimonit

K_2PtCl_6 Kalium(meta)chloroplatinat

K_2AuCl_8 Kaliumchloraurat ($\text{Au} = 392$)

K_2SiFl_6 Kalium(meta)fluosilicat

K_2BF_8 Kaliumfluoborat ($\text{B} = 22$)

Na_3TaFl_8 Natriumorthofluotantalat

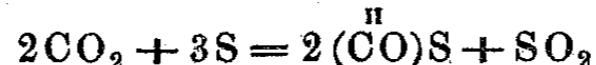
Na_2TaFl_7 Natriumparafluotantalat.

Iserlohn, 25. April 1868.

33. Alph. Cossa: Ueber einige chemische Eigenschaften des Schwefels.

Im Laufe einiger Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des Schwefels habe ich beobachtet:

1) Das von Than neuerlich entdeckte Carbonylsulphid ($\text{CO}^{\text{II}}\text{S}$) wird, mit Schwefligsäureanhydrid gemischt, auch durch die Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf siedenden Schwefel erlangt nach der folgenden Gleichung:



2) Erhitzt man ein gut getrocknetes Gemisch von Wasserstoffgas und Kohlensulphiddämpfen, so entsteht kein Wasserstoffsulphid. Wenn man aber dieses Gemisch durch eine Röhre auf erhitzen Platinschwamm leitet, so zerfällt das Kohlensulphid, indem der Schwefel sich mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoffsäure unter Freiwerden des Kohlenstoffs verbindet.

3) Nach Roscoe (Kurzes Lehrbuch der Chemie d. a. 1867) verbindet sich der Schwefel nicht direct mit Wasserstoff. Ich habe dagegen gefunden, dass nicht bloß der Schwefeldampf in Wasserstoffgas verbrennt, sondern die Verbindung beider Elemente zu Schwefelwasserstoffsäure stattfindet, auch wenn man ganz getrocknetes Wasserstoffgas auf siedenden Schwefel leitet.

4) Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich der Schwefel mit nasirendem Wasserstoff. Wenn Wasser, in dem ganz reiner und fein gepulverter Schwefel suspendirt ist, der Electrolyse unterworfen wird, so entsteht eine kleine Menge von Schwefelwasserstoffsäure. In meinen Untersuchungen habe ich einen Niederschlag von Silbersulphid auf einem Silberblech bemerkt, das als negative Pole einer Batterie von 8 Bunsen'schen Elementen diente.

5) Die reinen Schwefelblumen beim Kochen mit Wasser in nicht zugeschmolzenen Röhren entwickeln keinen Schwefelwasserstoff.

Udine, den 7. Mai 1868.

Für die nächste Sitzung (25. Mai) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. Baeyer: Ueber Umlagerung im Moleküle.
- 2) O. Schultzen: Ueber Harnsäure.

Sitzung vom 25. Mai.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 10 der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden gewählt

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

Atcherly, stud. chem.
Bareis, stud. chem.
Steffenhagen, stud. chem.
R. Wagner, stud. chem.
M. Weigert, Dr. phil.

} Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

E. Anders, Zuckerfabr., Alt-Ranft bei Freienwalde a. O.,
E. Erlenmeyer, Professor, Heidelberg,
H. Köchlin, Mühlhausen (Elsaß),
O. Küpke, Chemiker, Loos bei Lille,
R. Rieth, Docent, Bonn,
B. Röber, Civil-Ingenieur, Braunschweig,
L. Schad, Dr. phil., Warrington.

Als Geschenke für die Bibliothek sind folgende Bücher eingegangen:

Die Gebirgsarten der Insel Helgoland, chem. geognost. untersucht von Joh. Lemberg. 1. und 2. Abhandlung.

Chemische Untersuchung eines unterdevon. Profils an der Bergstraße in Dorpat, von Demselben.

Abhandlungen der naturhistorischen Gesellschaft zu Nürnberg. III. Bd. II. Hälfte.

Chemische Untersuchungen der wichtigsten nassauischen Mineralwasser von Prof. R. Fresenius. 9 Hefte.

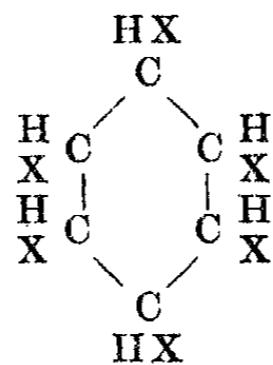
Vorträge.

34. A. Baeyer: Ueber die Umlagerung im Koleküle.

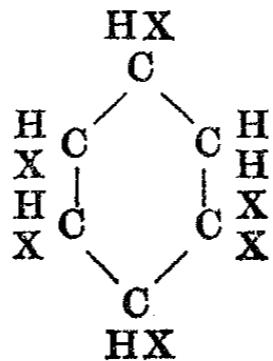
Erhitzt man Hydromellithsäure mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200°, so verwandelt sie sich in eine isomere Säure, welche auch dieselbe Basicität besitzt wie die ursprüngliche Substanz.

Berichte d. d. chem. Gesellschaft.

Die Hydromellithsäure entsteht durch Addition von 6 H zur Mellithsäure, man kann daher ihre Constitution wohl nicht anders auffassen als in folgender Weise (X bedeutet die Carboxylgruppe COOH):



das heifst als ein Ring von Kohlenstoffatomen, von denen ein jedes mit einem Wasserstoffatom und einer Carboxylgruppe verbunden ist. Wenn nun durch Erhitzen eine isomere sechsbasische Säure entsteht, so ist dies nur so denkbar, dass Carboxyl und Wasserstoff ihre Plätze tauschen entweder ein oder mehrere Male. Geschieht dies nur einmal, so würde eine Substanz von folgender Zusammensetzung gebildet werden:



Die Isohydromellithsäure crystallisiert in schönen gut ausgebildeten Prismen und verhält sich ganz ebenso, wie die Hydromellithsäure. So liefert sie z. B. beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine vierbasiache Säure, welche mit der Isopyromellithsäure identisch zu sein scheint. Ein Unterschied zwischen den beiden Säuren scheint nur in der größeren Beständigkeit der Isohydromellithsäure zu liegen; ein auffallender Umstand, da man glauben sollte, dass die Anhäufung von zwei Carboxylen an einem Kohlenstoffatom die Beständigkeit des Systems beeinträchtigen müfste. Wenigstens liefert bekanntlich das Aethylidenbromid mit Cyankalium behandelt, nur die gewöhnliche Bernsteinsäure, während der Reaction nach die isomere, zwei Carboxyle an einem Kohlenstoffatom enthaltende, Säure entstehen sollte, welche durch Umlagerung in die gewöhnliche Bernsteinsäure übergehen kann.

Die Umlagerung, durch welche die Isohydromellithsäure gebildet wird, erinnert an die gleichen Vorgänge bei den Derivaten der Aepfel- und der Citronensäure, der Malein-, Fumar-, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure. Bei diesen Säuren ist der Vorgang nicht so leicht zu verfolgen, weil sie ungesättigt sind, und dadurch die Möglichkeit der

Verschiebung mannigfaltiger wird. Ebenso einfach ist aber der Uebergang, den die Fleischmilchsäure beim Erhitzen in die gewöhnliche Milchsäure zeigt; hierbei kann auch nur die eine Annahme gemacht werden, dass die OH Gruppe von dem entfernter liegenden Kohlenstoffatom zu dem mit Carboxyl behafteten übertritt und sich die sauerstoffhaltigen Gruppen einander möglichst nähern. Aehnlich ist auch die von Carius beobachtete Bildung von Aldehyd beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Wasser. In den beiden letzteren Fällen findet die Umlagerung statt zwischen Gruppen, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befindlich sind, und es erscheint danach wahrscheinlich, dass zwischen den mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen leichter ein Austausch stattfinden kann, als zwischen den mit entfernter liegenden. Etwas ähnliches zeigt sich auch bei Addition von Chlor und Wegnahme von HCl bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Säuren. So liefert das Ceten beim Behandeln mit Brom und alkalischer Kalilauge den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{30}$, diesem kann man aber nach derselben Methode nicht mehr Wasserstoff entziehen; so entsteht aus der Oelsäure die Stearolsäure durch Verlust von zwei Wasserstoff, ohne dass es gelingt, dieser noch mehr davon zu nehmen. Bei diesen Reactionen scheint immer nur ein Paar von Kohlenstoffatomen betheiligt, zwischen denen die Anziehung der Cl und H Atome hinreichend stark ist, um den Austritt von Salzsäure zu veranlassen.

Diese Betrachtungen lassen sich auch auf den leichten Uebergang von Brenzcatechin und Hydrochinon verwenden, welche oft zusammen auftreten, wo man nur einen dieser Körper erwarten sollte. Es erscheint danach wahrscheinlich, dass das Brenzcatechin die beiden OH Gruppen in der Stellung 1,3 enthält, wenn man die Stellung im Hydrochinon mit 1,2 bezeichnet.

35. A. Frank: Ueber Vorkommen und Bildung von krystallisirtem Sylvin (KCl) und krystallisirtem Kainit im Steinsalzwerk zu Stassfurt.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Scheibler.)

Im Preussischen Steinsalzwerk zu Stassfurt sind seit Kurzem in einem in der südlichen Ausrichtungsstrecke der Kalisalzbaue angehauenen Abbauorte Vorkommen von sehr schön ausgebildeten Krystallen von Sylvin (Chlorkalium) und von Chlornatrium, sowie in kleineren Drusen Krystalle gefunden, welche sich nach der in meinem Laboratorium durch meinen Assistenten, Dr. Ernst angestellten Analyse als krystallisirter Kainit ($K_2S + MgS + MgCl + 6H_2O$) erwiesen haben.

Die Chlorkaliumkrystalle kommen theils wasserhell und chemisch rein als vollständig ausgebildete Octaeder vor, theils haben sie in ihren Hauptflächen noch die Form des Hexaeders, zeigen dann aber stets an ihren Ecken durch Abstumpfungen Uebergänge zum Octaeder und unterscheiden sich dadurch sofort von dem ebenfalls in schön ausgebildeten Krystallen vorkommenden Steinsalz, welches an diesem Fundpunkte stets in reinen Würfeln auftritt.

Bei näherer Besichtigung findet man auch noch, daß die Steinsalzkrystalle sich durch ihren glasartigeren Glanz von den mehr fettglänzenden Chlorkaliumkrystallen leicht unterscheiden lassen.

Einzelne Chlorkaliumkrystalle enthalten noch Einschlüsse von Eisen-glimmer von derselben Form, wie er sich im Carnallit vorfindet; in anderen Krystallen finden sich Einschlüsse von Gips oder Mergel.

Der Kainit kommt in kleinen gelblichen, anscheinend zwei- und eingliedrigen Krystallen in Drusen vor, und bestehen diese in 100 Theilen aus

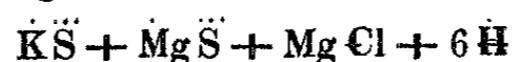
36,34 Ks

25,24 MgS

18,95 MgCl

19,47 H

was mit der bisher angenommenen Formel



welche nach dem im Anhaltischen Steinsalzwerk derb vorkommenden Kainit aufgestellt ist und

35,06 Ks

24,51 MgS

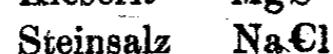
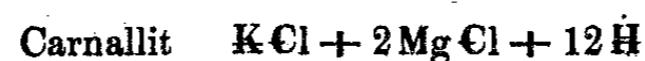
19,09 MgCl

21,71 H

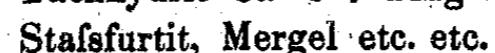
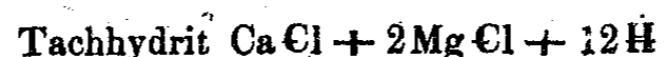
in 100 Th. erfordert, genügend stimmt.

Sowohl der krystallisierte Sylvian als die NaCl und Kainitkrystalle müssen als secundäre Bildungen angesprochen werden. Um deren Entstehung zu erklären, muß man das ursprüngliche Vorkommen, wie es sich im Stassfurter Lager an anderen Stellen zeigt, berücksichtigen.

In dem Preußischen Steinsalzwerk besteht das Kalisalzlager aus wechselnden Schichten von

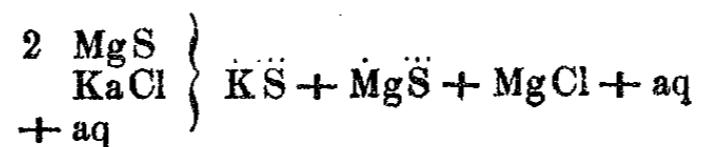


und kleineren Einschlüssen von



Nachdem sich diese Ablagerung normal gebildet hatte, ist dann an einzelnen Punkten, zu denen der jetzt in der südlichen Ausrichtungsstrecke aufgeschlossene gehört, Tagewasser eingedrungen und hat eine Zerlegung resp. Umsetzung der einzelnen Verbindungen bewirkt. Aus dem Carnallit hat sich in derselben Weise, wie dies bei der technischen Verarbeitung desselben jetzt geschieht, Chorkalium in Krystallen ausgeschieden, während das Chlormagnesium NaCl löste, welches später ebenfalls wieder in Krystallen aus dieser Lösung sich abschied.

Kieserit ($\text{MgS} + \text{H}_2\text{O}$) findet sich an diesem Punkte gar nicht, derselbe ist vielmehr in krystallisiertes Bittersalz $\text{MgS} + 7\text{H}_2\text{O}$ übergegangen, ein Theil der schwefelsauren Magnesia hat sich ganz gelöst und mit KCl umgesetzt, wodurch dann der krystallisierte Kainit entstanden ist



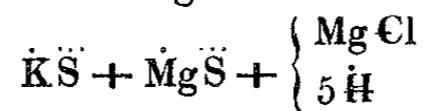
ein anderer Theil der MgS hat sich mit dem im Tachhydrit vorkommenden CaCl umgesetzt, und findet sich in Folge dessen an dieser Stelle gar kein Tachhydrit, wohl aber eine ziemliche Menge schlammigen Gipses, wie solcher durch Fällung aus CaCl entsteht. Dieser Gips ist zum Theil durch Mergel, Eisenoxyd etc., welche sich in dem Carnallit sonst finden, verunreinigt und enthält daneben noch Stassfurthit. — Das durch den Wasserzufluss gelöste MgCl ist jedenfalls fortgeflossen, wie sich denn noch jetzt an mehreren Stellen des Kalisalzlagers kleine Wasserzuflüsse zeigen, welche MgCl in concentrirter Lösung enthalten. Es scheint danach, als ob eine solche Zerlegung des Kalilagers durch zutretende Tagewasser noch jetzt an einigen Stellen fortduerte, und ist nur zu wünschen, daß dies nicht in grösserem Maßstabe auftreten möge, da sonst Brüche und Störungen im Abbau des Lagers eintreten könnten.

Der Fundpunkt der Krystalle zeigt, wie sich dies nach obiger Erklärung ihrer Bildung erwarten läßt, nirgends die regelmässige Schichtenfolge der sonstigen Lagerstätten, vielmehr stellt das Ganze ein ziemlich lockeres Conglomerat grösserer und kleinerer Krystalle mit zwischenliegendem Gips, Mergel etc. dar.

Das Vorkommen des krystallisierten Kainits ist von um so grösserem Interesse, als derselbe, so viel mir bekannt, hier zum ersten Male aufgefunden ist, und sich dadurch der Streit um die Formel, welche diesem Mineral zu geben ist, erledigt. Die Ansicht einzelner Chemiker, wonach die Formel des Kali, Magnesia, Chlor und Schwefelsäure nach oben angegebenen Verhältnissen enthaltenden Minerals in der Weise aufzustellen wäre, daß es als Doppelsalz aus $\text{KCl} + 2\text{MgS} + 6\text{H}_2\text{O}$ gelten sollte, war schon früher vielfach bestritten worden

und fand auch darin eine Widerlegung, dass der Kainit beim Verwittern in feuchter Luft $MgCl$ verlor und reine schwefelsaure Kalimagnesia zurückblieb; die von mir gefundenen Krystalle weisen aber, wie ich glaube, auch nach ihrer ganzen Bildung, Form und Zusammensetzung bestimmt darauf hin, dass der Kainit, gleichviel ob derb oder kry stallisiert, die Formel

$KS + MgS + MgCl + 6H$
erhalten muss oder vielleicht sogar die Formel



hat, welche zu meinen analytischen Resultaten beinahe vollständig stimmt und den Kainit dann als eine schwefelsaure Kalimagnesia erscheinen ließe, in welchen an die Stelle von einem Atom Krystallwasser ein Atom Chlormagnesium getreten ist. — Es würde dadurch für diese ungewöhnliche Verbindung eine leichte Einordnung in die sonst angenommene chemische Gruppierung gewonnen und erhält man danach die folgende Reihe:

Krystallisirte schwefelsaure Magnesia $MgS + 7H$

Schwefelsaure Kalimagnesia $MgS + \left\{ \begin{array}{l} KS \\ 6H \end{array} \right.$

Kainit $MgS + \left\{ \begin{array}{l} KS \\ MgCl \\ 5H \end{array} \right.$

Ich behalte mir weitere Mittheilungen hierüber vor, sobald mir mehr Material zur Untersuchung zugeht.

36. G. vom Rath: Ueber die Meteoriten von Pultusk.

Die am 30. Jan. d. J. bei Pultusk im Königreiche Polen niedergefallenen Meteoriten gehören nach ihrer mineralogischen und chemischen Beschaffenheit zu der Abtheilung, welche G. Rose Chondrit genannt hat, und welche weitaus die zahlreichsten Steinmeteoriten umfasst; sie lassen in einer sehr feinkörnigen lichtgrauen Grundmasse folgende Bestandtheile erkennen: Nickeleisen in zackigen kleinen Partien oder auch in grösseren rundlichen Körnern ausgeschieden, Schwei feisen und zwar wahrscheinlich Magnetkies, Olivin in lichtgelblichen, zuweilen regelmässig begrenzten Krystallkörnern, Chromeisen in sehr kleinen seltener Körnchen von schwarzer Farbe, endlich kleine bis 1^{mm} grosse Kugeln von lichter oder dunkler Farbe, nicht sehr häufig, welche einen charakteristischen Gemengtheil der Chondrite bilden. Außer dem Olivin scheint noch ein zweites Magnesiasilicat in sehr

kleinen graulichweissen krystallinischen Körnern vorhanden zu sein, deren Form indes nicht zu bestimmen ist. Ein feldspathartiges Mineral, namentlich Anorthit findet sich in den Steinen von Pultusk nicht. Das specif. Gewicht kleiner, ganz umrindeter Steine beträgt 3,66 bis 3,70; das der Grundmasse, nachdem sie von der Rinde befreit ist, 3,72 (in kleinen Stücken gewogen), 3,78 (als feines Pulver gewogen). Das Gewicht der Nickeleisenkörner, welche noch durch eine kleine Menge von Schwefeleisen und Magnesiasilicat verunreinigt waren, ergab sich = 7,02. Das Gewicht des feinen, von allen magnetischen Theilen sorgsam befreiten Steinpulvers = 3,36. Das Nickeleisen bildet 10,1 pCt. des ganzen Meteoriten und besteht nach Abzug einer kleinen Menge von Verunreinigungen aus 93 pCt. Eisen und 7 pCt. Nickel.

Von den unmagnetischen Theilen, welche aus Chromeisen, Schwefeleisen und Silicaten bestehen, bildet ersteres noch nicht $\frac{1}{2}$ pCt., das Schwefeleisen (wahrscheinlich Magnetkies) etwa 6 pCt., die zurückbleibende Silicatmischung lässt sich im Wesentlichen als eine Verbindung zweier Magnesiasilicate betrachten. Der Gehalt der unmagnetischen Theile an Thonerde beträgt nur 1,25 pCt., an Kalkerde 0,31 pCt. an Natron 1,46 pCt., Kali konnte nicht aufgefunden werden.

Eine vollständigere Mittheilung über die Meteoriten von Pultusk wird in der von der Niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn bei Gelegenheit des Universitäts-Jubiläums herauszugebenden Festschrift veröffentlicht werden.

Mittheilungen.

37. C. Scheibler: Ueber die Krystallform der Phthalsäure.

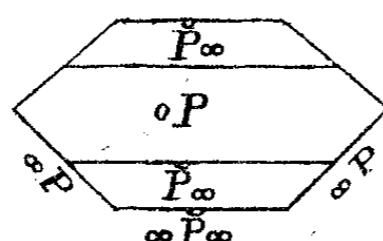
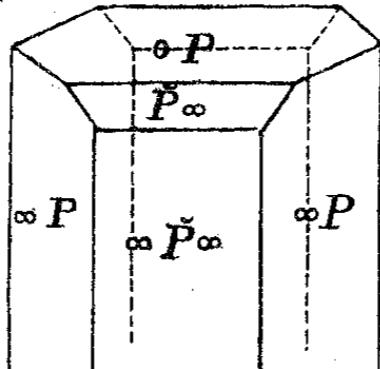
Schon im Jahre 1864 theilte ich auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Gießen mit, dass das Naphtalin bei der Oxydation mittelst eines Gemisches von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure zwei Oxydationsproducte liefere: 1) einen aus der wässerigen Flüssigkeit in gelben Prismen krystallisirenden Körper, der bis auf die Krystallform alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Phthalsäure zeige; 2) eine dem unangegriffenen Naphtalin beigemengte, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter lösliche krystallisirbare gelbrothe Substanz von grünem Metallreflex. (Man sehe das Tageblatt genannter Versammlung No. 4, S. 59.)

Vor Kurzem hat nun Ferd. Lossen (Zeitschrift für Chemie X, S. 419), dem meine Notiz offenbar unbekannt war, ebenfalls gezeigt, dass die Naphtessäure Laurent's mit Phthalsäure identisch ist. Ich wies diese Identität durch die Analyse des Anhydrids der Säure, sowie der Säure selbst, ihres Silbersalzes und Aethers nach. Die aus dem

Oxydationsgemisch nach längerem Stehen sich ausscheidenden Krystalle der Phthalsäure bilden schöne, oft einen Centimeter lange und bis zwei Millimeter dicke Prismen mit glänzenden Flächen, die aber beim Umkristallisiren dünne Blättchen liefern, in welcher Form die Phthalsäure gewöhnlich auftritt. Die erstgenannten Krystalle habe ich wiederholt gemessen, und da über die Form der Phthalsäure bisher keine

Angaben gemacht sind, so theile ich die Resultate dieser Messungen hier mit.

Die Krystallform der Phthalsäure (siehe die Figur) ist ein rhombisches Prisma ∞P , mit der basischen Endfläche $\circ P$, den brachydiagonalen Prismaflächen $\circ P\infty$ und dem Doma $\check{P}\infty$. Gefunden wurden im Mittel von je 5 Bestimmungen an verschiedenen Krystallen folgende Winkelwerthe:



$$\circ P : \circ P = 140^\circ 54'$$

$$\circ \check{P} \infty : \circ P = 109^\circ 32'$$

$$\circ \check{P} \infty : \circ \check{P} = 90^\circ$$

$$\circ \check{P} \infty : \check{P} \infty = 143^\circ 44'$$

Hieraus berechnet sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,3549 : 1 : 0,4838.$$

Für die nächste Sitzung (8. Juni) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. Baeyer: Ueber Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Berichtigung.

Seite 114, Zeile 2. v. o. lies F. Kessler statt J. Kessler.

Sitzung vom 8. Juni.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 11 der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten von der Versammlung genehmigt.

Als auswärtiges Mitglied wird gewählt:

Hr. H. Huppert, Dr. phil., Leipzig.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Diverse Abhandlungen von Prof. Rammelsberg. 2 Bde.

Vorträge.

38. A. Baeyer: Ueber die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Die Untersuchungen von Graebe, Born und mir über die Phthalsäure und die Mellithsäure haben gezeigt, dass die aromatischen Säuren im Stande sind, Wasserstoff aufzunehmen ohne ihre Basicität zu verändern. Man kann sich diesen Vorgang nicht anders vorstellen als durch die Annahme, das Benzol nehme den Wasserstoff auf, indem die Bindung der Kohlenstoffatome gelockert wird, wie es Gräbe und Born ausgeführt haben, und es bleibt dann nur noch die Frage übrig, ob diese Addition von Wasserstoff nur dem Sauerstoff der Carboxylgruppen zuzuschreiben, oder ob die Reduction des Benzols auch ohne Gegenwart dieses Elementes möglich ist. Berthelot hat nun vor Kurzem angegeben, dass bei der Behandlung des Benzols und seiner Homologen mit Jodwasserstoff bei 400° die entsprechenden Glieder der Sumpfegasreihe gebildet würden. Diese Angabe stimmt indessen nicht mit dem Verhalten der aromatischen Säuren überein, da diese im äussersten Falle bei der sechsbasischen Mellithsäure nur 6 Atome Wasserstoff aufzunehmen im Stande sind.

Da die Hydromellithsäure so leicht wieder in Benzolderivate übergeht, so ist es im hohen Grade wahrscheinlich, dass die ringför-

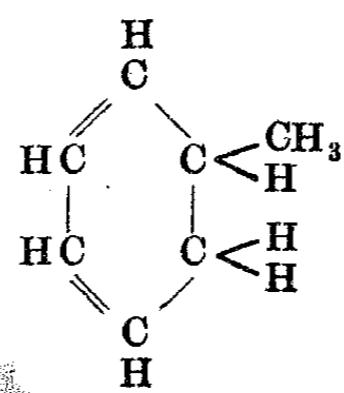
mige Bindung der Kohlenstoffatome auch in dieser Säure noch erhalten ist, und dass derselben also ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} zu Grunde liegt, der nicht mit dem gewöhnlichen Hexylen identisch ist. Deshalb glaubte ich annehmen zu müssen, dass auch die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe Wasserstoff aufnehmen, nach demselben Gesetze wie die aromatischen Säuren, und ohne dass die Benzolkette gesprengt würde, wenn man nur die Reduction bei einer mäfsigeren Temperatur vornehmen könnte, als dies bei Berthelot's Versuchen geschehen.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt um so leichter reducirend, je stärker sie ist; am günstigsten würde daher die trockne Säure zu diesen Versuchen sein. Die Verbindung derselben mit Phosphorwasserstoff erlaubt es, die trockne Jodwasserstoffsäure auf die Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen, und zwar hat man bei Anwendung dieser Verbindung den Vortheil, dass in keinem Momente freies Jod auftreten und oxydiren kann, weil der überschüssige Phosphorwasserstoff das Jod sogleich wieder zu Jodwasserstoff zurückführt, so lange, bis nur rother Phosphor und Jodphosphor zurückbleiben.

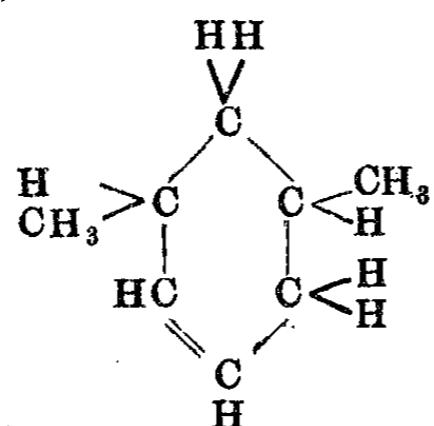
Mit Hülfe dieses Reagenzes wurden folgende Resultate erhalten: Benzol wurde nicht reducirt selbst bei Temperaturen über 350° . Toluol nahm 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung von C_7H_{10} . Xylol nahm 4 Atome Wasserstoff auf und gab C_8H_{14} . Naphtalin verband sich schon bei 170° mit 4 Atomen Wasserstoff und gab das dem Tetrachlorid entsprechende $C_{10}H_{12}$.

Diese Resultate zeigen also, dass bei niedrigen Temperaturen die Kohlenwasserstoffe sich gegen Wasserstoff gerade ebenso verhalten, wie die aromatischen Säuren, und dass bei Berthelot's Versuchen vermutlich die sehr hohe Temperatur die Umwandlung in Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2} bewirkt hat.

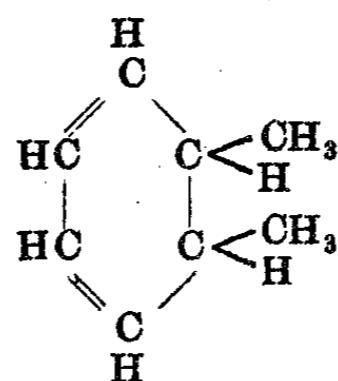
Da das Benzol unter den angeführten Umständen nicht reducirt wird, wohl aber die Homologen desselben, so muss man annehmen, dass die Gegenwart der CH_3 Gruppen die Aufnahme des Wasserstoffs ermöglicht. Es ist daher auch wahrscheinlich, dass der Wasserstoff gerade an die Kohlenstoffatome herantritt, mit denen die Methyle verbunden sind, so dass das reducirete Toluol folgende Constitution haben würde:



Beim Xylo findet dieser Vorgang zweimal statt, so dass der Kohlenwasserstoff $C_8 H_{14}$ so dargestellt werden kann:



Bei der Phthalsäure werden dagegen nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, weil die beiden Carboxyle an 2 benachbarten und mit 2 Affinitäten verbundenen Kohlenstoffatomen sitzen und daher nur Veranlassung zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geben können. Das entsprechende Xylo würde wahrscheinlich auch nur 2 Atome Wasserstoff aufnehmen können.



Bei dem Naphtalin liegen die 4 Wasserstoffatome vermutlich an einem Ringe, wie Gräbe dies für das Tetrachlorid wahrscheinlich gemacht hat. Nimmt man die von diesem Chemiker vorgeschlagene Nomenklatur an, so würde der Kohlenwasserstoff $C_7 H_{10}$ Methylbenzol und $C_8 H_{14}$ Bimethylbenzol genannt werden müssen.

39. G. Magnus: Ueber die Diathermansie des Sylvins.

Bekanntlich ist das Steinsalz dadurch ausgezeichnet, dass es die Wärme besser als irgend ein anderer Körper durchlässt. Melloni, der dies zuerst beobachtete, giebt an, dass eine ganz klare Steinsalzplatte von 2,6^{mm} Dicke, von der auf sie fallenden Wärme 92,3% durchlief. Ein anderes, nicht minder ausgezeichnetes Verhalten dieser Substanz besteht darin, dass sie von der Wärme, die von den verschiedensten Quellen sei es von einer Flamme oder von einem Gefäß mit kochendem

dem Wasser, kommt, stets denselben Anteil hindurchlässt, während alle übrigen Substanzen hierin sehr grosse Verschiedenheit zeigen; so lässt z. B. das Glas, nach Melloni's Angaben, von der Wärme einer Lampe 39%, dagegen von der des kochenden Wassers gar nichts hindurch. Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Steinsalzes ist um so rätselhafter, als man bis jetzt keine zweite Substanz kennt, die sich ebenso verhält.

Am ähnlichsten in der Zusammensetzung mit ihm ist das Chlorkalium, doch hat man bisher keine geeigneten Stücke zur Untersuchung desselben gehabt. Vor mehreren Jahren war zwar zu Stassfurt reines Chlorkalium vorgekommen, das man mit dem Namen Sylvin belegt hat, allein dasselbe war für diese Untersuchungen doch nicht klar genug. Ganz vor Kurzem sind indefs Krystalle von dieser Substanz angetroffen worden, von denen einige sehr klar und durchsichtig sind. Ich verdanke der Güte des Herrn Ober-Berghauptmann Krug von Nidda ein Paar derselben von solchen Dimensionen, dass eine Prüfung ihres Vermögens, die Wärme durchzulassen, möglich war.

Um die schönen Krystalle nicht zu zerstören, wurden an einem derselben zwei gegenüberliegende Würfelflächen, deren eine ein wenig gekrümmmt war, eben geschliffen und polirt und dadurch eine Platte erhalten von 26^{mm} Dicke. Dieselbe wurde mit ein Paar Platten aus Steinsalz verglichen, die zu dem Ende von ganz gleicher Dicke geschliffen wurden. Die eine aus weissem durchsichtigen Steinsalz von Stassfurt, die andere von einem anderen Fundorte. Die Sylvinplatte war zwar sehr klar und durchsichtig, allein sie hatte einen schwachen Stich ins Röthliche*). Sie ließ von der Wärme eines Gefäßes mit kochendem Wasser 76% durch, von der einer Locatelli'schen Lampe etwas weniger, 71,8%, vielleicht weil sie einige Tage gelegen hatte.

Die Platte von ganz klarem Steinsalz von Stassfurt ließ von der Wärmequelle von 100° C. 72,2% von Locatelli's Lampe 79,5% durch.

Die Platte von dem ganz wasserklaren Steinsalz, die auch 26^{mm} dick war, ließ ebensoviel durch, wie Melloni für seine Platte angiebt, die nur ein Zehntel der Dicke, 2,6^{mm} hatte. Es gingen nämlich von der Wärme von 100° C. 92,5% hindurch.

Der Sylvin verhält sich hiernach ganz ebenso wie das Steinsalz für die strahlende Wärme und zwar besitzt er genau dieselbe Diathermansie, wie das von demselben Fundort, von Stassfurt.

Melloni hat noch ein Steinsalz untersucht, das er mit (Conche) bezeichnet, dies ließ nur 62% durch. Das Stassfurter Steinsalz sowohl, als auch der Sylvin stehen daher in ihrer Diathermansie zwischen den beiden von Melloni untersuchten Steinsalzsorten, doch hatten diese

*) In neuester Zeit sind Krystalle dieser Substanz in Stassfurt vorgekommen, die ganz roth wie Carnalit sind.

nur 2,6^{mm} Dicke, während die hier angewandten zehn Mal dicker waren. Steinsalz, das, wie das oben erwähnte, bei einer Dicke von 26^{mm} noch 92,6 g durchlässt, kommt nicht an vielen Stellen vor.

Aber auch die anderen Eigenschaften, die Wärme der verschiedenen Quellen in gleichem Masse durchzulassen, besitzt der Sylvian in demselben Masse wie das Steinsalz. Man kennt daher jetzt zwei Körper, welche die Wärme in hervorragender Weise hindurchlassen.

40. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten der überjodsauren Salze in höherer Temperatur.

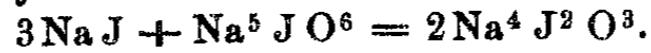
Das Studium der Zersetzung der überjodsauren Salze in der Hitze bietet einige theoretisch interessante Erscheinungen dar, die hier in kurzer Uebersicht mitgetheilt werden sollen.

Manche Perjodate entwickeln bloß Sauerstoff und hinterlassen neutrale Jodüre. Dies sind die normalen Salze einwerthiger Metalle, RJO_4 , welche sich in RJ und O_4 zersetzen, d. h. die Salze von K, Na, Ag. Eine grosse Zahl von Perjodaten entwickelt Sauerstoff und Jod, und es bleibt entweder reines oder fast reines Oxyd (Salze von Mg, Ni) oder ein Gemenge von Jodid und Oxyd (Salze von Pb, Cu, Cd etc.). Die Quecksilbersalze geben Jodid und Metall, und die Ammoniaksalze zerfallen unter heftiger Detonation in J, N, O und H_2O .

Vor allem wichtig erscheint eine Anzahl von halb-überjodsauren Salzen hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen. Das einzige, welches einen sauerstofffreien Rückstand giebt, ist das Silbersalz, $Ag^4J^2O^3$; es hinterlässt ein Gemenge = AgJ , Ag. Die entsprechenden Salze von K und Na verlieren nur $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs und liefern R^4J^2O , welches entweder als $2RJ + R^2O$ oder als ein Oxyjodür $R^4(J^2, O)$ zu betrachten ist. Allein beim Natriumsalz lässt sich dieses Resultat erst in sehr hoher Temperatur erreichen; Glühen in Glasgefäßen führt zu einem constanten Product = $Na^4J^2O^3$, indem nur $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs fortgegangen sind. Dieser Körper, dessen Bildung schon von Magnus und Ammermüller beobachtet worden ist, zeichnet sich durch seine Eigenschaften aus. Er ist in Wasser schwer löslich, die Auflösung reagirt alkalisch und bleicht Lakmus, und alle Säuren scheiden Jod aus. Die Entdecker stellten die Vermuthung auf, es sei ein jodiges Natron mit Jodnatrium oder ein unterjodiges Natron.

Meine Versuche mit diesem Körper führen zu einer anderen Deutung seiner Natur. Silbersalze fällen aus seiner Auflösung ein braunes Gemenge von Jodsilber und fünftel-überjodsaurem Silber

($\text{Ag}^5 \text{JO}^6$), in denen sich die Jodmengen = 3 : 1 verhalten. Der Körper ist also als eine Verbindung von 3 Mol. Jodnatrium und 1 Mol. eines fünftel-überjodsauren Natrons anzusehen,

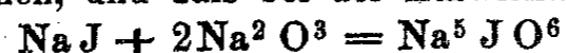


Zu demselben Schluss führt sein Verhalten gegen Barytsalze; es fällt basisch überjodsaurer Baryt, und in der Flüssigkeit bleibt Jodbaryum. Wasserfreier Alkohol zieht viel Jodnatrium aus, und der Rest giebt mit Wasser eine Auflösung, aus welcher sich $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^9$ abscheidet, während jodsaurer Natron und Natron (als Carbonat) in Auflösung bleiben.

Indessen hat es an und für sich schon etwas Widerstrebendes, in einem solchen Glühproduct die Existenz von sehr basischem überjodsaurem Salz anzunehmen, und es könnte leicht sein, dass die Substanz bei Berührung mit Wasser eine molekulare Umsetzung erfährt, in Folge deren das Perjodat erst gebildet wird. Da ich nun vor langer Zeit schon gezeigt habe, dass ein Gemisch von einem Jodür und einem Superoxyd nach dem Erhitzen ein Product giebt, in welchem ein fünftel-überjodsaurer Salz durch Reagentien nachweisbar ist (s. weiterhin beim Barytsalz), so nehme ich keinen Anstand, die Vermuthung auszusprechen, dass auch der Glührückstand des halb-überjodsauren Natrons als



aufzufassen sei, wenn wir auch ein solches Superoxyd des Natriums zur Zeit nicht kennen, und dass bei der Einwirkung des Wassers



werden. Die bleichende Kraft der Auflösung ist dem activen Sauerstoff des Superoxyds oder des Perjodats zuzuschreiben.

In meiner früheren Mittheilung*) habe ich der Perjodate des Lithions keine Erwähnung gethan. Das normale, LiJO^4 , ist ein schwer lösliches, mit dem Ag-, Am- und Na-Salz isomorphes Salz. Das halb-überjodsaurer Lithion, $\text{Li}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3\text{aq}$, ist noch schwerer löslich und giebt beim Glühen unter Freiwerden von Jod und Sauerstoff einen Rückstand = Li^5JO^6 . In der That verhält sich der in Wasser fast unlösliche Körper in Auflösung wie fünftel-überjodsaurer Lithion, allein auch hier scheint es mir passend, ihn als $\text{LiJ} + 2\text{Li}^2\text{O}^3$ zu denken, welche Verbindung mit dem Perjodat isomer sein würde.

Nun ist es interessant, dass das Lithionsalz sich genau so wie das Baryt-, Strontian- und Kalksalz verhält. Halb-überjodsaurer Baryt, $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9$, hinterlässt im Glühen unter Verlust von Jod und Sauerstoff einen Rückstand = $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$, und auch das durch Ammoniak gefällte basische Salz (Zweifünftel-Perjodat) giebt das gleiche Resultat. Die Temperatur dabei ist lebhafte Rothglühhitze. Auch

*) Diese Berichte, Heft 7 und 8.

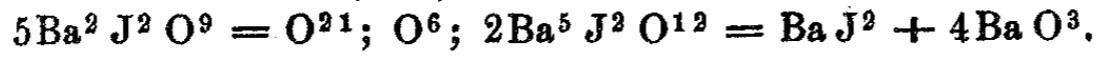
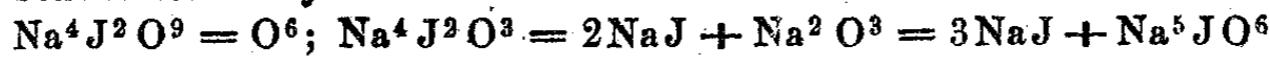
dieser Körper hat also die Zusammensetzung von fünftel-überjodsäurem Baryt, seine Auflösung in Salpetersäure giebt mit Silbersalzen die wohlbekannten Niederschläge, aber auch hier scheint es mir angemessen, das Product des Glühens als Jodbaryum und Baryumsuperoxyd zu betrachten, welches Superoxyd, gleich denen des Natriums und Lithiums, ein freilich für sich noch unbekanntes Trioxyd sein würde,



und anzunehmen, dass beim Auflösen eine Umsetzung molecularer Art in der Weise erfolgt, dass ein basisches Perjodat daraus resultirt.

Nun habe ich vor sehr langer Zeit schon dargethan*), dass auch der jodsäure Baryt (Strontian, Kalk) in der Glühhitze den nämlichen Körper zurücklässt. Gleichzeitig aber fand ich, dass ein Gemenge von Ba J^2 und gewöhnlichem Superoxyd Ba O^3 nach dem Erhitzen sich gegen Reagentien wie fünftel-überjodsaurer Baryt, mit überschüssigem Baryt, den man durch Wasser entfernen kann, verhält. Ich finde in diesem synthetischen Versuche einen Beweis dafür, dass ein Superoxyd auf ein Jodür Sauerstoff übertragen und daraus ein Perjodat bilden kann, dessen Entstehung und Erhaltung in der Glühhitze eine grosse Anomalie sein würde.

Hiernach sind die rückständigen Zersetzungspredkte der zuletzt betrachteten Perjodate:



Ebenso $\text{Sr}^2 \text{J}^2 \text{O}^9$ und $\text{Ca}^2 \text{J}^2 \text{O}^9$.

41. B. Hübner (Zeitz): Vorläufige Mittheilung über Paraffinfabrikation aus Braunkohlentheer.

(Eingebracht von Herrn L. Kunheim.)

Die unter dem Namen „Paraffin“ bekannten festen Kohlenwasserstoffe aus dem Braunkohlentheer wurden seither fast allgemein auf folgende Weise gewonnen.

Der gedachte Theer wurde destillirt und das Destillat in einen flüssigbleibenden und einen erstarrenden Theil zerlegt. Der letztere wurde entweder, ohne weitere Behandlung, roh in möglichst kühlen Räumen zur Krystallisation bei Seite gesetzt; nachdem diese erfolgt, wurden die festen Kohlenwasserstoffe, denen er seine Consistenz verdankt, durch Centrifügen und Pressen von den beigemengten Paraffin-

* Poggend. Ann. Bd. 44 S. 577.

ölen getrennt, einer Behandlung mit kaustischem Natron und Schwefelsäure unterworfen, dann abermals destillirt, das erstarrende Destillat durch Pressungen mit den flüchtigsten, farblosen, flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Braunkohlentheer gereinigt, resp. entfärbt, oder aber, der erstarrende Anteil des Destillats aus dem Theer wurde direct mit kaustischem Natron und Schwefelsäure behandelt, einer erneuten Destillation unterworfen, das Destillat zur Krystallisation gestellt und die aus den krystallirten Massen ebenfalls durch Centrifügen oder Pressen abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffe wurden durch Pressungen mit den oben gedachten flüssigen Kohlenwasserstoffen gereinigt. In beiden Fällen ging der Paraffin-Gewinnung eine zweifache Destillation desselben voraus. Verschiedene Erscheinungen deuten darauf hin, daß jede derselben insofern einen nachtheiligen Einfluß auf die festen Kohlenwasserstoffe ausübt, als ein sehr großer Theil davon bei den hohen Destillationstemperaturen in weniger werthvolle, flüssige Kohlenwasserstoffe, ein anderer in zwar wiederum feste zerfällt, die aber einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als diejenigen, aus welchen sie entstanden und deshalb gleichfalls von geringerem Werthe sind.

Um diese Umbildungen und Zersetzung weninstens theilweise zu vermeiden, habe ich anstatt der aus dem Theer ausgeschiedenen Paraffinmassen diesen selbst einer geeigneten Behandlung mit Schwefelsäure und nach Trennung von der letzteren einer Destillation über einige Procent gelöschten Aetz-Kalkes unterworfen, die dabei gewonnenen Paraffinmasse zur Krystallisation bei Seite gesetzt, die von dem Oel getrennten Paraffin-Krystalle aber durch die schon gedachten Pressungen mit weissem Braunkohlentheeröl sofort gereinigt.

Bei diesem Verfahren werden also eine Destillation und die damit verbundenen Zersetzung vermieden; die Folgen davon sind:

- 1) grössere Ausbeute an Paraffin,
- 2) Gewinnung eines bedeutend härteren Paraffins, als nach dem erstgedachten Verfahren.

Neben dem Paraffin und gleichzeitig mit diesem werden aus dem Braunkohlentheer Mineralöle gewonnen, die hauptsächlich als Material zur Beleuchtung dienen.

Das wichtigste und werthvollste Ergebnis desselben waren früher die letzteren. In neuerer Zeit sind dieselben durch die überaus massenhafte Gewinnung und Verwendung der zu gleichem Zweck benutzten natürlichen Mineralöle, insbesondere des amerikanischen Petroleums, derart entwertet worden, daß die Industrie, die sich mit ihrer Herstellung beschäftigt und die insbesondere in der preußischen Provinz Sachsen sich bedeutend entwickelt hat, in empfindlichster Weise davon berührt wird und sich ernstlich nach Mitteln umsehen muß, um die ihr zugefügten Nachtheile auszugleichen. In dieser Beziehung wird

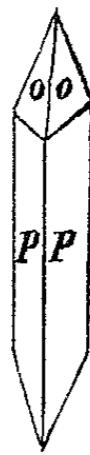
auch eine Mehr-Gewinnung von den festen Kohlenwasserstoffen, dem Paraffin, die bedeutend werthvoller sind, als die flüssigen, die Mineralöle, und dessen Verwendung immer grössere Dimensionen annimmt, von Wichtigkeit sein und somit auch die vorerwähnten Ergebnisse.

Ich werde später ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückkommen und bemerke für jetzt nur noch, dass durch die besprochene Destillation über Kalk 40—50% der Unreinigkeiten aus dem Theer (insbesondere Brandharze und dem Kreosot verwandte Stoffe) entfernt werden, die früher auf kostspieligere Weise durch caustisches Natron aus den Destillaten desselben genommen werden mussten.

42. L. Schaeffer: Ueber krystallisiertes Algarothpulver und Antimonoxychlorür.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

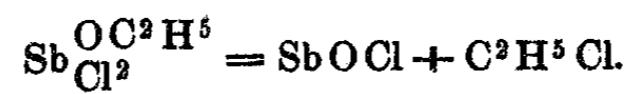
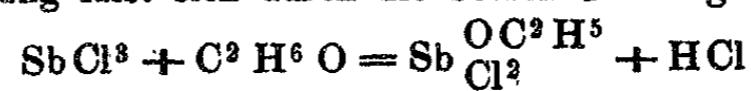
Um aus dem Antimonchlorür analoge Körper darzustellen, wie sie bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Alkohol entstehen, nämlich Antimonigsäureäther und Aethylantimonigsäurechlorür, wurde Antimonchlorür mit 3 Mol. absoluten Alkohols in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter starkem Druck Aethylchlorür und Salzsäure. Die im Rohre befindlichen Krystalle wurden gesammelt und durch Waschen mit absolutem Alkohol von noch unzersetzen Antimonchlorür befreit. Sie enthielten Antimon und Chlor, aber keine organischen Bestandtheile. Nach einer Bestimmung, die Hr. Prof. Rammelsberg die Güte hatte auszuführen, gehören sie zum zwei- und eingliedrigen System. Es sind nahezu rechtwinklige rhombische Prismen *p*, auf deren scharfen Kanten ein Flächenpaar (Augitpaar) *o* (s. Figur) mit schieflaufender Kante aufgesetzt ist. Die Messungen gaben:



<i>p</i> : <i>p</i> (vorn)	= 86° 30'
<i>p</i> : <i>p</i> (seitlich)	= 93° 30'
<i>o</i> : <i>o</i>	= 106° 40'
<i>o</i> : <i>p</i>	= 159° 30'

Die quantitative Untersuchung der Krystalle ergab 11,18% Chlor und 75,83% Antimon, Zahlen, die mit denen, welche die Formel $2\text{SbOCl} + \text{Sb}^2\text{O}_3$ verlangt, nämlich 11,26% Chlor und 76,07% Antimon und mit denen der früher angenommenen Zusammensetzung des Algarothpulvers übereinstimmen, während sie die von Rammelsberg (Grundriss der anorg. Chemie nach der neuer. Ans. S. 104) vorgeschlagene Formel SbOCl ausschliessen.

Die Bildung dieses Körpers scheint in der Weise stattzufinden, daß zuerst durch Einwirkung von 1 Aeq. Antimonchlorür auf 1 Aeq. Alkohol der Körper $Sb\frac{OC^2H^5}{Cl_2}$ unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure entsteht. Bei der hohen Temperatur zersetzt sich dieser Körper aber weiter unter Bildung von Chloräthyl in das Oxychlorür $SbOCl$. Diese Umsetzung lässt sich durch die beiden Formelgleichungen



ausdrücken.

Wirkt auf das Antimonoxychlorür ein weiteres Mol. Alkohol ein, so bildet sich wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $Sb\frac{O}{OC_2H_5}$, der sich mit einem Molekül Antimonoxychlorür zu Chloräthyl und antimoniger Säure umsetzt, welche letztere sich dann mit 2 Molekülen Antimonoxychlorür zu den Krystallen vereinigt.

Um das Antimonoxychlorür als solches darzustellen, wurden 1 Aeq. Alkohol und 1 Aeq. Antimonchlorür in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf 160° C. erhitzt. Es hatten sich nach dieser Zeit weisse Krystalle gebildet, während beim Oeffnen Chloräthyl und Salzsäure entwich. Die Krystalle sind in Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser löst sich ein kleiner Theil unter Zersetzung, es bildet sich Salzsäure, während Algarothpulver beim Erkalten als milchige Trübung sich ausscheidet. Die Krystalle enthalten 20,40 % Cl; die Formel $SbOCl$ verlangt 20,69.

Das Antimon zeigt hiernach eine wesentliche Verschiedenheit von dem Phosphor, insofern es mit Leichtigkeit ein Oxychlorid bildet, dessen Analogen bei dem letzteren Element fehlt. Dagegen hat sich eine dem Phosphoroxychlorid entsprechende Antimonverbindung auch auf anderem Wege nicht darstellen lassen.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus, Juni 1868.

43. H. Bodenbender: Ueber das Verhalten des Mannits zu alkalischer Kupferoxydlösung.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Scheibler.)

Indem ich meine früheren Angaben (Zeitsch. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie Bd. XIV S. 809 und Bd. XVI S. 670) über das Verhalten des Mannits zu Kupferoxyd den Bemerkungen des Hrn. Prof. Wittstein (dessen Vierteljahresschrift Bd. XV S. 268) gegenüber in jeder Weise aufrecht erhalte, bemerke ich zur genaueren

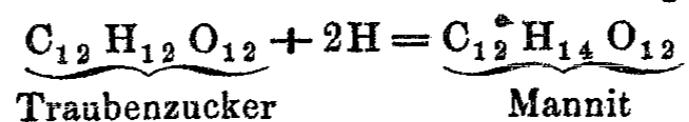
Kenntniß dieser Reaction, daß das Produkt derselben eine nicht flüchtige organische Säure ist.

Versetzt man eine Mannitlösung mit Aetzkalk und Kupferoxyd (auf nassem Wege dargestellt), so lösen sich von beiden Metallocyden verschiedene große Mengen. Diese Lösung einer Temperatur von 60 bis 70° C. ausgesetzt, erleidet eine Veränderung der Art, daß sich Kupferoxydul ausscheidet. Unter denselben äußern Verhältnissen und genügend vorhandenen Quantitäten von Kalk und Kupferoxyd währt der Prozeß mehrere Monate, ohne sein Ende erreicht zu haben. — Die von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltrirte, durch gelöstes Oxyd blau gefärbte Flüssigkeit, wurde zur Entfernung dieses, wie des Kalkes so lange mit Kohlensäure behandelt, als hierdurch ein Niederschlag entstand. Das gewonnene Filtrat enthielt das Kalksalz der aus dem Mannit hervorgegangenen Säure neben dem unverändert gebliebenen Mannit. Neutral essigsaures Bleioxyd erzeugte in der Lösung keine Fällung, wohl aber das basische Bleisalz, von dem jedoch ein Ueberschuss wegen der eintretenden Rücklösung des Niederschlags zu vermeiden ist. Der weiße Niederschlag — das Bleisalz der Säure wurde nach dem Auswaschen, mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und die von dem entstehenden Schwefelblei abfiltrirte, die freie Säure enthaltende Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft.

Die so erhaltene Säure stellt eine farblose, syrupartige, auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure flüssig bleibende Masse dar. Sie zerlegt mit Energie die kohlensauren Alkalien, reduzirt beim Erwärmen die ammoniakalische Silberoxydlösung, unter Bildung eines matten Silberspiegels, aber nicht die Lösung des Kupferoxyds in Kalilauge; sie verhindert, wie alle nicht flüchtigen organischen Säuren, die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak; ihre Salze scheinen, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, löslich in Wasser und Weingeist zu sein.

Zu dem beschriebenen Versuche war ein chemisch reiner, aus absolutem Alkohol wiederholt umkristallisirter Mannit angewendet worden. Die Lösung desselben reduzierte weder an und für sich, noch nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die alkalische Kupferoxydlösung momentan, ein Beweis, daß weder Traubenzucker, oder eine diesem verwandte Zuckerart, noch Rohrzucker vorhanden war. Als zur Controle dem Mannit eine Spur Rohrzucker zugesetzt wurde, trat unter den zuletzt genannten Umständen die Reaction sogleich ein. Der Schmelzpunkt des angewendeten Mannits lag bei 162° C. — Der größte Theil des Mannits war in unverändertem Zustande in der vom Bleisalze der Säure abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Gewonnen wurde derselbe durch Versetzen dieser mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak, Zerlegen des entstandenen unlöslichen Bleioxyd-Mannits mittelst Schwefelwasserstoff und Umkristallisiren des unreinen Mannits aus Weingeist.

In Folge äusserer Verhältnisse bin ich genöthigt, vorerst das weitere Studium der entstandenen Säure zu unterbrechen. Ich gebe die vorstehende Notiz hauptsächlich zur Begründung meiner früheren Angabe, wie zum Beweise, dass die Unterscheidung der verschiedenen Zuckerarten, welche basirt ist auf das Verhalten derselben gegenüber der alkalischen Kupferoxydlösung, nur eine relativ richtige ist, insofern die Zeitdauer der gegenseitigen Einwirkung hierbei wesentlich in Betracht kommt. Wie es vom Rohrzucker schon seit längerer Zeit bekannt ist (Gmelin Bd. VII S. 699), dass er, wenn auch in geringem Grade, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu reduziren die Fähigkeit besitzt, so kommt dasselbe Verhalten dem Mannit zu. Die nahe Beziehung, welche zwischen Mannit und Traubenzucker existirt, ergiebt sich schon aus Linnemann's Entdeckung (Ann. d. Chem. Bd. 123, S. 136), nach der Traubenzucker mit Wasserstoff in statu nascendi in Berührung, sich in Mannit zu verwandeln vermag.



Man könnte nun allenfalls noch einwenden, dass einem intermedialen Produkte, nicht aber den Ursubstanzen die genannte Eigenschaft innewohne, dann aber kann man mit gleichem Rechte dasselbe von jeder Reaction organischer Stoffe behaupten, da die Grenze nicht aufzufinden ist, welche den Atomen der einen oder andern Verbindung innerhalb ihrer Bewegungen zukommt.

Mittheilungen.

44. Alph. Cossa: Ueber die Löslichkeit des Schwefels.

I.

Nach meinen Untersuchungen lösen 100 Theile ganz reinen Schwefelkohlenstoffs:

bei	— 11°	C.	16,54	Theile Schwefel,
—	6°	C.	18,75	—
	0°	C.	23,99	—
+	15°	C.	37,15	—
+	18°,5	C.	41,65	—
+	22°	C.	46,05	—
+	38°	C.	94,57	—
+	48°,5	C.	146,21	—
+	55°	C.	181,34	—

Wenn man die Löslichkeit des Schwefels in Kohlensulphid für jede Temperatur innerhalb der Grenzen, für welche Versuche ange stellt wurden, durch einen Ausdruck von der Form:

$$L = a + bt + ct^2 + dt^3$$

darstellen will, so ergiebt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die Formel:

$$L = 22,13 + 0,5887449t + 0,01733661t^2 + 0,00045638t^3. \quad (A.)$$

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von L als Ergebniss der Formel (A), verglichen mit den durch Experimente ermittelten.

Temperatur	Werthe von L		Differenz	Quadrate der Differenzen
	Nach den Experimenten	Nach der Formel (A)		
- 11°	16,54	17,1558	- 0,6158	0,37920964
- 6°	18,75	19,1327	- 0,3827	0,14635929
0°	23,99	22,1385	+ 1,8515	3,42805225
+ 15°	37,15	36,4153	+ 0,7347	0,53978409
+ 18°,5	41,65	41,8604	- 0,2104	0,04426816
+ 22°	46,05	48,3516	- 2,3016	6,29736256
+ 38°	94,57	94,6193	- 0,0493	0,00243049
+ 48°,5	146,21	143,6011	+ 2,6089	6,80635921
+ 55°	181,34	182,9612	- 1,6212	2,62828944

Summe der Quadrate der Differenzen 20,27211513.

$$\text{Mittelfehler} = \sqrt{\frac{20,27211513}{9-4}} = \pm 2,0135.$$

Eine gesättigte Schwefellösung in Schwefelkohlenstoff siedet bei 55° C., während das reine Kohlensulphid, meinen Untersuchungen nach, siedet bei 46°,8 C. unter dem Drucke von 755^{mm}.

Wenn man rhombischen Schwefel in fein gepulvertem Zustande in Kohlensulphid schüttet, so sieht man während der Auflösung die Temperatur sinken. 20 Theile Schwefel erzeugen bei der Lösung in 50 Theilen Kohlensulphid von 22° C. eine Temperaturerniedrigung von etwa 5° C.

II.

100 Theile reines Benzol lösen bei 26° C.	0,965 Theile Schwefel,
- - - - - 71° C.	4,377 - - -
- - Toluol - - 23° C.	1,479 - - -
- - Aethyläther - - 23°,5 C.	0,972 - - -
- - Chloroform - - 22° C.	1,205 - - -
- - Phenol - - 174° C.	16,35 - - -
- - Anilin - - 130° C.	85,27 - - -

Udine, den 3. Juni 1868.

45. H. Wichelhaus: Darstellung des Zinkäthyls.

Die Ausbeute an Zinkäthyl, die man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink erhält, hängt offenbar wesentlich von der Form ab, in der das letztere angewandt wird.

Ich habe zufällig eine Form gefunden, die ohne Schwierigkeit zu beschaffen ist und sich ausgezeichnet zur Darstellung der Aethylverbindung eignet.

Wenn man die Zinkfeile, die bei der Verarbeitung des Metalls abfallen und billig zu kaufen sind, durch ein Sieb von mittlerer Stärke schüttelt, so erhält man ein grobes Pulver, welches ohne Zusatz von Zinknatrium bei gelindem Erwärmen bald auf Jodäthyl einwirkt.

Man digerirt das Gemenge auf dem Wasserbade mit aufsteigendem Kühler und legt zur Erhöhung des Drucks im Apparate etwas Quecksilber vor.

Nach 2—3 Stunden ist die Reaktion beendet, und man erhält bei der Destillation des Rückstandes im Oelbade 80—90% der theoretischen Ausbeute an Zinkäthyl.

An Stelle des Jodäthyls lässt sich mit gleichem Erfolge Bromäthyl anwenden.

Für die nächste Sitzung (22. Juni) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) C. Stahlschmidt: Neue Methode zur Bestimmung des Zuckers.
-

Sitzung vom 22. Juni.

Präsident: Ir. A. W. Hofmann.

Die letzte Nummer der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

J. Buchanan, Chemiker, Glasgow,
Ph. de Clermont, Chemiker, Paris,
Arm. Gautier, Dr. med., Paris,
G. Hüfner, Dr. med., Leipzig,
Ch. Lauth, Chemiker, Paris,
O. Mehlsch, Leipzig,
A. Naquet, Professor, Paris,
H. Riemerschmid, München,
Ch. Voigt, Assist. am Laboratorium École de méd., Paris.

Vorträge.

46. C. Stahlschmidt: Ueber die Bestimmung des Zuckers im Wein.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Bulk.)

Die im Folgenden beschriebene Methode der Zuckerbestimmung basirt auf dem zuerst von Gentele angegebenen Verfahren, nach welchem der Zucker durch eine Lösung von Ferridcyankalium in Kalilauge oxydirt wird. Die Eigenschaft einer solchen kalischen Lösung, sich durch den Traubenzucker leicht braun zu färben, dann aber auch die Entstehung einer gelben Lösung von Ferrocyanikalium, welche schwer von der grüngelben Lösung des Ferridcyankaliums zu unterscheiden ist und endlich die Nichtanwendbarkeit der Gentele'schen Flüssigkeit zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Wein, bestimmten mich das Verfahren auf folgende Weise abzuändern.

Anstatt einer Lösung von Ferridcyankalium in Kalilauge, benutze ich eine solche von Ferridcyankalium in Barytwasser. Um dieselbe darzustellen, löst man eine gewogene Menge des gewöhnlichen käuflichen Salzes in Wasser auf, setzt Traubenzucker im Ueberschuss zu,

erhitzt zum Sieden und läßt aus einer Bürette so lange Barytwasser zufliessen, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Auf diese Weise hat man das Verhältniss des Barytwassers zum Ferridcyankalium bestimmt, und man hat nur nötig, die Gewichtsmenge des letzteren für ein bestimmtes Volumen des ersteren zu berechnen, um sich die Lösung für die Bestimmung des Traubenzuckers darzustellen. Zweckmäßig ist es, einen geringen Ueberschuss von Barytwasser zuzusetzen und alsdann die Lösung zu filtriren. Indem man dann eine gewogene Menge von reinem Traubenzucker, am besten 1 Grm. in 100 CC. Wasser auflöst, und 10 CC. davon nach Zusatz von etwas Wasser zum Kochen erhitzt und so lange die Ferridcyankaliumlösung zusetzt, bis einige Tropfen derselben die Zucker-Lösung bleibend grüngelb färben, erhält man die Anzahl Cubikcentimeter der Ferridcyankaliumlösung für 0,1 Grm. Zucker und somit die Zuckermenge, welche von 1 CC. der Lösung angezeigt wird. Will man dann mit dieser Lösung den Zuckergehalt irgend einer Flüssigkeit bestimmen, so erhitzt man letztere zum Kochen und setzt so lange die Ferridcyankaliumlösung zu, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Bei ganz verdünnten Zuckerlösungen ist es gut, einige Tropfen Barytwasser nach und nach zuzusetzen, indem diese die Reaction beschleunigen, zu viel desselben schadet jedoch der Reaction insofern, als dann weniger Ferridcyankaliumlösung gebraucht, der Zuckergehalt dem entsprechend etwas zu niedrig gefunden wird. Es liegt auf der Hand, daß ein zugesetzter Ueberschuss von Ferridcyankaliumlösung durch eine bekannte Zuckerlösung zurücktitriert werden kann, wobei man das Ende der Reaction gewöhnlich durch die vollständige Entfärbung der Lösung erkennt. Man kann auch nach dem Verfahren von Braun der Flüssigkeit einen Tropfen Pikrinsäurelösung zusetzen und dann mit der bekannten Zuckerlösung zurücktitriren; in diesem Falle wird die kochende Flüssigkeit durch den zugesetzten Ueberschuss von Zucker röthlich bis blutroth gefärbt. —

Man kann nun nicht ohne Weiteres mit der Ferridcyankaliumlösung den Zucker im Wein bestimmen, weil durch die freie Weinsäure sowie durch den Weinstein in demselben ein Theil des Baryts abgestumpft, dann aber auch durch die Extractbestandtheile desselben die Reaction hinsichtlich der Farbenunterscheidung benachtheiligt wird. Im Uebrigen haben sämmtliche Bestandtheile des Weines keinen Einfluß auf die Reaction. Bei der Bestimmung des Traubenzuckers im Wein verfährt man deshalb folgendermassen. 20 CC. des Weines werden zum Kochen erhitzt und hierauf mit Barytwasser übersättigt, wobei sich der Wein gelblich färbt. Nach dem Zusatze desselben wird sofort Kohlensäure eingeleitet, wodurch die Flüssigkeit wieder farblos und der Ueberschuss des Baryts abgestumpft wird. Das Ganze wird jetzt so lange gekocht, bis die freie Kohlensäure ausgetrieben ist, und dann

mit einer geringen Menge Beinschwarz versetzt. Nach zweiminutenlangem Kochen wird die Flüssigkeit abfiltrirt, die Kohle zweimal mit wenig Wasser ausgekocht, dann mit kochendem Wasser einige Male ausgewaschen, die Flüssigkeit hierauf eingedampft und die klare Lösung mit der Ferridcyankaliumlösung in geringem Ueberschus ver- setzt. —

Nach Zusatz von 8 — 12 Tropfen Barytwasse wird mit der bekannten Zuckerlösung zurücktitriert, wobei ein Tropfen der Pikrinsäurelösung als letzter Wegweiser dienen kann. Versuche, die wiederholt mit mehreren Weinen angestellt wurden, gaben genau übereinstimmende Resultate, ebenso wurde der bekannte Zuckergehalt einer Flüssigkeit, welcher Weinsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol und Glycerin zugesetzt war, ganz richtig und genau bestimmt.

Wegen der geringen Weinmenge, welche die Probe erfordert, nimmt dieselbe im Ganzen nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch.

47. Ad. Remelé: Ueber die Zusammensetzung des Hypersthens von der St. Pauls-Insel.

In der Sitzung vom 10. Februar theilte ich der Chem. Gesellschaft das Resultat einer Untersuchung des Hypersthens von Farsund in Norwegen mit, in welchem ich einen aufsergewöhnlich hohen Thonerdegehalt, sowie neben dem Eisenoxydul auch Eisenoxyd gefunden hatte, und dessen Constitution sich auf die allgemeine Formel $nR\overset{II}{Si}O_3 + RO_3$ zurückführen ließ, die vorher von Hrn. Rammelsberg für die thonerdehaltigen Hornblenden und Augite aufgestellt worden war. Es musste mir selbstredend darauf ankommen, noch andere Hypersthene zu untersuchen, um mich zu überzeugen, ob wirklich für dieselben, auf Grund der abgesonderten Auffassung der Sesquioxyde, die nämliche rationelle Constitution sich ergeben würde. Meine Aufmerksamkeit wandte sich zunächst dem bekanntesten und am häufigsten erforschten Hypersthene zu, nämlich dem von der St. Pauls-Insel an der Küste von Labrador, von welchem Hr. G. Rose mir ein ausgewähltes Probestück aus dem mineralogischen Museum der Universität gütigst zur Verfügung stellte.

Die betreffende Substanz ist dunkelbraun und zeigt kupferähnliche Reflexe auf den vollkommenen Spaltungsflächen. Sie gleicht in ihrem Aeußeren ziemlich dem Farsunder Hypersthene, ist aber nicht so breitblättrig als letzterer, sondern eher von etwas splitterigem Bruche. Das specifische Gewicht ergab sich = 3,402, liegt also der normalen, von Des Cloizeaux für die Hypersthene überhaupt angeführten Dichtigkeit (3,39) hinreichend nahe. Auch in diesem Stücke von der St. Pauls-

Insel fand ich eine gröfsere Menge Thonerde, sowie etwas Eisenoxyd neben dem Oxydul. Die speciellen Ergebnisse meiner Analyse sind folgende:

		Sauerstoff
Kieselsäure	49,85	26,55
Thonerde	6,47	3,02
Eisenoxyd	2,25	0,67
Eisenoxydul*)	14,11	3,14
Manganoxydul	0,67	0,15
Magnesia	24,27	9,71
Kalk	2,37	0,68
Phosphorsäure**) .	ger. Spur	
		99,99

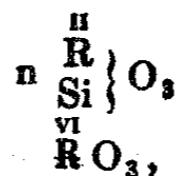
Die vereinfachten Sauerstoffverhältnisse sind hiernach:

$$\text{R} : \text{Si} = 1 : 1,94;$$

$$\text{R} : \text{R} : \text{Si} = 1 : 3,71 : 7,2;$$

$$\text{R} : \text{R}, \text{Si} = 1 : 10,91.$$

Aus diesen Zahlen erhellt sofort, dass nach Abzug der Thonerde und des früher in den Hypersthenen übersehnen Eisenoxyds der Rest fast genau der monoxydischen Bisilicatformel entspricht; die Sesquioxide sind dem Bisilicate in isomorpher Mischung beigesellt, während die Schwierigkeit für den Mineralchemiker unlösbar wäre, wenn man erstere in die Silicatformel einfügen wollte. Wir gelangen hier also wieder zu der allgemeinen Formel



worin $\text{R} = \text{Mg, Ca, Fe, Mn}$, und $\text{R} = \text{Fe, Al}$.

Der Werth von n ist bei dem von mir analysirten Hypersten von der Labrador-Küste ungefähr = 11, während er bei dem Farsunder Minerale = 6 war; ersterer hätte demnach die specielle Formel $11 \text{R} \text{SiO}_3 + \text{R} \text{O}_3$.

Damour fand eine Hypersten-Probe von der Pauls-Insel folgendermassen zusammengesetzt: 51,36 Kieselsäure, 0,37 Thonerde, 21,27 Eisenoxydul, 1,32 Manganoxydul, 21,31 Magnesia, 3,09 Kalk (Summe = 98,72). Klaproth und Muir haben für Stücke von demselben Fund-

*) Mittel aus zwei Bestimmungen, welche beziehungsweise 14,13 und 14,09 Eisenoxydul geliefert hatten.

**) Ich bemerke hier nachträglich zu dem früheren Vortrage, dass in dem Hypersten von Farsund sich eine noch deutlichere Spur Phosphorsäure zu erkennen giebt.

ort wieder wesentlich andere Zahlen, und beziehungsweise 2,25 Proc. und 4,07 Proc. Thonerde angegeben (s. Rammelsberg, Mineralchemie, S. 464). Bei Damour ist, nach Abrechnung der kleinen Thonerdemenge, das Sauerstoffverhältniss von $R : Si = 1 : 1,88$; es würde sich $1 : 2$ weit mehr nähern, wenn man eine meinen Zahlen etwa entsprechende Partie des Eisens als Oxyd annähme. Uebrigens lassen die Resultate der bisherigen Analysen dieses Hypersthenvorkommens, wenn sie auch nicht alle groses Vertrauen verdienen, keinen Zweifel übrig, dass bei diesem Minerale, selbst an einem und dem nämlichen Fundorte, die relativen Mengen der Bestandtheile innerhalb des Rahmens der allgemeinen Formel beträchtlich schwanken können.

48. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Guanidins.

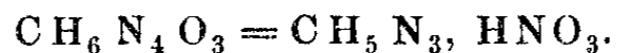
Vor einiger Zeit habe ich der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*) über die Bildung des Guanidins aus dem Aethylorthocarbonat und zumal aus dem Chlorpikrin Mittheilungen gemacht. Ich hatte damals kaum gehofft, grössere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, dass man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der grösste Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Gramm des reinen Salzes zu erhalten, was mir erlaubt hat, eine grössere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schön krystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base characteristisch sind.

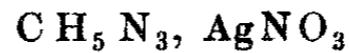
Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche salpetersaure Guanidin angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden grosblättrige Krystalle er-

*) Monatsberichte der Berliner Akademie. 1866. S. 148.

halten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel



Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von Guanidin mit salpetersaurem Silber, in ihrer Zusammensetzung



dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders characteristisch noch ist das Golddoppelsalz des Guanidins, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als ein Centimeter langen Nadeln ausschiesst, wenn man mässig concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurer Guanidin mit Goldchlorid vermischt. Ich habe dieses Salz, welches



enthält, häufig dargestellt, wenn es sich darum handelte, selbst kleine Mengen von Guanidin in einer Flüssigkeit zu erkennen. Indessen verdient bemerkt zu werden, dass auch andere der Guanidin gruppe angehörige oder nahe stehende Basen durch schönkrystallisierte Golddoppelsalze ausgezeichnet sind. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, welche indessen viel löslicher ist, als das entsprechende Guanidinsalz.

Betrachtungen*), auf die ich hier nicht mehr zurückzukommen brauche, hatten mich schon früher zu der Ansicht geführt, dass die durch die Einwirkung beziehungsweise des Chlorcyans und des Kohlenstofftetrachlorids auf das Anilin entstehenden Basen Melanilin und Carbotriphenyltriamin als phenylirte Guanidine aufzufassen seien.



Im Besitze einer grösseren Menge von Guanidin glaubte ich für obige Auffassung eine directe Bestätigung in der Phenylirung dieser Base suchen zu müssen. Ein Weg zur Einführung der Phenylgruppe in das Guanidinmolekül schien in der Verwandlung des Anilinroths in Anilinblau angedeutet. Sehon früher hatte ich gezeigt, dass das von den Herren Girard und de Laire entdeckte Anilinblau nichts anderes ist, als triphenylirtes Rosanilin; eine ganz analoge tritoluylirte Verbindung hatte ich bei der Einwirkung von Toluidin auf Rosanilin erhalten; endlich habe ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche festgestellt, dass die neben dem Anilinblau entstehenden violetten

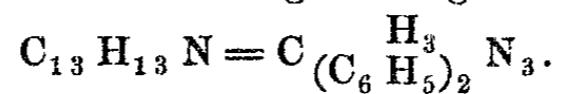
*) Vergl. loc. cit.

Farbstoffe das monophenylirte und das diphenylirte Rosanilin darstellen. Hr. Baeyer hat andererseits darauf hingewiesen, daß diese Phenylirungsmethode keineswegs ausschließlich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff durch einfache Behandlung mit Anilin ohne Schwierigkeit in diphenylirten Harnstoff verwandeln läßt.

Der Gedanke lag daher nahe, das Anilin auf das Guanidin einwirken zu lassen.

Trocknes chlorwasserstoffsäures Guanidin löst sich mit Leichtigkeit schon beim gelindesten Erwärmen in Anilin auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Läßt man, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse, welcher Wasser chlorwasserstoffsäures Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren noch Alkalien löslichen Körpers aus.

Die Analyse dieser Verbindung führte genau zu der Formel



Dies ist aber die Zusammensetzung des Melanilins, von welchem sich der neue Körper in seinem ganzen Verhalten auf das bestimmteste unterscheidet.

Es findet also hier eine unerwartete Isomerie statt.

Bei der Einwirkung des Toluidins auf das salzaure Guanidin zeigen sich vollkommen ähnliche Erscheinungen. Auch hier tritt unter Ammoniakentwicklung ein schönkristallisirter weißer, völlig indifferenter Stoff auf, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich mit derjenigen des Metoluidins identisch ist, während die Eigenschaften beider Körper vollkommen von einander abweichen.

Ich begnüge mich, diese Isomerien angedeutet zu haben, unterlasse aber, da ich die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu verfolgen gedenke, schon jetzt irgend welche Betrachtungen über die Natur dieser Isomerie anzustellen.

Angesichts der beschriebenen Ergebnisse müßten für einen Augenblick Zweifel über die Identität der durch die Einwirkung des Anilins auf den Harnstoff entstehenden diphenylirten Verbindung mit dem in anderen Reactionen sich bildenden Diphenylharnstoffe in mir aufsteigen. Vergleichende Versuche haben indessen dargethan, daß die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen diphenylirten Harnstoffe vollkommen identisch sind.

Mittheilungen.

49. Emil Meyer: Zur Blutlaugensalz-Fabrikation.

Wenngleich gegenwärtig Liebig's Theorie der Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz beim Auflösen der aus Potasche und Thierstoffen erhaltenen Schmelzen von Niemandem bestritten wird, so weiss doch jeder in dieser Fabrikation thätige Techniker, dass viele bei derselben auftretende Ungleichmässigkeiten in den häufigsten Fällen noch eines zutreffenden Erklärungsgrundes ermangeln. Die in Reinh. Hoffmann's gediegener Arbeit (Erlenmeyer's Kritische Zeitschr. f. Chemie 1859) enthaltenen wichtigen Aufschlüsse sind hauptsächlich der von ihm zuerst angewandten sorgfältigen und schnell auszuführenden Cyan-Bestimmung zu verdanken, mittelst deren er die verschiedenen Fabrikationsvorgänge untersuchte.

Die von mir angewandte Methode, deren Mittheilung vielleicht hier einen Platz finden darf*), ist in bedeutend kürzerer Zeit auch von weniger geübten Arbeitern ausführbar und hat mir den grossen nicht gering anzuschlagenden Vortheil gewährt, durch schnelle und hinlänglich genaue Analyse zahlreiche von mir angestellte Versuche beenden und folgende für den Fabrikbetrieb nicht unwichtige That-sachen feststellen zu können.

Die Bildung des Ferrocyanikaliums findet nur auf nassem Wege statt durch Umsetzung von Cyankalium mit Schwefeleisen oder kohlen-

*) Das Ferrocyanikalium wird in saurer verdünnter Lösung mit titrirter Chromsäure oxydiert, und das Ende der Reaction durch Betupfung eines Eisenchlorid-Tropfens erkannt. Alle andern oxydierbaren Stoffe, Schwefelkalium etc. werden vorher so weit als möglich entfernt. Rhodan- und Cyan-Wasserstoff bleiben bei gewissen Vorsichtsmaßregeln (niedrige Temperatur, grosse Verdünnung) von Chromsäure unverändert.

Es werden 10 Gr. der zu prüfenden Schmelze als fein gesiebtes Pulver in ca. 150 CC. Wasser (weniger Wasser ist der Umsetzung nachtheilig) unter Zusatz von frisch gefälltem kohlensauren Eisenoxydul in einer Schale aufgekocht und dann in einen 250 CC. haltenden Kochkolben gespült, in dem sie eine halbe bis eine Stunde der Erwärmung eines Sandbades überlassen bleiben. Darauf wird die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd entschwefelt, und nach dem Abkühlen in kaltem Wasser der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und gut geschüttelt. Durch Filtriren in ein trocknes Glas erhält man 230 — 240 CC. einer zur Untersuchung dienenden Lösung, von der 50 CC. genau genug 2 Gr. repräsentieren. Die mit einer Pipette herausgenommenen 50 CC. werden mit 800 CC. kaltem, vorher genügend mit Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuertem Wasser gemischt und darauf mit der auf reines Ferrocyanikalium titrirten Chromsäure-Lösung gemessen (2 Gr. Blutlaugensalz 100 CC. Chromlösung entsprechend). Die Oxydation geht sehr schnell vor sich und ist beendet, wenn der mit der Lösung betupfte Eisenchlorid-Tropfen auf Porzellan nicht mehr grün oder blau, sondern röthlich braun gefärbt wird. In alkalischer Lösung ist die Oxydation ungleichmässig, sowie auch in saurer Lösung bei grosser Concentration Rhodanwasserstoff eine Einwirkung ausübt.

saurem Eisenoxydul. Metallisches Eisen wirkt zu langsam und ungenügend, um in der Technik Bedeutung zu haben; es ist nur in der feinsten Vertheilung, wie es sich z. B. bei dem Glühen von Cyaneisen bildet, zur vollständigen Umwandlung ausreichend. Am schnellsten wirkt das beim Schmelzen gebildete Schwefeleisen, so dass Schwefel haltende Schmelzen am Leichtesten umgewandelt werden, namentlich in verdünnten Lösungen, welche die grüne Färbung der Schwefel-Eisen-Kalium-Verbindung zeigen. In concentrirten, gelb gefärbten Lösungen von über 1,2 spec. Gew. ist die Umsetzung unvollkommen. Schwache Auflösungen unter 1,05 spec. Gew. sind hingegen sehr wirksam. Die Einhaltung des letzten Punktes ist für den Fabrikanten von der größten Wichtigkeit, um eine schnelle und vollständige Umwandlung des Cyankaliums zu erzielen, welches sich in den Potasche-Mutterlaugen des Fabrikbetriebes häufig findet, auch dann, wenn metallisches Eisen und Schwefeleisen in großer Menge vorhanden gewesen sind.

Cyankalium wird am reichlichsten bei hoher Temperatur und dünnflüssiger Schmelze gebildet. Das Eintragen der Thierstoffe muss also allmälig geschehen, jedoch nicht zu langsam, um die Einwirkung des Luft-Sauerstoffs fern zu halten. Beim Flammofen führt zu starker Zug leicht eine Oxydation herbei, während zu schwacher Zug die Heizkraft der Flamme vermindert, so dass genau die Mitte einzuhalten ist. Das Schmelzen in Töpfen ist leichter zu handhaben und liefert gleichmässigere Produkte. Einen Hauptvortheil gewährt die Anwendung trockner Thierstoffe, weil dadurch die Temperatur der schmelzenden Masse nicht erniedrigt wird. Wenn gedarrte und bis zur beginnenden Zersetzung erhitzte Thierstoffe heiß in die schmelzende Potasche eingetragen werden, ist die Cyan-Bildung viel größer. Darrkammern zum vorhergehenden Erhitzen der einzutragenden Thierstoffe an den Abzügen des Schmelzofens angebracht, sind von bedeutendem Erfolge.

Schwefelsaure Salze sind für die Cyan-Bildung von großem Nachtheil. Erst nach ihrer auf Kosten der Thierstoffe geschehenen Reduktion tritt Cyan-Bildung ein. Die Schmelzen aus neuer Potasche, die ca. 20% schwefelsaures Kali enthält, sind ärmer an Cyankalium, als die mit Potasche aus den Betriebsmutterlaugen (dem sog. Blaukali) geschmolzenen, worin Schwefelkalium enthalten ist. Doch wird letzteres beim Einschmelzen theilweise zu schwefelsaurem Kali oxydiert. Die Entfernung des Schwefels aus den Laugen ist deshalb von großer Wichtigkeit, sowie die Anwendung eines gut gereinigten, hochgrädigen kohlensauren Kalis dringend zu empfehlen ist. Ein Gehalt der Potasche an Chloriden ist ohne nachtheiligen Einfluss. Der Schwefel hat jedoch noch andere Nachtheile für den Fabrikanten. Schwefelkalium zerstört in hohem Grade die eisernen Schmelzgefäße, natürlich an der

Oberfläche der Schmelze am meisten, weil dort das Eisen am heißesten ist, wenn es nicht von der Schmelze abgekühlt und abwechselnd der Wirkung des Sauerstoffs und des Schwefelkaliums ausgesetzt wird. Bei Anwendung von reinem kohlensauren Kali wird das Eisen bedeutend geschont. Beim Schmelzen in Töpfen schmilzt Schwefelkalium weit leichter, als jedes andere Kalisalz, durch die Eisenwandung. Außerdem ist Schwefelkalium das leichtflüchtigste Kalisalz, so dass dem Schwefel ein großer Antheil an den Potasche-Verlusten zuzuschreiben ist, was auch die grossen Mengen schwefelsaures Kali des Flugstaubs beweisen.

Bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze wirkt ferner das fein vertheilte Schwefelkalium als Pyrophor und verbrennt unter Funken sprühen. Diese Verbrennung zerstört gleichfalls Cyankalium. Auch schon ziemlich erkaltete Schmelzen entzünden sich zuweilen von selbst an der Luft und gerathen in's Glühen, natürlich unter Verlust von Cyankalium. Flecken von gelbbrauner Farbe zeichnen derartige Schmelzen aus. Das Zerschlagen der Schmelze darf mithin nur nach dem vollständigsten Erkalten derselben erfolgen.

Da die Fernhaltung des Schwefels also dringend geboten ist, so muss zur Ueberführung des Cyans in Ferrocyan eine andere Eisen Verbindung gewählt werden, am besten gefälltes kohlensaures Eisen oxydulhydrat. Letzteres ist vortheilhafter aus Eisenchlorür wie aus Vitriol darzustellen, um das schwierige Auswaschen der schwefelsauren Salze zu umgehen. Auch kann die Fällung mit Kalk geschehen. Kocht man mit einer genügenden Menge dieses Eisenoxyduls die verdünnten Lösungen der Schmelze, so ist man sicher, ihnen allen Schwefel zu entziehen und gleichzeitig alles Cyankalium in Ferrocyanikalium übergeführt zu haben. Letzteres krystallisiert überdies aus Lösungen, die frei von Schwefelkalium sind, viel vollständiger und reiner.

50. O. Schultzen und W. Filehne: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure.

Erhitzt man in einem offenen Gefässe Harnsäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so entweicht, wenn das Thermometer auf 110° gestiegen ist, schweflige Säure und Kohlensäure. Erhält man die Temperatur einige Stunden zwischen 110 und 130° , so kommt ein Zeitpunkt, wo eine mit einem Glasstabe heraus genommene Probe beim Eintragen in Wasser keine krystallinische Harnsäure mehr fallen lässt; man trägt dann die dick gewordene braune Masse in viel Wasser ein und filtrirt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen theils amorphen, theils krystallinischen Nieder-

schlage ab. Das Filtrat wird gekocht, bis der Geruch nach schwefriger Säure verschwunden ist, und so lange mit kohlensaurem Blei behandelt, als noch Kohlensäure entweicht. Aus dem Filtrat von schwefelsaurem Blei scheiden sich beim Eindampfen amorphe Körnchen eines gelbbraunen xanthinähnlichen Körpers aus, welche durch Filtration gesammelt werden; beim weiteren Einengen erhält man Krystalle aus schwefelsaurem und neutralem hydurilsaurem Ammoniak; auf Zusatz von HCl scheidet man daraus ein Gemenge von saurem hydurilsaurem Ammoniak und freier Hydurilsäure ab. Kocht man das Filtrat hiervon so lange mit Bleioxyhydrat, als noch Ammoniak entweicht, filtrirt und behandelt mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des überschüssigen Bleies, so erhält man beim Eindampfen fast farblose Krystalle von Glycocol. Dieselben schmecken deutlich süß, lösen Kupferoxyd in alkalischer Lösung, ohne dasselbe beim Erhitzen zu reduciren; beim Verdunsten einer wässrigen Auflösung des fraglichen Körpers mit Kupferoxyd hinterblieben die charakteristischen blauen Nadeln des Glycocolkupfers. Die Substanzen, welche sich zu Anfang aus der verdünnten schwefelsauren Lösung ausscheiden, bestehen aus Hydurilsäure, dem xanthinähnlichen Körper, etwas unveränderter Harnsäure und schwarzen huminartigen Massen.

Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann man Alles, mit Ausnahme der huminartigen Materialien, in Lösung bringen. Aus dem Abdampfrückstande derselben nimmt kaltes wässriges Ammoniak die Hydurilsäure auf. Aus dem Rückstande gelingt es, durch wiederholtes Auflösen in Kali und partielle Fällung mit HCl einen schwach gelblich gefärbten pulvriegen Körper zu erhalten, der ganz frei von Harnsäure ist und folgendes Verhalten zeigt: Beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt derselbe Wachsglanz an; in wenig Salpetersäure löst er sich unter Gasentwickelung auf, hinterlässt beim Verdunsten einen citronengelben Fleck, welcher sich mit Kali oder Natron beim Erwärmen tief orangeroth färbt. In Wasser, in Salzsäure und in Ammoniak ist derselbe wenig löslich, leicht in den fixen Alkalien, und wird daraus durch Säuren in Flocken gefällt. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1741 Grm. Substanz bei 130° getrocknet geben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,2516 CO₂ und 0,0495 H₂O.

Die Formel C₅H₄N₄O₂ verlangt 39,47% C und 2,63% H.
gefunden 39,47% C und 3,1% H.

Hydurilsäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Salzsäure einen weissen pulvriegen Niederschlag; Eisenchlorid giebt in der wässrigen Lösung eine grüne Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht. Mit Chlorbaryum und mit essigsaurem Blei erhält man weisse, pulvrige Niederschläge. Aus der Auflösung der Substanz in Kalilauge fällt Schwefelsäure ein Salz mit wechselndem Kaligehalt, welches nur

durch anhaltendes Waschen mit verdünnter Salzsäure von Kali befreit werden kann, wozu sehr viel Zeit gehört, da sich die Poren des Filters dabei verstopfen.

Mit essigsaurem Kupfer erhält man, jenachdem man heiß oder kalt fällt, ein schwarzes wasserfreies oder ein gelbrothes wasserhaltiges Salz. Das Verhalten dieses Körpers stimmt somit vollständig mit dem von Baeyer für die Hydurilsäure angegebenen Characteren überein.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$.

1. 0,2801 Grm. Substanz bei 130° getrocknet gaben $0,3887 CO_2$ und $0,0680 H_2O$

2. 0,2933 - - - - - - - - $0,4025 CO_2$ und $0,0708 H_2O$

3. 0,2858 - - mit Natronkalk verbr. - $0,4270 Pt$

4. 0,2836 - - - - - - - - $0,6205 AgCl$

5. 1,2176 - verloren bei 130° $0,0825 H_2O$

berechnet gefunden

	1	2	3	4	5
--	---	---	---	---	---

8C	96	37,79	37,8	37,4	.
----	----	-------	------	------	---

6H	6	2,36	2,65	2,5	.
----	---	------	------	-----	---

4N	56	22,04	.	21,1	21,3
----	----	-------	---	------	------

6O	96
----	----	---	---	---	---

H_2O	18	6,61	.	.	6,77
--------	----	------	---	---	------

II. Neutrales hydurilsaures Baryum, erhalten durch Fällung des neutralen hydurilsauren Ammoniaks mit Chlorbaryum $C_8H_4BaN_4O_6 + H_2O$.

1. 0,2688 Grm. gaben bei 130° getrocknet $0,1523 BaSO_4$

2. 0,2087 - - mit Natronkalk verbr. $0,2015 Pt$

berechnet gefunden

33,69 Ba	33,33 Ba
----------	----------

13,7 N	13,66 N.
--------	----------

III. Saures hydurilsaures Ammoniak, erhalten durch Fällung des neutralen Salzes mit Essigsäure $C_8H_5(NH_4)N_4O_6$.

0,2559 Grm. Substanz gaben $0,3335 CO_2$ und $0,0797 H_2O$

berechnet gefunden

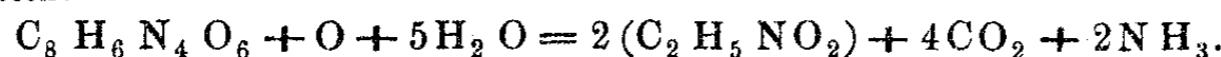
35,42 C	35,5 C
---------	--------

3,32 H	3,4 H.
--------	--------

Die direkte Entstehung der Hydurilsäure erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass die Harnsäure durch die Schwefelsäure zu Alloxan oxydiert wird; dieses geht bei der hohen Temperatur unter der reduzierenden Wirkung der schwefligen Säure in Dialursäure über, welche dann ähnlich wie beim Erhitzen mit Glycerin in hydurilsaures Ammoniak zerfällt. Die Bildung des Alloxan als Zwischenprodukt wird dadurch wahrscheinlich, dass beim Eindampfen der durch $PbCO_3$ von

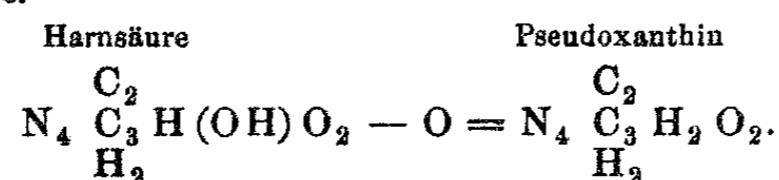
Schwefelsäure befreiten Lösung am Rande der Flüssigkeit stets eine rothe Färbung eintritt, wie wenn man eine Alloxanlösung verdunstet.

Die direkte Bildung von Glycocoll aus Harnsäure hat neuerdings Strecke beobachtet, als er Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur auf Harnsäure einwirken ließ. Eine Analogie dafür findet sich in der Entstehung von Alanin aus Caffein, durch Kochen mit Baryhydrat, die der Eine von uns beobachtete (Göttinger Zeitschrift für Chemie 1867). Die Bildung des Glycocolls aus Hydurilsäure, welche jedenfalls das Mittelglied bildet, geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:



Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenproduct Amidomalonsäure, welche dann beim Erhitzen, wie Baeyer beobachtete, unter Kohlensäureentwicklung in Glycocoll übergeht.

Der dem Xanthin ähnliche Körper unterscheidet sich dadurch von Xanthin, dass er weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure krystallinische Verbindungen giebt. Die Bildung desselben erklärt sich, wenn man annimmt, dass durch die schweflige Säure bei der hohen Temperatur die Harnsäure reducirt wird, und zwar so, dass das Tartronyl, welches in derselben mit Dicyanamid verbunden ist, zu Malonyl verwandelt wird, so dass der neue Körper als ein Malonyldicyanamid aufzufassen ist; es steht also die Harnsäure zu dem neuen Körper, den wir Pseudoxanthin nennen wollen, in demselben Verhältniss, wie die Tartronsäure zur Malonsäure; dieser Körper ist demnach die wahre harnige Säure.



Für die nächste Sitzung (13. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. Remelé: Ueber die Ursachen der Färbung verschiedener Ziegelsorten.
- 2) Podkopiew: Kreatinin und Sarkosin in Verbindung mit Goldchlorid.

Sitzung vom 13. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Die letzte Nummer der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

Al. Beyer, Leipzig.
A d. Lieben, Professor, Turin.
Fr. Pfankuch, Assist. am Laborat. des Prof. Kolbe,
Leipzig.
C. Schepky, techn. Chemiker, Breslau.

Den Austausch ihrer periodisch erscheinenden Drucksachen gegen die „Berichte“ der Gesellschaft haben zugesagt:

Die Königl. sächsische Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig.

Hr. Prof. Roscoe in Manchester (proceedings of the philosophical society of Manchester).

Vorträge.

51. Ad. Remelé: Ueber die Ursachen der Färbung verschiedener Ziegelsorten.

(Erste Mittheilung.)

Es sind über die Verbindungsformen, welchen bestimmte Sorten gebrannter Ziegelsteine ihre Färbung verdanken, vielfach irrige Ansichten bei den betreffenden Industriellen von Alters her verbreitet. So ist namentlich immer geglaubt worden, daß die weissen oder gelblichen Mauerziegel nur unter dem Einfluß reducirender Vorgänge entstehen könnten, welche das Eisenoxyd in Oxydul überführen, obschon doch letzteres mit anderen Basen zusammen gefärbte kieselsaure Verbindungen in weit gröfserer Zahl und mit intensiveren Nüancen liefert, als das Eisenoxyd*); man vermutete, daß die aus schwefelhaltigen

*) Würde das Metalloxyd bei der Desoxydation im unverbundenen Zustande verbleiben können, so müßte eine mehr oder weniger schwarze Masse erhalten werden.

Brennstoffen entwickelte schweflige Säure ein wesentliches Agens bei jener vermeintlichen Desoxydation sei, obgleich bei den hohen Hitzegraden der Ziegelbrennöfen die schweflige Säure niemals reducirend zu wirken vermag, sondern umgekehrt die Schwefelsäure, die etwa in den Thonen vorhanden ist, Eisenoxydul zu Sesquioxid oxydiren oder selbst, bei ihrer Trennung von den Basen, durch den blofsen Einfluss der Hitze in Sauerstoff und schweflige Säure zerfallen könnte. Andererseits behaupten manche Ziegelfabrikanten, dass der Uebergang der weissen Steine in grüne Klinker mit einer von Eisenoxydul bewirkten Sauerstoffaufnahme und daher einer Vermehrung des absoluten Gewichtes verbunden sei. Hier wie dort hat man das thatsächliche Verhältniss auf den Kopf gestellt, indem nach meinen Bestimmungen die weissen Steine bloß Eisenoxyd, die grünen Klinker dagegen eine bedeutende Menge Eisenoxydul einschliessen; letztere müssen also ein kleineres absolutes Gewicht besitzen, als in dem Momente, wo sie das Stadium der weissen Steine erreicht hatten, und nur ihr Volumgewicht in ganzen Stücken ist gröfser geworden, da in Folge der beginnenden Schmelzung die meisten Poren ausgefüllt sind.

Vor einiger Zeit untersuchte ich mit Rücksicht auf die vorstehend angeregten Fragen mehrere Ziegelsteine, und habe kürzlich diesen Gegenstand weiter verfolgt. Es kam dabei hauptsächlich auf die Ermittlung der Menge und des Oxydationsgrades des Eisens an, da dieses Metall fast allein die Färbungen wesentlich bedingt und ihr Vorhandensein überhaupt an die Existenz desselben geknüpft ist; der Bestimmung etwa anwesenden Eisenoxyduls musste somit die meiste Aufmerksamkeit zugewandt werden. Diese Bestimmung stiefs in sofern auf Schwierigkeiten, als etwas scharf gebrannte Ziegel die widerstandsfähigsten unter allen zusammengesetzten kieseligen Substanzen sind: im zugeschmolzenen Rohre, nach A. Mitscherlich's Methode, wird durch Schwefelsäure auch bei 8—10 stündigem Erhitzen auf 350° C. nicht einmal die Farbe des feinen Ziegelpulvers merklich verändert. Dagegen lässt sich durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine völlige Zersetzung herbeiführen, und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit sodann das Eisenoxydul durch übermangansaures Kali bestimmen; durch zahlreiche Controlversuche habe ich mich überzeugt, dass reine (arsenfreie) Flüssäure in verdünnten Lösungen auf die Einwirkung der titrirten Probeflüssigkeit keinen störenden Einfluss ausübt.*)

Zur Untersuchung kamen zunächst zwei Ziegelsorten aus dem Ziegelwerke des Hrn. Oppenheim bei Rüdersdorf (aus Diluvial-

*) Auch J. Cooke (vgl. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 102, S. 456) hat neuerdings constatirt, dass Eisenoxydul in schwefelsauren Lösungen bei Gegenwart von Flüssäure sich durch übermangansaures Kali genau ermitteln lässt.

thon des Stienitz-Sees mit Sandzusatz erzeugt), und zwei andere aus der Anlage des Hrn. Dr. Kunheim zu Freienwalde a. d. O. (aus Septarienthon und beigemischtem Sand bereitet). Die äusseren Merkmale der Steine und die Gesamtmengen des Eisens als Oxyd sind im Folgenden zusammengestellt:

Rüdersdorfer Steine.

No. 1. Mattroth, mit etwas entschiedener rothem Kern; nur mässig hart; bei starker Rothgluth erbrannt; 3,78 Proc. Fe_2O_3 .

No. 2. Gelblich weiß, mit schwach röthlichem Kern; klinkerartig, härter und fester als No. 1; bei einer namhaft höheren, der Weissgluth sich nähernden Temperatur erzeugt; 4,26 Proc. Fe_2O_3 .

Freienwalder Steine.

No. 3. Lebhaft roth; mässig hart und fest; bei starker Rothgluth dargestellt; 3,79 Proc. Fe_2O_3 .

No. 4. Dunkler roth, compacter und von grösserer Härte als No. 3; bei einer der Weissgluth naheliegenden Hitze erhalten; 4,28 Proc. Fe_2O_3 .

Bei sämmtlichen Steinen, auch dem weissen, ergab sich eine so schwache Reaction auf Eisenoxyd, dass daraus mit Sicherheit nicht einmal auf Spuren dieses Körpers geschlossen werden konnte.

Es folgt aus diesen Daten:

1) dass eine verhältnismässig kleine Quantität Eisenoxyd genügt, um Ziegel stark roth zu färben;

2) dass bei vollkommen gleichem Eisenoxydgehalt gewisse Steinsorten bis in die Nähe der Weissgluth roth bleiben, während andere sich weiß brennen und dennoch eisenoxydulfrei sich erhalten.

Der letztere Unterschied hat seinen Grund lediglich in einem verschiedenen Kalkgehalt der Rohmaterialien: nach den im Laboratorium der hiesigen Bergakademie unter Hrn. Finkener's Leitung von Hrn. Hey ausgeführten Analysen enthält der Thon vom Stienitz-See 8,69 Proc., der von Freienwalde dagegen nur 2,47 Proc. Kalk, während die in beiden Fällen gefundenen kleineren Mengen Magnesia und Alkalien einander ziemlich gleich sind. Die Kalkerde wirkt in den an dieser Base reicherden Ziegelmassen bei sehr starker Hitze aufschliessend auf das Eisenoxyd, so dass letzteres in ein mehrbasisches weisses Silicat eingeht. Eine Bildung von Eisenoxyd-Kalk kann schon wegen des grossen Kieselsäureüberschusses nicht angenommen werden; zudem sind die reinen Verbindungen dieser Art rothbraun. Was die Magnesia anbelangt, deren Menge übrigens gewöhnlich gering ist, so scheint sie hier eine mehr passive Rolle zu spielen. Nach den Erfahrungen vieler Ziegelbrenner werden weisse Steine in dem Falle leichter gewonnen, wo zufällig der Rauch sich angesetzt hat oder hineingeschlagen ist; dies

röhrt her von einer größeren örtlichen Temperatursteigerung, die durch eine innigere Berührung mit Brennstoff veranlaßt wird.

Geht ein kalkarmer Stein aus dem Stadium des Hellrothen in das des Dunkelrothen über, so findet nur eine Änderung im physikalischen Zustande des freien Eisenoxyds statt, welches die färbende Substanz in allen rothen Ziegeln ist.

Die nächste Mittheilung wird über die grünen und schwärzlichen Klinker handeln.

52. C. Rammelsberg: Ueber Vanadinverbindungen.

Es war eine seltsame Fügung der Umstände, daß Heinr. Rose, welcher zuerst die Existenz sauerstoffhaltiger flüchtiger Chlorverbindungen, den Metallsäuren proportional zusammengesetzt, an den rothen flüssigen Chromverbindung nachwies, bei seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Glieder der Tantalgruppe, das Oxychlorid des Niobs für ein reines Chlorid (Unterniobchlorid) hielt, ein Irrthum, der erst nach seinem Tode von Marignac aufgedeckt worden ist. Jetzt kommt ein ganz ähnlicher Irrthum, der zu einer falschen Deutung der That-sachen Anlaß gegeben hat, beim Vanadin zum Vorschein.

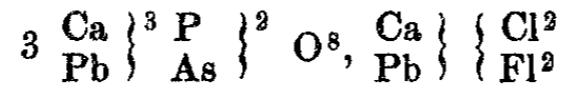
Wenig Chemiker haben Gelegenheit gehabt, sich mit den Verbindungen dieses seltenen Elements zu beschäftigen, und Berzelius hatte seine klassische Arbeit, die fast alles enthält, was wir bisher vom Vanadin wußten, mit unglaublich geringen Mengen Material ausgeführt.

Aus seinen Versuchen hatte Berzelius den Schluss gezogen, daß das Vanadin drei Oxydationsstufen hat, ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure, und daß sich die Sauerstoffmengen in denselben = 1 : 2 : 3 verhalten. Diese Behauptung gründete sich auf zwei genau beobachtete Thatsachen: 1) daß Vanadinsäure in Wasserstoffgas zu Suboxyd reducirt wird und dabei 17,3 Proc. Sauerstoff verliert; 2) daß dieses Suboxyd beim Erhitzen in Chlor ein gelbes flüchtiges Chlorid bildet, und daß dabei $\frac{1}{2}$ derjenigen Menge Vanadinsäure zurückbleibt, welche zur Bildung des Suboxyds erforderlich gewesen war. Indem Berzelius voraussetzte, das flüchtige Chlorid entspreche der Säure, schloß er, das Suboxyd enthalte $\frac{1}{2}$ des Sauerstoffs der Säure. Demnach wurde die Vanadinsäure = VO_3 bezeichnet, und das Atomgewicht des Vanadins den Versuchen gemäß = 68,6 festgesetzt.

Die Analogie in dem chemischen Verhalten des Vanadins mit Chrom, Molybdän und Wolfram diente diesen Schlüssen zur Bestätigung, denn die Säureanhydride aller dieser Elemente werden als RO_3 angesehen.

Vor 12 Jahren hatte ich Gelegenheit, das krystallisierte Vanadinbleierz von Windischkappel in Kärnthen zu untersuchen. Ich zeigte,

dass seine Krystallform mit der des Pyromorphits und Mimetesits, also auch des Apatits sehr genau übereinstimmt, dass es isomorph ist mit diesen Phosphaten und Arseniaten von Blei oder Calcium, welche 1 Mol. Chlorid oder Fluorid außerdem enthalten, und durch



bezeichnet werden.

Seine Zusammensetzung ergab sich in der That als analog, da aber die Anhydride der Phosphorsäure und Arsensäure 5 Atome Sauerstoff enthalten, so müsste, Vanadinsäure = VO^3 genommen, die Formel

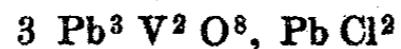


angenommen werden. Ein Gehalt der Krystalle an Phosphorsäure (0,5 Proc.) bestätigte die Isomorphie der Vanadate mit den Phosphaten und Arseniaten und veranlaßte mich zu dem Ausspruch, entweder sei dies ein Fall von Isomorphie bei ungleicher Constitution, oder aber die Vanadinsäure enthalte gleichfalls 5 At. Sauerstoff, was indessen bei den von Berzelius gefundenen Sauerstoffmultiplen nicht annehmbar sei.

Die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten von Schafarik, Czudnowiz und Hauer haben die Annahme Berzelius's von der Natur der Vanadinsäure zur Grundlage.

Vor Kurzem jedoch hat Roscoe in einer vortrefflichen Abhandlung*) dargethan, dass die Anzahl und die Zusammensetzung der Oxyde des Vanadins andere sind, als Berzelius angenommen hatte. Roscoe hat nämlich gefunden, dass das flüchtige Vanadinchlorid ein Oxychlorid ist, welches dem Phosphoroxychlorid entspricht. Was also in VCl^3 bei Berzelius 1 At. V war, ist in der That ein Monoxyd VO , ein Radikal, welches mit Chlor das flüchtige Chlorid VOCl^3 bildet.

Hieraus folgt nun weiter, dass die Vanadinsäure, gleich der Phosphor- und Arsensäure, aus 2 Atom. Metall und 5 Atom. Sauerstoff bestehen müsse, so dass also die Formel des Vanadibleierzes



und seine Isomorphie mit den Phosphaten und Arseniaten erklärt ist. Das Atg. des Vanadins fand Roscoe = 56,14, und überzeugte sich dabei von der Genauigkeit der Berzelius'schen Zahlenresultate.

Eine Auflösung von Vanadinsäure wird durch reducirende Substanzen grün oder blau, indem niedere Oxydationsstufen entstehen. Roscoe hat sich zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung der volumetrischen Bestimmung mittelst überlangansäuren Kalis bedient, welche früher schon von Czudnowiz für denselben Zweck, und von mir für die Oxyde des Molybdäns mit Vortheil benutzt worden ist.

*) Phil. Transact. 1868.

Mittelst dieser Methode fand er, dass die Vanadinsäure durch Oxalsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc. $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs verliert, die blaue Auflösung mithin VO^2 oder V^2O^4 enthält, d. h. das blaue Vanadinoxyd, dessen Salze Berzelius beschrieben hat. Ich muss aber darauf aufmerksam machen, dass Roscoe's Resultat im Widerspruch mit dem von Czudnowiz steht, wonach das Oxyd der durch H^2S erhaltenen blauen Auflösung V^2O^3 sein würde.

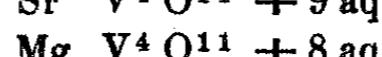
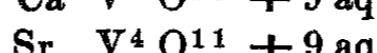
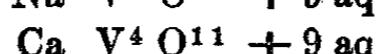
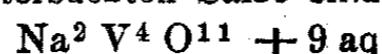
Durch Reduktion einer Auflösung von V^2O^5 mittelst Magnesium sollen $\frac{1}{2}$ des Sauerstoffs der Säure entzogen werden. Das Oxyd der grünen Auflösung wäre demnach V^2O^3 , d. h. dasselbe, welches durch Reduktion der Säure in Wasserstoff (Berzelius's Suboxyd) entsteht.

Endlich behauptet Roscoe, dass die Vanadinsäure in saurer Auflösung durch Zink oder Natriumamalgam unter Verlust von $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs zu VO oder V^2O^2 reducirt werde. Er beschreibt die Auflösung dieses von ihm auch auf trocknem Wege dargestellten Monoxyds als eine blaue, sehr stark oxydiren wirkende Flüssigkeit, welche Indigo bleicht. Aber auch hier ist daran zu erinnern, dass Czudnowiz mittelst Zink keine blaue, sondern eine grüne Flüssigkeit erhielt, und dass die Reduktion dabei kaum über das Bioxyd hinausgegangen war. Man sieht also, dass diese Versuche einer Wiederholung bedürfen.

Eine wirkliche Vanadinsäure ist nicht bekannt, und die Angabe Hauer's, die durch Salpetersäure gefällte Säure gebe beim Erhitzen 16,8 Proc. Wasser, steht mit den Anführungen Berzelius's in gera- dem Gegensatz.

Die natürlichen Vanadate: Dechenit oder Eusynchit, Aräoxen und Vanadinit, sind oder enthalten $\overset{\text{II}}{\text{R}^3}\text{V}^2\text{O}^8$; ebenso treibt das Anhydrid aus den Alkalicarbonaten beim Glühen 3CO^2 aus und bildet $\overset{\text{I}}{\text{R}^3}\text{V}^2\text{O}^4$. Doch möchte ich diese den Phosphateh entsprechenden Salze nicht für normale, sondern für basische halten, da eine solche Bezeichnung eher den von Berzelius untersuchten Salzen von Ammonium und Baryum, $\text{Am V}^2\text{O}^3$ und $\text{Ba V}^2\text{O}^6$, zukommt, welche den Metaphosphaten analog sind. Da sie wasserfrei sind, so entsprechen sie nicht den gewöhnlichen sauren Phosphaten und Arseniaten.

Die von Hauer untersuchten Salze sind saure, z. B.



oder $\text{Am V}^3\text{O}^8 + 3 \text{aq}$

Ausgehend von $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{V}^2\text{O}^3$ als normalen, kann man diese als Bi- und Trivanadate bezeichnen. Auch Zwischenverbindungen scheinen (bei Am und Ba) vorzukommen. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um zu wissen, ob diese Salze ausschliesslich Krystallwasser enthalten.

Ich füge diesen Salzen hier ein neues, sehr merkwürdiges Ammoniak-salz hinzu, welches aus der Vanadinsäure eines käuflichen, unreinen, vanadinsauren Natrons erhalten war. Die durch Essigsäure dunkelroth gefärbte Flüssigkeit gab bei freiwilligem Verdunsten sehr schöne braunschwarze Krystalle, welche, den Messungen zufolge, dem regulären System angehören und Combinationen von Oktaeder und Würfel sind. Sie lösen sich in Wasser mit dunkelrother Farbe auf, geben beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und hinterlassen einen geschmolzenen braunrothen Rückstand.

Ich habe das Salz lange für ein saures vanadinsaures Ammoniak gehalten, doch zeigte es bei der Analyse gewisse schwer erklärbliche Eigenthümlichkeiten.

Durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wurde das Ammoniak ausgetrieben, und in Form von Ammonium-Platinchlorid bestimmt. Es entsprach 5,74—5,77 Proc. Am^2O .

Die beim Erhitzen des Salzes bleibende Vanadinsäure löst sich in Schwefelsäure, auch bei Zusatz von Oxalsäure, nur theilweise auf; es bleibt ein graugrüner Rückstand.

Fällt man das Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, und glüht den gelbrothen Niederschlag, so bleibt eine dunkle Vanadinsäure, welche bei der Reduktion in Wasserstoff niemals die richtige Menge (82,5 Proc.) von V^2O^3 liefert.

Fällt man die Säure mit Barytwasser, schmilzt den vanadinsauren Baryt mit kohlensaurem Alkali und zieht mit Wasser aus, so bleibt ein ziemlich reiner kohlensaurer Baryt zurück. Die farblose alkalische Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure gelb, und es bildet sich ein gelblichweisser Niederschlag, der durch sein Verhalten als Wolframsäure zu erkennen ist.

Das Salz ist also ein Doppelsalz, vanadinsaures und wolframsaures Ammoniak. Die Resultate der Analysen, hinsichtlich der Trennung beider Säuren allerdings nicht ganz genau, sind:

Vanadinsäure	59,75	60,18
Wolframsäure	23,41	
Ammoniumoxyd	5,76	
Wasser	11,08	
100.		

Diese Zahlen führen auf

$$\text{Am}^2\text{O}, 3\text{V}^2\text{O}^5, \text{WO}^3, 6\text{H}^2\text{O} = \frac{\text{Am}^2}{\text{V}^6} \left\{ \frac{\text{O}^{19}}{\text{W}} + 6 \text{aq} \right\}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Am}^2\text{O} & = & 52 = 58,26 \\ 3\text{V}^2\text{O}^5 & = & 547 \quad 24,70 \\ \text{WO}^3 & = & 232 \quad 5,54 \\ 6 \text{aq} & = & 108 \quad 11,50 \\ \hline & & 939 \quad 100. \end{array}$$

Es ist kein Grund vorhanden, das Salz als
 $2 \text{Am}^2\text{O}, 6 \text{V}^2\text{O}^5, \text{W}^2\text{O}^5, 12 \text{H}_2\text{O}$

zu betrachten.

Handelt es sich hier um eine isomorphe Mischung? Nach A. Nordenskiöld wäre allerdings V^2O^5 isomorph mit MoO_3 und WO_3 .

Das Zusammenvorkommen von Vanadin und Wolfram in der Natur ist bisher noch nicht beobachtet, wohl aber enthält das Gelbleierz (molybdänsaures Blei) öfter etwas Vanadin.

Das beschriebene Ammoniaksalz erinnert an die phosphormolybdänsauren Salze, gleichwie an die gelbe, von Berzelius beschriebene Verbindung von Phosphorsäure, Vanadinsäure und Kieselsäure, so wie an das gelbe und rohe oktaedrische Natronsalz aus den Läugen von kaustischer Soda, auf dessen Vanadingehalt ich schon früher aufmerksam gemacht habe*).

53. Alph. Oppenheim und G. Vogt: Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins.

Der folgende Versuch schliesst sich an die Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Chlorüre an, welche den Einen von uns fortdauernd beschäftigt**), und von der das folgende Resultat hier vorausgeschickt werden möge.

Von den einfach gechlorten Kohlenwasserstoffen sind bisher nur diejenigen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure gefunden worden, welche zum Terpentinöl in näherer Beziehung stehen (wie Chlorterpinyl $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Chlormenthyl $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ u. a.). Die übrigen, soweit sie bisher untersucht sind, bilden conjugirte Säuren in einer der folgenden drei Weisen:

- 1) Entweder sie lagern sich direkt an Schwefelsäure an wie das Chlorallyl;
- 2) oder sie erzeugen mit Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure und chlorfreie Säuren, indem der Rest HSO_4 an die Stelle des Chlors tritt. So verhalten sich das Chloramyl, das gechlorten Propylen und, wie es scheint, allgemein alle Kohlenwasserstoffmonochlorüre mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, d. h. der fetten Reihe;
- 3) oder sie verbinden sich unter Wasseraustritt zu gechlorten Säuren, welche sich nicht mehr von der Schwefelsäure, sondern von der schwefligen Säure ableiten. Dieses schon länger (1857 durch Hutchings) bekannte Verhalten zeigen die Chlorüre der

*) Monatsb. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1864. 680.

**) Berichte der Berliner Akademie 1867 pg. 465 ff.

aromatischen Reihe, welche das Chlor in der Hauptkette enthalten, d. h. das Chlorphenyl und seine Homologen.

Der Schwefelsäurerest in den Säuren der ersten und zweiten Art wird bei der Destillation mit Wasser unter Rückbildung von Schwefelsäure durch Hydroxyl vertreten. So bildet sich aus der Verbindung des Chlorallyls (der gechlorten Propylschwefelsäure) die Hydroxylverbindung des gechlorten Propyls, das ist Propylchlorhydrin C_3H_6ClHO , aus Amylschwefelsäure, Amylalcohol, aus dem Einwirkungsproduct des Chlorpropylens, Aceton. Für die Säuren der dritten Art ist eine solche Vertretung noch nicht gelungen und es schien uns wünschenswerth zu sein, diese Lücke zu ergänzen.

Wasser ist auf diese Säuren ohne Einwirkung. Dagegen führt das von Dusart, Wurtz und Kekulé auf Sulphosäuren angewandte Mittel, Schmelzen mit Kali, zum gewollten Zweck. Es fragte sich nun, ob in der Monochlorbenzolsulphosäure $C_6H_4ClHSO_3$ nur der Säurerest vertreten werden kann, um ein gechlortes Phenol C_6H_4ClHO zu bilden, oder ob gleichzeitig das Chlor mit entfernt wird, um eine der drei Bihydroxylverbindungen des Benzols zu liefern.

Wir bereiteten Monochlorbenzol durch Einwirkung von Chlor und Jod auf Benzol, und erhielten daraus durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Fällen mit Bariumcarbonat das Bariumsalz der gewünschten Säure, das dann in Kaliumsalz übergeführt wurde. Das letztere wurde unter Umrühren mit Kali in verschiedenen Verhältnissen geschmolzen. Hierbei theilt sich der Masse eine schön kirschothe Färbung mit. Wenn bei Anwendung von wenig Kali die Operation in diesem Zeitpunkt unterbrochen wird, so erhält man bei der Behandlung der Schmelze, mit Salzsäure und Aether in letzterem gelöst ein chlorhaltiges Product. Dieses konnte nicht rein erhalten werden. Höchst wahrscheinlich war dasselbe Monochlorphenol, mit dem es, wie gezeigt, die Eigenschaft theilt, sich an der Luft roth zu färben, und mit dem auch sein Verhalten gegen Kali übereinstimmt.

Setzt man nämlich das Schmelzen mit mehr Kali weiter fort, oder schmilzt man von vornherein unter Anwendung von grösseren Mengen Kali, so verschwindet die rothe Färbung wieder, und man erhält aus der Lösung der Schmelze mit Salzsäure und Aether eine chlorfreie Lösung, die beim langsamem Verdunsten säulenförmige oder plattenförmige farblose Crystalle liefert.

Durch Waschen mit Benzol, Abpressen, Destilliren und Umkristallisiren rein erhalten, geben sie bei der Analyse Zahlen, die mit einer Bihydroxylverbindung des Benzols $C_6H_6O_2$ übereinstimmen.

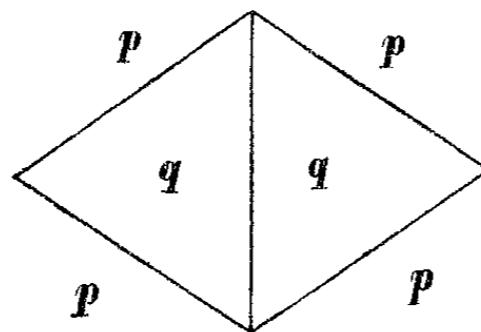
Sie sind von süßem Geschmack, in Wasser, Alcohol und Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt 104° ist um 3° höher als der von Hlawietz und Barth angegebene Schmelzpunkt des Resorcins. Ihr Siedepunkt 270 bis 275° stimmt mit dem des Resorcins überein, wäh-

rend Hydrochinon nicht unzersetzt, Brenzcatechin bei 245° siedet. Endlich läfst die violette Färbung, welche ihre Lösung mit Eisenchlorid giebt, keinen Zweifel über die Identität unseres Körpers.

Um ihn in möglichst großen Mengen zu erhalten, ist es rathsam, das sulphosaure Salz mit dem doppelten Gewicht Kali zu schmelzen, ohne dabei das völlige Verschwinden der rothen Färbung abzuwarten. Zuweilen bleibt die erhaltene Lösung des Resorcins lange syrupartig, ohne zu crystallisiren. Die endlich erhaltenen Krystalle waren in einem solchen Fall um so gröfser ($1\frac{1}{2}$ mm) und Herr Professor Ram-

melsberg hatte die Güte dieselbe zu messen: „Dieselben sind rhombische Prismen P mit einer auf die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung q . Ihr mangelhafter Glanz gestattete nur die folgende Annäherung:

$p : p$ (Prismenflächen)	118—119°
$q : q$ (Doma) . . .	83—84°
$p : q$	112—113°



„Kante $\frac{p}{q}$ ist anscheinend rechtwinklig gegen $\frac{q}{q}$, das System „wahrscheinlich zweigliedrig“ (nach Hlasiwetz und Barth eingliedrig).

Bisher ist das Resorcin synthetisch nur von Körner aus Parajodphenol erhalten worden. Seine neue Bildungsweise führt dazu, die relative Stellung von Chlor und HSO_3 in der Monochlorbenzolsulphosäure entsprechend, also die letztere als Paraverbindung anzunehmen. Außerdem lässt diese Darstellung zu folgender Reflexion ein. Chlorphenyl erleidet keine Einwirkung durch schmelzendes Kali, sobald aber Hydroxyl oder der Schwefigsäurerest eintritt, lässt sich durch schmelzendes Kali Hydroxyl leicht für Chlor und in dem letzteren Falle zugleich für HSO_3 substituiren. Diese Facta stehen aber nicht allein da. In ganz ähnlicher Weise kann das Chlor des gechlorten Propylens durch Hydroxyl oder Säurereste nicht vertreten werden. Sobald aber Jodwasserstoffsäure hinzutritt, werden sowohl Chlor wie Jod in der Verbindung leicht substituiert. Hier liegt also eine allgemeine Erscheinung vor, die klar in ein Gesetz zu fassen noch weitere Erfahrungen nötig sein werden.

Die Homologen der Monochlorbenzolsulfosäure werden höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise Homologen des Resorcins liefern.

Von gröfserem Interesse dürfte die Einwirkung der Schwefelsäure auf solche aromatische Chlorüre sein, die das Chlor in einer Seitenkette enthalten, und auf diese werden wir zunächst unsere Aufmerksamkeit richten.

Die vorliegenden Versuche sind in den Laboratorien von Hrn. Wurtz in Paris und von Hrn. Baeyer in Berlin ausgeführt worden.

54. A. Eller: Ueber Naphtol.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

Zur Darstellung des Naphtols $C_{10}H_7 \cdot OH$ sind bis jetzt zwei Wege angegeben worden; bei dem einen von Grieß angegebenen wird dasselbe als Zersetzungsp product des Diazonaphtalins, das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Naphtylamin entstanden ist, erhalten. Diese Art der Darstellung ergab, trotzdem ich das Verfahren in verschiedener Weise modifizierte, eine sehr geringe Ausbeute an Naphtol, dagegen eine bedeutende Menge eines grünen, metallisch glänzenden Körpers, den auch Grieß als Nebenproduct erhielt, und der wahrscheinlich Diazoamidonaphtalin ist. Aus diesem Grunde wendete ich mich zu dem andern Wege und suchte nach den Angaben von Dusart und Würtz*) das Naphtol durch Einwirkung von Kalihydrat auf die Kalisalze der Sulfosäuren des Naphtalins zu erhalten. Die Reaction kann entweder im Oelbade bei $150-200^\circ$ vorgenommen werden, oder einfacher in der Silberschaale, inoem man die gepulverten Salze in schmelzendes Kalihydrat einträgt. Statt der von Dusart angewendeten Kalisalze wurden ohne Nachtheil die direct durch Neutralisation der Sulfosäuren erhaltenen Bleisalze angewendet, die Reinigung des zuerst erhaltenen Productes geschieht vortheilhaft durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen und nachheriges Umkristallisiren aus heißem Wasser.

Schon früher wurde von Faraday angegeben und in der letzten Zeit durch Merz**) ausführlich dargelegt, dass zwei isomere Msonsulfonaphtalinsäuren existieren, wenigstens Verschiedenheiten in den Löslichkeitsverhältnissen der Salze hervortreten. In der Erwartung, dass sich aus diesen isomeren Säuren auch verschiedene isomere Naphtole bilden würden, wurden die Säuren nach den Merz'schen Vorschriften getrennt und in oben angegebener Weise behandelt. Die beiden Naphtole zeigten sich indessen in Bezug auf äusseres Ansehen, Geruch und Schmelzpunkt als identisch, nicht nur unter einander, sondern auch mit dem von Grieß erhaltenen Körper.

Das Naphtol ist ein fester in weissen glänzenden Nadeln krystallisirender Körper von starkem, an das Phenol erinnernden, Geruche. Es schmilzt bei 92° (91° Grieß), ist leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol und heißem Wasser, aus welchem es beim Erkalten in schönen Nadeln ausfällt. Wenn nun demnach die Existenz isomerer Naphtole mindestens zweifelhaft scheint, so sind um so mehr verschiedene Körper der Formel $C_{10}H_6(OH)_2$ zu erwarten.

Bihydroxyl-Derivate des Naphtalins können, wie einige Versuche

*) Compt. rend. T. 64, pag. 749.

**) Zeitschr. f. Chemie. N. F. IV, 893.

gezeigt haben, sowohl durch Behandlung des gebromten Naphtols mit Kali, wie durch Zersetzung der disulfonaphtalinsauren Salze erhalten werden; doch ist die Untersuchung dieser Körper und ihrer Oxydationsproducte noch nicht so weit gediehen, um bestimmte Resultate angeben zu können.

Durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol entsteht sogleich eine lebhaft hellrothe Farbe, und bei längerem Erhitzen auf 150° bildet sich, analog den Umwandlungen des Phenols, ein rothbrauner Lack, der mit Ammoniak einen grünen, mit alkoholischer Kalilauge einen blauen, jedoch nicht beständigen Farbstoff liefert. Mit der Untersuchung dieser Körper bin ich noch beschäftigt und hoffe die erhaltenen Resultate später mittheilen zu können.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus, Juli 1868.

55. S. Arndt: Ueber Carvol
wird in der nächsten Nummer erscheinen.

Mittheilungen.

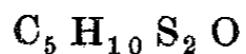
56. R. Schmitt und L. Glutz: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanäthyl.

Bei dem Vermischen von 2 Vol. concentrirter käuflicher Schwefelsäure mit 1 Vol. Rhodanäthyl tritt nach einiger Zeit unter starker Erhitzung eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure ein. Diese Reaction wird sehr heftig, sobald man gröfsere Mengen Rhodanäthyl auf einmal der Einwirkung der Schwefelsäure aussetzt; die Entwicklung der Kohlensäure verläuft dann explosionsartig und die Masse erhitzt sich so stark, dass sich grosse Mengen von Rhodanäthyl verflüchtigen. Um diesen Verlust zu vermeiden, haben wir die Operation immer in einem gröfseren Kolben vorgenommen und nie mehr als 10 Gramm Rhodanäthyl zu einer Reaction verwandt. Die Erwärmung ist dann mässig und die Entbindung der Kohlensäure geht ruhig vor sich. Um sicher zu sein, dass die Reaction beendet wurde, haben wir den Kolben, sobald die Entwicklung der Kohlensäure nachliess, im Wasserbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach schwefriger Säure auftrat. Wir erhielten dann eine zähe etwas braun gefärbte Flüssigkeit, die sich bei dem Vermischen mit 8—10 Volumen Wasser milchig trübt.

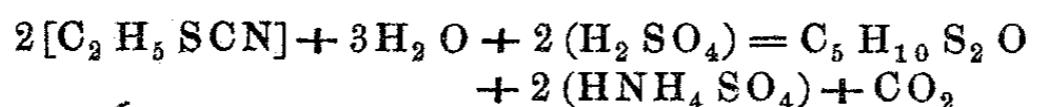
Da wir glaubten, daß die Schwefelsäure auf die Rhodanüre in ähnlicher Weise wirken würde, wie sie nach den Untersuchungen von Hofmann und Buckton auf die Nitrile wirkt, so kochten wir die wässerige Lösung mit einem Ueberschus von kohlensaurem Baryt, fanden aber, nachdem wir vom schwefelsauren und kohlensauren Baryt abfiltrirt hatten, im Filtrat kein lösliches Barytsalz. Bei dem Kochen bemerkten wir, daß mit den Wasserdämpfen sich ein eigenthümlich knoblauchartig von Rhodanäthyl durchaus verschieden riechender Stoff verflüchtigt. Dieses veranlaßte uns, die wässrig milchige Flüssigkeit über freiem Feuer zu destilliren. In dem vorgelegten Kühler und Recipienten condensirte sich gleichzeitig mit Wasser ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel, welches sich leicht vermittelst Scheide-trichter vom Wasser trennen und über Chlorcalcium trocknen lässt. Die so rein erhaltene beinahe wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit hat einen specifisch knoblauchartigen Geruch; sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure; von letzterer wird sie beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Sie siedet unverändert zwischen 196—197° C. und hat bei 23° C. ein specifisches Gewicht von 1,084.

Die Analysen ergaben, daß die Verbindung aus 39,42 % Kohlenstoff, 6,79 % Wasserstoff, 42,38 % Schwefel und 11 % Sauerstoff besteht, und frei von Stickstoff ist. Allen Stickstoff bis auf ungefähr 1 % fanden wir, nachdem die Destillation so lange fortgesetzt war als noch Oeltröpfchen übergingen, im nicht flüchtigen Rückstand als Amoniumsulfat. Dieser Verlust von 1 % erklärt sich aber daraus, daß sich während der Reaction immer kleine Mengen des Rhodanürs unzersetzt verflüchtigen.

Aus den Zahlen der Analysen berechnet sich die Formel:



und der Proceß läßt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



Der Siedepunkt und das specifische Gewicht, sowie die Zusammensetzung des Oels stimmen genau mit dem von Zeise entdeckten und von Debus genauer untersuchten Xantogensauren Aethyl überein und wir glaubten in der That durch diese interessante Reaction diesen Aether erhalten zu haben. Bei dem genauern Studium unserer Verbindung fanden wir aber, daß wir eine mit jenem Aether isomere Verbindung unter den Händen hatten. Die Verschiedenheit unserer Substanz von dem Xantogensauren Aethyl wurde durch folgende Reactionen festgestellt.

Xantogensaures Aethyl zerlegt sich mit alkoholischer Kalilauge

nach Debus in äthylmonosulfocarbonsaures Kali und Mercaptan.

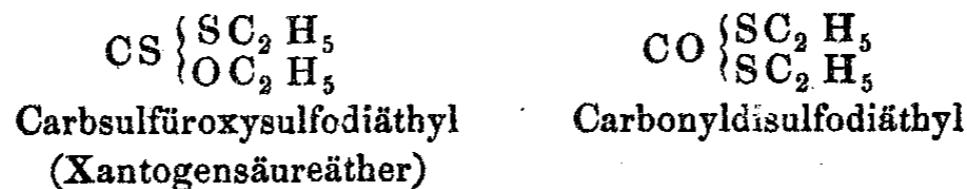
Unser Aether zerfällt unter denselben Umständen gerade auf in Kaliumcarbonat und Mercaptan.

Mit alkoholischer Amoniaklösung zerfällt der Xantogensäureäther nach einiger Zeit, wie Debus festgestellt hat, in sulfocarbaminsaures Aethyl und Mercaptan, der neue Körper aber in Harnstoff und Mercaptan. Der aus Rhodanäthyl dargestellte Aether zerlegt sich, wenn er mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 160° C. erhitzt wird, in Kohlensäure und Mercaptan. Das Xantogensaure Aethyl auf gleiche Weise behandelt, zerfällt nach unserer Beobachtung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Alkohol.

Dieses höchst verschiedene Verhalten der beiden Aether beweist evident, daß dieselben nicht identische, sondern isomere Verbindungen sind. Zugleich giebt es auch bestimmte Anhaltspunkte, die Isomerie zu interpretiren.

Die Zersetzungspredkte des Xantogensäureäthers zeigen, daß die beiden Schwefelatome eine verschiedene Stellung in der Verbindung einnehmen, während in dem neuen Körper die beiden Schwefelatome gleichmäßig gebunden sind. Diese Thatsache führt bestimmt zu der Annahme, daß als Kern des Xantogensauren Aethyls Carbsulfür (CS), und als Kern der neuen Verbindung Carbonyl (CO) anzunehmen ist.

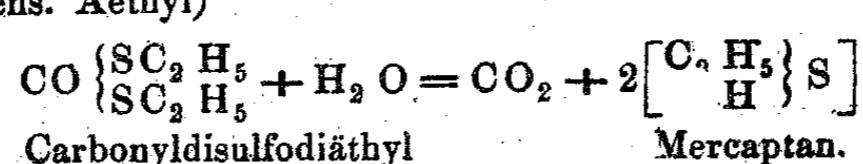
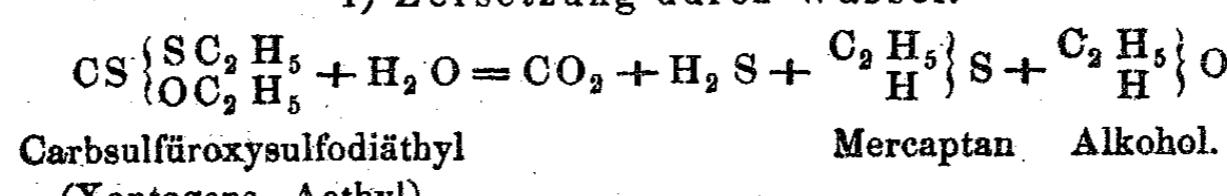
Unsere Betrachtung über die Constitution der beiden Körper drückt sich in folgenden Formeln aus:



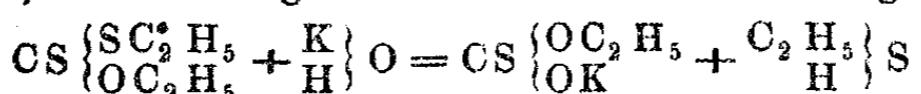
und wir schlagen dem entsprechend für den Xantogensäureäther den Namen: Carbsulfüroxysulfodiäthyl, und für unsere neue Verbindung den folgenden: Carbonyldisulfodiäthyl, vor.

Wie ungezwungen sich die oben angeführten Zersetzungswisen bei dieser Auffassung erklären, zeigen folgende Gleichungen:

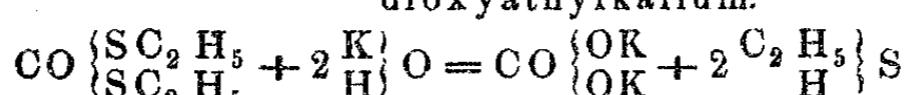
1) Zersetzung durch Wasser.



2) Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge.

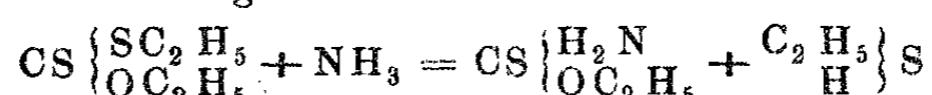


Carbsulfürroxysulfodiäthyl Carbsulfur- Mercaptar.
dioxyäthylkalium.

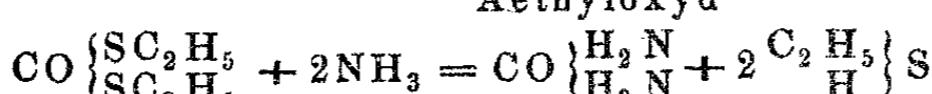


(SC_2H_5)₂II + (OK) \rightarrow Mercaptan.

3) Zersetzung mit alkoholischer Amoniaklösung.



OC_2H_5	OC_2H_5
Carbosulfürroxysulfodiäthyl	Carbamins. Mercaptan. Aethyloxyd



$(SC_2H_5)_2S$ $(H_2N)_2S$ $(H_2N)_2S$ $(H_2N)_2S$
 Carbynyldisulfodiäthyl Harnstoff Mercaptan.

Wir theilen diese Beobachtung als eine vorläufige Notiz mit, und behalten uns weitere Mittheilungen in der eingeschlagenen Richtung vor. Ueber die Beziehungen der von Debus und uns dargestellten schwefelhaltigen Aether zu dem Kohlenoxysulfid Than's, dessen Bildungsweise mit derjenigen von Carbynyldisulfodiäthyl verwandter Natur zu sein scheint, hoffen wir zur Zeit Näheres zu berichten. Wir haben noch festgestellt, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanmethyl und Rhodanamyl in analoger Weise, wie bei Rhodanäthyl verläuft, und haben so das Carbynyldisulfodimethyl, eine bei 169° siedende, der Aethylverbindung in ihrem Verhalten entsprechende Substanz und das Carbynyldisulfodiamyl, ein bei 281° C. siedendes Oel, dargestellt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanallyl (Senföl) und Rhodanäthylen scheint, nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen, einen andern Verlauf zu nehmen.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule,
den 10. Juli 1868.

57. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren
der Schwefelcyanwasserstoffäther.

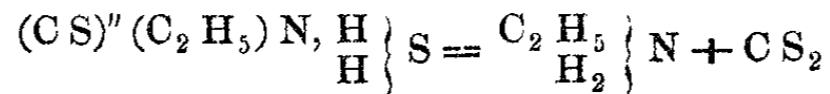
(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung (Berichte S. 25) habe ich der Gesellschaft eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet gebliebene Bild dieser Körper durch Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

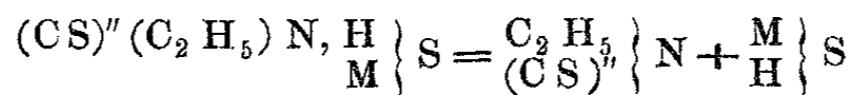
Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Analogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfes halber, unter dem Namen „Senföle“ zusammengefaßt habe, wurden die Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den gebildeten Aethylsulfocarbonaten der Monamine ein Molecül Schwefelwasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwefelten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure ein Molecül Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, daß es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so läßt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Schwefelwasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, daß die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethylamin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.



Allein die Umsetzung, welche die freie Säure verweigert, gewähren die Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, ohne alle Schwierigkeit, indem sich ein Schwefelmetall erzeugt.



Versetzt man z. B. eine Lösung des durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylamin entstandenen äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von äthylsulfocarbaminsaurem Silber, während salpetersaures Aethylamin in Lösung geht. Allein schon bei gewöhnlicher Temperatur schwärzt sich der Niederschlag nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber. Gleichzeitig tritt dann der stechende Geruch des Aethylsenföls auf, welches, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, in reichlicher Menge mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche man gleichzeitig beobachtet, gehört einer secundären Reaction an, indem das in erster Instanz gebildete nur wenig stabile Silberhydroxid in Silbersulfid und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

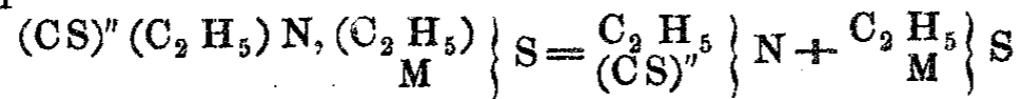
Man darf bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpetersaurem Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus; es entsteht, an seinem furchtbaren Geruche leicht zu erkennender, Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt.

Nach längerem Kochen hat man nichts Anderes als salpetersaures Aethylamin in Lösung.

In ähnlicher Weise wie das Silbersalz arbeiten die übrigen Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Ich habe mich in der Regel zur Darstellung des Aethylsenföls des Quecksilberchlorids bedient. In diesem Falle vereinigt sich das gebildete chlorwasserstoffsaure Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung; man wird also zur Wiedergewinnung des als Salz ausgetretenen Aethylamins, da es theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit reinem Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen lässt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, dass sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthyloxaminsaurem Aethyl gewonnenem Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwicklung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.



Es mag indessen bemerk't werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müfste er sich aus siedendem Alkohol umkristallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch directe Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilberchlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslich ist.

Das Triäthylamin geht zwar mit dem Schwefelkohlenstoff gleich-

falls eine Verbindung ein, allein aus dieser lässt sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl mehr erzielen.

Was endlich das in dem rohen Gemenge der Aethylbasen noch vorhandene Ammoniak anlangt, so ist seine Gegenwart der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vortheilhaft als hinderlich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben Aethylamin-, Diäethylamin- und Triäethylaminsalz im Rückstande zurück, und eine entsprechende Menge der primären und secundären äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über, dessen Ausbeute also durch die Gegenwart von Ammoniak erhöht wird.

Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, obwohl viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Man thut aber doch wohl, bei der Behandlung des Aethylsulfocarbonats einen grossen Ueberschuss von Sublimat zu vermeiden. Wenn man sich das Aethylamin aus Jodäthyl darstellt, so ist es zweckmässig, für je 2 Mol. verwendeten Jodäthyls zu dem aus dem Basengemenge erhaltenen Aethylsulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid hinzuzusetzen.

Bei einem in etwas grösserem Maassstabe ausgeführtem Versuche wurden zwischen 60 und 70 Prozent der aus der Quantität des verwendeten Jodäthyls berechneten theoretischen Gewichtsmenge Senföl erhalten.

Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften des Aethylsenföls anlangt, so habe ich den früheren Angaben nur noch das Ergebnis der Gasvolumengewichtsbestimmung hinzuzufügen, welche in der Toricellischen Leere im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins genommen wurde.

Auf Wasserstoff bezogen: Auf Luft bezogen:

Theorie. Versuch. Theorie. Versuch.

Gasvolumengewicht:	43,5	42,66	3,01	2,96
--------------------	------	-------	------	------

Bei einem gleichzeitig mit dem isomeren Schwefelcyanäthyl angestellten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

Gasvolumengewicht des

Schwefelcyanäthyls	Auf Wasserstoff bezogen:	Auf Luft bezogen:		
(im Wasserdampf genommen):	Theorie. Versuch.	Theorie. Versuch.		
	43,5	42,84	3,01	2,98

Methylsenföl.

Das Methylsenföl wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120° siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine grössere Menge dieses Körpers nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarnte dieselbe nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

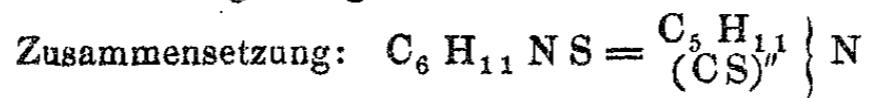
Zusammensetzung: $C_2H_3NS = CH_3(CS)''N$

Siedepunkt 119°; Schmelzpunkt 34°; Erstarrungspunkt 26°.

Gasvolumengewicht (im Anilindampf ge- nommen):	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
	34,5	34,82	2,46	2,42

Amylsenföl.

Auch das Amylsenföl habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modifizierten Verfahren in grösserem Maassstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne Weiteres durch Kochen des Quecksilber-niederschlags mit wässrigem Alkohol abzudestilliren, lässt man zweck-mässig die entwickelten Dämpfe, durch einen Kühlapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliesen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliefs-lich durch Destillation gereinigt.

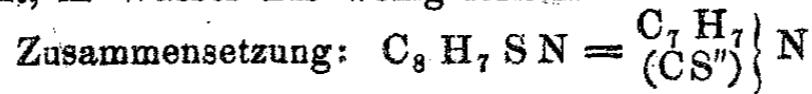


Siedepunkt 183 — 184°.

Gasvolumengewicht (im Anilindampf ge- nommen):	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
	64,5	63,42	4,48	4,40

Tolylsenföl.

Für die Darstellung der Senföle der aromatischen Reihe lässt sich, wie bereits angeführt, die beschriebene Methode nicht verwerthen. Es mag indessen bemerk't werden, dass ich bei dieser Gelegenheit das Tolylsenföl nach dem für die Gewinnung des Phenylsenföls einge-haltene Verfahren dargestellt habe. Das Ditolylsulfocarbamid ist schou früher von Hrn. Sell*) erhalten worden; wird dieser Körper mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämpfe, welche sich zu einem gelben bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Es ist kaum zu vermeiden, dass hierbei etwas Di-tolylsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkristallisiren aus Aether, in welchem das Tolylsenföl außerordentlich löslich ist, lässt sich in-dessen diese Beimischung ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält die Tolylverbindung leicht in schönen weissen, centimeterlangen Nadeln, welche täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.



Siedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstarrungspunkt 22°.

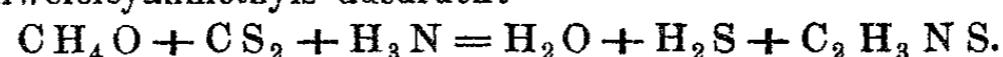
Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsbald das Ditolylsulfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak verwandelt das Tolylsenföl in Monotolyl-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.

harnstoff. Mit Anilin entsteht ein gemischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und Tolyreihe, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten lässt.

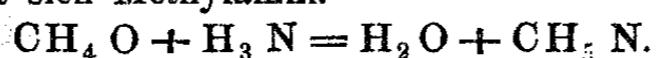
Sämmtliche hier näher beschriebenen Senföle sind, zumal den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charakterisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen Verbindungen, welche hier möglich sind, habe ich nur wenige dargestellt. Erwähnt mag werden, dass die geschwefelten Methyl- und Amylharnstoffe, die geschwefelten Methylamyl- und Amyltolylharnstoffe, was Krystallisationsfähigkeit anlangt, mit einander wetteifern. Ich habe indessen diese unter dem Einflusse des Ammoniaks entstehenden Körper einer genaueren Prüfung nicht unterworfen, da wissenschaftlicher Gewinn aus denselben kaum zu erwarten stand. Dagegen habe ich mit einiger Sorgfalt mehrere andere Metamorphosen der Senföle studirt, um durch den Vergleich mit den entsprechenden Umbildungen der gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäther die Verschiedenheit der Construction beider Körpergruppen in ein helles Licht zu setzen.

Die Ansicht, welche ich flüchtig schon früher über die Construction der beiden Verbindungen aussprach, hat sich bei allen diesen Versuchen auf das Unzweideutigste bestätigt. Man braucht in der That nur auf die Bildungsweise beider Körpergruppen zurückzugehen, um in dieser Beziehung klar zu sehen. Wie früher seien auch jetzt wieder die Glieder der Methyreihe Gegenstand der Betrachtung. Beide Körper, das Methylsenföl und das Schwefelcyanmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Lässt man die Moleküle dieser drei Verbindungen unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zusammentreten, so entsteht ein Körper von der Formel, welcher die Zusammensetzung des Methylsenföls und des Schwefelcyanmethyls ausdrückt



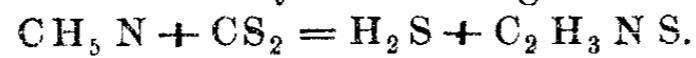
Die Natur der gebildeten Verbindung muss also von den Bedingungen, unter denen Wassermolekül und Schwefelwasserstoffmolekül, man könnte fast sagen von der Reihenfolge abhängen, in denen sie sich aus dem Atomcomplexe loslösen.

In einfachster Form gefasst, wirkt bei der Bildung des Methylsenföls zunächst das Ammoniak auf den Methylalkohol; unter Wasserabspaltung bildet sich Methylamin.

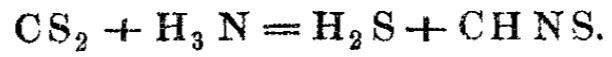


Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaction das Methyl-

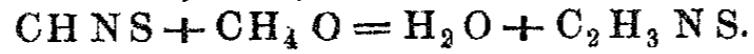
amin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenföl erzeugt.



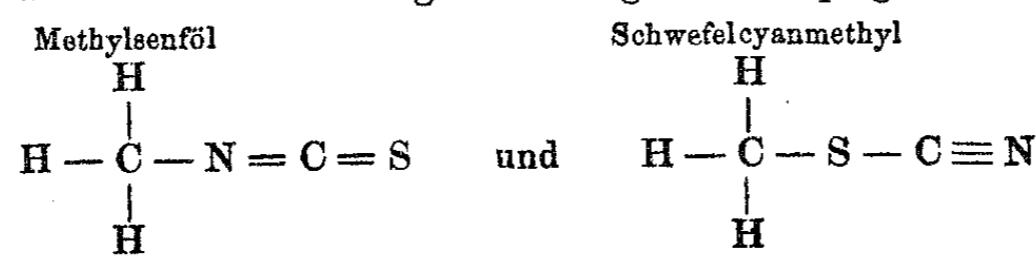
In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reactionen bei der Bildung des Schwefelcyanmethyls. Hier ist die erste Phase des Prozesses die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austrreten von Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.



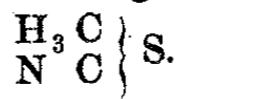
Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanäthyl.



An die Reihenfolge dieser Reactionen knüpfen sich bestimmte Vorstellungen über die Lagerungsweise der Atome in den Molekülen. Wenn wir das Methylamin $\text{H}_3\text{C}\text{NH}_2$, bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff SCS , Schwefelwasserstoff entwickeln sehen, so zweifeln wir nicht, dass sich das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs, mit seinen beiden entfesselten Anziehungseinheiten den beiden freigewordenen des Stickstoffatoms begegnet, an dieses Stickstoffatom angelegt habe, dass also in dem Methylsenföl das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs durch den Stickstoff verankert sei. Wenn wir andererseits in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an dem Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen, indem wir die in dem Kohlenstoffatome des Methylalkohols disponibel gewordene eine Atombindekraft mit der in dem Schwefelatome befreiten sich ausgleichen lassen. Die relative Lagerung der Atome in den Molekülen der beiden isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln:



welche man kurz in folgenden Formeln wiedergeben könnte



Ist diese Auffassungsweise eine berechtigte, so erkennt man als bald, dass, wo immer Stickstoff und Schwefel sich in einem Molekül zusammenfinden, das Molekül in zwei Formen auftreten muss, von denen die eine dem Methylsenföl, die andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würde.

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassungsweise in den Spaltungen der beiden Körper sich bewahrheitet.

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen lässt, als Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethylreihe angestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erreicht, dass sich bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus zwei verschiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonide und der Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zum Oesteren sich mit grösserer Leichtigkeit entwirren ließ.

Einwirkung des Wasserstoffs in condicione nascendi auf das Aethylsenföl.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction beschäftigt, weil sich in Hrn. Oesers*) Untersuchung des Verhaltens des Allylsenföls unter denselben Bedingungen bereits eine dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt alsbald eine sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die allmälig abnehmend mehrere Tage fort dauert. Das sich entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten Stadien der Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne dass sich eine Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in der Regel von feinen weissen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weissen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Lässt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identifizirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel



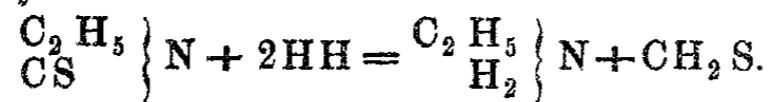
zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkte, dahingestellt bleiben muss, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Molekulargewicht zukomme.

Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das Anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so scheidet sich auf Zusatz von etwas Alkohol eine stark alkalische Schicht auf der Oberfläche der Lösung ab, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhangenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward,

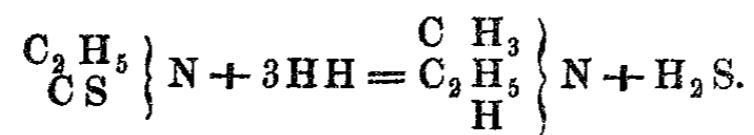
*) Ann. Pharm. Chem. CXXXIV, 7.

schlossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether in Wasser sowohl als Alkohol ein zweites viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothen Nadeln kry stallisierte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyl-äthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löth stelle der beiden Componenten des Aethylsensöls zwei Wasserstoffmole cüle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurück gebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd



Oder aber die Verbindung, unter der Wucht des andrängenden Wasser stoffs bricht an einer andern Stelle auseinander; indem drei Wasserstoffmole cüle in das Schwefelkohlenstofffragment eindringen, entsteht in secundärer und untergeordneter Umbildung auf der einen Seite Methyl äthylamin, auf der andern Schwefelwasserstoff.



Einwirkung des Wasserstoffs in condicione nascendi auf Schwefelcyanäthyl.

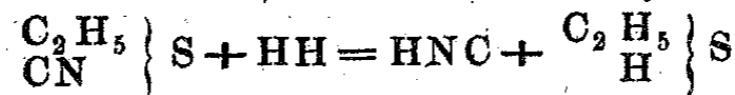
Auch bei der Behandlung des isomeren Schwefelcyanäthyls mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff; es sind demselben aber so reichliche Mengen Mercaptan beigemengt, dass sich auf einem Bleipapier, welches man über die Mündung der Reactionsschale hält, um den braunen Kreis von Schwefelblei ein gelber Ring von Bleimercaptid erzeugt.

Um das sich entwickelnde Gasgemenge zu untersuchen, wurde es zunächst durch Kalkwasser, dann durch Natriumhydrat, endlich durch Bleicetat und Quecksilberchlorid geleitet, um schliesslich in einem Gasometer aufgefangen zu werden. Das Kalkwasser blieb klar, das Gas enthielt also keine Kohlensäure; dagegen war die Flüssigkeit mit Cyanwasserstoffsäure gesättigt. Das Natriumhydrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan, die beiden Metallsalze endlich fixirten noch etwas Aethylmercaptan und Aethylsulfid. Das in dem Gasometer aufgesammelte Gas wurde nochmals durch Kalkwasser und Natriumhydrat und dann über eine Schicht glühenden Kupferoxyds geleitet. Neben Wasser bildeten sich reich-

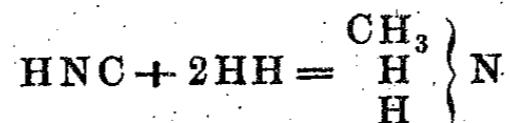
liche Mengen von Kohlensäure. Es war also dem Wasserstoff noch ein kohlenstoffhaltiges Gas beigemengt, welches ich keinen Anstand nehme, für Grubengas zu halten, obwohl der directe Nachweis, Ueberführung in Chlorkohlenstoff, noch beizubringen ist.

Destillirt man, sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit, so entweicht neben Schwefelwasserstoff noch etwas Aethylmercaptan, Aethylsulfid und unter Umständen selbst Aethylbisulfid, welche man an ihren Reactionen leicht erkennt. Wird der Rückstand mit Natriumhydrat erhitzt, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Ammoniak, endlich erhebliche Mengen von Methylamin.

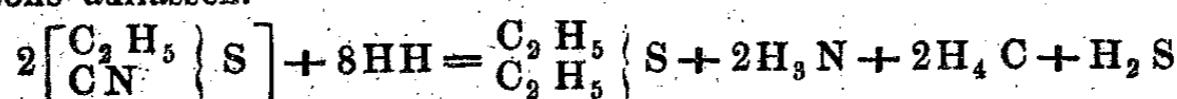
Nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Schwefelcyanäthyl für eine sehr complicirte Reaction zu halten. Die Hauptumbildung des Körpers ist gleichwohl eine sehr einfache. Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des Schwefelcyanäthyls aneinander haften, ist auch hier wieder der verwundbare Theil. Indem sich ein Wasserstoffmolecul an der Haftstelle zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschiebt, wird auf der einen Seite Blausäure, auf der andern Aethylmercaptan gebildet.



Alle übrigen Producte gehören secundären Reactionen an. Mit Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Blausäure in Methylamin

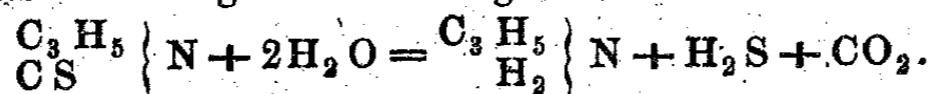


Schwefeläthyl, Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff lassen sich als die Trümmer einer weitergehenden Zerstörung des Schwefelcyanäthylmoleculs unter dem Einfluss des andringenden Wasserstoffs auffassen.



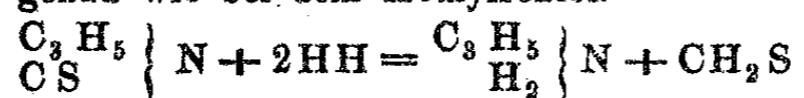
Einwirkung des Wasserstoffs in condicione nascendi auf das Allylsenföl.

Nach der bereits angeführten Untersuchung von Hrn. Oeser schien das Allylsenföl unter diesen Bedingungen eine etwas anders gestaltete Umbildung zu erleiden. Hr. Oeser stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:



Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsproceß aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht betheiligt, welche sich einfach unter dem Einfluss der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluß zu erhalten, wurde daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein, unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemengt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl.

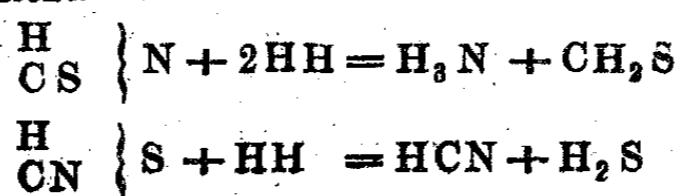


Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Zersetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich großem Maafsstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Dem in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reinigung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde.



Einwirkung des Wasserstoffs in condicione nascendi auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyanalkalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuches durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanäthers vollzieht.

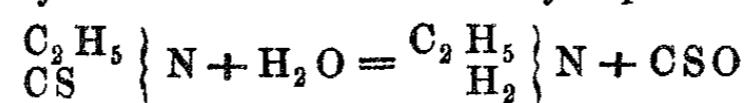


Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffsproducte, dem Methylamin.

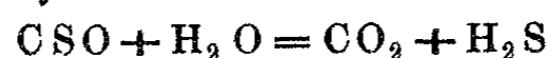
Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwassersäure auf das Aethylsenföl.

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermoleküle. Unter dem Einflus des ersten würde sich das Senföl im Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:



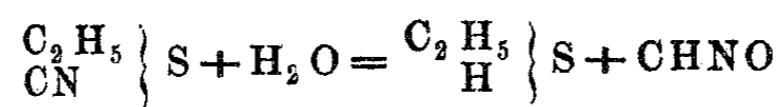
Durch die Einwirkung des zweiten verwandelte sich das wenig stabile Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.



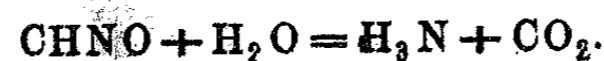
Die Zersetzung bleibt ihrem Wesen nach dieselbe, wenn man statt des Wassers concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet. Die Reaction wird nur wesentlich beschleunigt, so dass sich nach einstündiger Digestion bei 100° das Aethylsenföl glatt auf in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt hat.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelcyanäthyl.

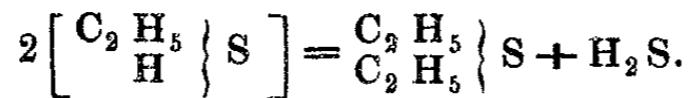
Das Wasser wirkt selbst bei sehr hohen Temperaturen nur sehr langsam auf das Schwefelcyanäthyl ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter geht auch hier die Metamorphose in Gegenwart concentrirter Chlorwasserstoffsäure von Statten. Die Producte der Reaction sind in letzter Instanz Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Auch hier hat man es offenbar nicht mehr mit den directen Zersetzungsp producten zu thun. Wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Mitwirkung der Elemente eines Moleküls Wasser, Aethylmercaptan und Cyansäure.



Die Cyansäure zerfällt mit einem Wassermolekül in Ammoniak und Kohlensäure:

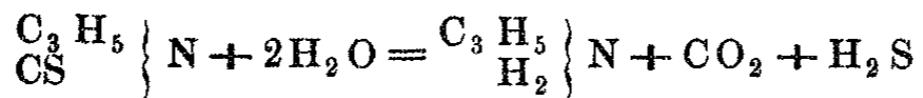


Das Schwefeläthyl endlich ist als ein Umsetzungsproduct des Aethylmercaptan zu betrachten:



Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Allylsenföl.

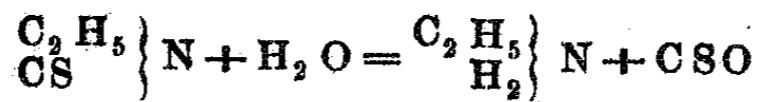
Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Senföl *par excellence* angestellt. Wie zu erwarten war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.



Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Proces, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äußerst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföl, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföls zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äußerer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, dass es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht zumal beim Erwärmen ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charactere des erst in jüngster Zeit von Thann entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin.

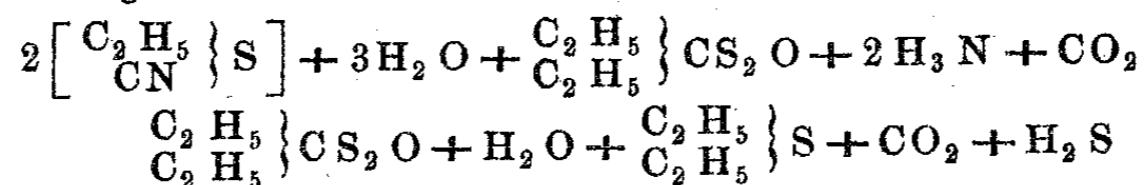


Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Behandlung des Senföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durch die Einwirkung des Wassers sich vollendende Reaction auf halbem Wege einzuhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Schwefelcyanäthyl ein; von concentrirter wird er dagegen mit grosser Energie angegriffen; es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebrannte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Nach diesen Beobachtungen schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in ähnlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung des Wassers oder des Chlorwasserstoffs, dass also auch hier die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden würde.

Eine schöne Untersuchung der Herren Schmitt und Glutz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Schwefelcyanäthyl, welche der Gesellschaft gleichzeitig vorliegt, hat dieses auch in der That bewiesen, allein die in Rede stehenden Versuche haben überdies dargethan, dass auch in diesem Falle die Reaction, gerade wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl, auf einer Zwischenstufe anhalten kann, insofern es den genannten Chemikern gelungen ist, einen mit dem xanthogensauren Aethyl isomeren Aether aus den Reactionsproducten zu isoliren. Hiernach würde sich die Umbildung also in den folgenden beiden Phasen vollenden

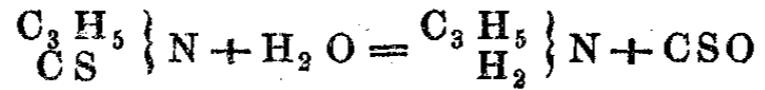


Allerdings haben die Herren Schmitt und Glutz als Zersetzungsp product ihres Aethers durch Wasser Mercaptan erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet habe. Allein da 2 Mol. Mercaptan die Elemente von 1 Mol. Schwefeläthyl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten, so bleiben die finalen Zersetzungsp producte des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Wassers, des Chlorwasserstoffs und der Schwefelsäure virtuel dieselben.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Allylsenföl.

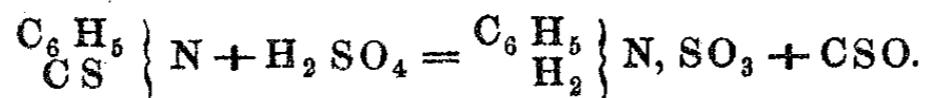
Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Senföls *par excellence* gegen Schwefelsäure untersucht. Wie zu erwarten

stand, wurden in diesem Falle genau dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei dem Aethylsenföl. Unter Aufbrausen entbindet sich Sulfokohlenoxyd; der Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin.

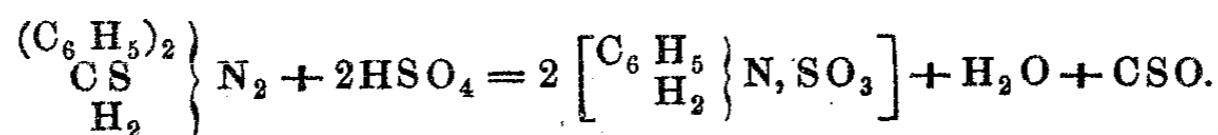


Die Reaction geht außerordentlich glatt von Statten; die Flüssigkeit wird kaum gebräunt; mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrat destillirt, liefert sie reichliche Mengen von reinem Allylamin. Es ist dieses wohl die schnellste und einfachste Darstellungsweise dieser interessanten Base. Das so gewonnene Allylamin wurde sowohl durch die Analyse des Platinsalzes, als auch durch die Darstellung des furchtbar riechenden Allylformonitrils, welches ich in einer anderen Abhandlung beschreiben werde, endlich durch Zurückverwandlung in Senföl nach der im Eingang dieser Arbeit erwähnten Methode identifizirt.

Auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenyl- und Tolylsenföl erfolgt die Reaction in ähnlicher Weise; auch hier entwickelt sich Sulfokohlenoxyd, allein die Base bleibt in diesen Fällen nicht als schwefelsaures Salz, sondern in der Form einer Aminsulfosäure zurück



Auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologe und Analoge verwandeln sich in diesem Sinne



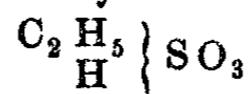
In Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolecül auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenföl.

Noch mag hier kurz das Verhalten des Aethylsenföls gegen Salpetersäure besprochen werden, obwohl nach den Erfahrungen, welche in den bereits beschriebenen Versuchen gemacht worden waren, über die Natur der Reaction kein Zweifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle tritt die Aethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in der Form von Aethylamin aus dem Molecüle aus, während der Kohlenstoff und Schwefel der Gruppe CS vollständig verbrannt als Kohlensäure und Schwefelsäure eliminiert werden. In genau derselben Weise verhalten sich die Homologen des Senföls und auch des Allylsenföls.

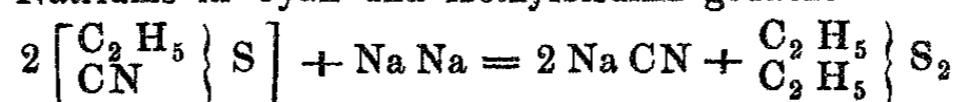
Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen bereits Angaben vor. Nach den

Versuchen von Muspratt geht das Schwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpetersäure in Aethylsulfosäure



über. Also auch hier Austritt der Aethylgruppe in Form einer Schwefelverbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung anderer chemischer Agentien, zumal der Alkalimetalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen isomerer Körper angestellt. Es sei hier nur der glatten Spaltung des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Natriums in Cyan und Aethylbisulfid gedacht.



Die meisten dieser Versuche sind indessen noch nicht zum Abschluss gekommen, ihre Darlegung muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Ich will aber auch heute nicht schliessen, ohne der Ausdauer zu gedenken, mit der ich von Hrn. Dr. Bulk in dieser Arbeit unterstützt worden bin. Für die werthvolle Hülfe, welche mir dieser talentvolle junge Chemiker bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat, bin ich ihm zu bestem Danke verpflichtet.

Für die nächste Sitzung (27. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) Podkopbiew: Kreatinin und Sarkosin in Verbindung mit Goldchlorid.

Berichtigungen.

Seite 141 lies: G. Vogt statt Ch. Voigt.

Seite 150, Zeile 5, lies: „schwitzt“ statt „schmilzt“.

Sitzung vom 27. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 14 der „Berichte“ wird von der Versammlung genehmigt.
Zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft werden gewählt
die Herren:

W. Henneberg, Professor, Weende bei Göttingen,
Th. Petersen, Fabrikbes., Chemnitz,
E. Sostmann, Chemiker, Itzehoe,
Ed. Willm, doct. ès sc., Paris,
St. Wolmann, Chemiker, Irxleben bei Magdeburg.

Vorträge.

58. Podkopaew: Kreatinin und Sarkosin in Verbindung mit
Goldchlorid
wird in der nächsten Nummer erscheinen.

59. O. Liebreich: Wirkung des Acetylens auf den Organismus
wird in der nächsten Nummer erscheinen.

60. C. Rammelsberg: Notiz über das Verhalten der unter-
phosphorigen Säure an der Luft.

Man nimmt allgemein an, dass eine Auflösung von unterphosphoriger Säure sich an der Luft nicht oxydiren, und H. Rose sagt ausdrücklich, sie absorbire keinen Sauerstoff.

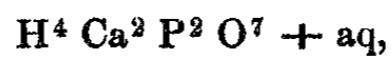
Dagegen behauptet Würtz, dass in den Auflösungen ihrer Alkalisalze an der Luft sich phosphorigsaure Salze bilden.

Als eine Auflösung von unterphosphoriger Säure, aus dem kry stallisierten Barytsalz durch Schwefelsäure erhalten, nach längerem Stehen an der Luft mit kohlensaurem Kalk neutralisiert wurde, schied sich ein unlösliches Salz ab, welches frei von kohlensaurem Kalk war und die Reactionen des phosphorigsauren Kalkes gab.

0,757, lange Zeit an der Luft aufbewahrt, verloren bei 200° 0,045
Wasser und gaben $0,301 \text{ CaO} = \text{Ca} 0,21514$ und $0,598 \text{ Mg}^2 \text{P}^2 \text{O}_7$
 $= \text{P} 0,167$, oder

Calcium	28,42
Phosphor	22,06
Wasser	5,95.

Es sind gleiche Atome Ca und P vorhanden, und es ist phosphorigsaurer Kalk



welcher

Ca	29,00
P	22,46
aq	6,52

erfordert. *)

Es ist also erwiesen, dass die unterphosphorige Säure sich an der Luft in phosphorige Säure verwandeln kann.

61. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Anthracenderivate.

Unsere in einer früheren Sitzung der chemischen Gesellschaft mitgetheilte Anschauungsweise über die Constitution des Anthracens, welche sich einerseits auf die durch Limpicht bewirkte Synthese dieses Kohlenwasserstoffs, andererseits darauf stützte, dass das Alizarin, welches bei der Oxydation Phtalsäure giebt, ein Derivat des Anthracens ist, veranlafste uns, die Untersuchung des Anthracens selbst aufzunehmen. Wir stellten dasselbe aus einem englischen schweren Steinkohlentheeröle dar, dessen über dem Siedepunkt des Quecksilbers destillirende Anteile in der Vorlage zu einer weichen gelben Masse erstarrten, die auf Gypsplatten abgetropft nach häufigem Abpressen im Schraubstock und wiederholten Krystallisationen aus Alkohol Anthracen vom Schmelzpunkt 210° lieferte.

Um das Monobromanthracen zu erhalten, behandelten wir Anthracen unter Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. Brom, wie es Glaser für das Monobromnaphtalin angiebt. Die Entfärbung des Broms trat schnell unter HBr-Entwicklung ein. Wir waren erstaunt, nach vollendeter Operation einen Theil des Anthracens unverändert zu finden, während der in Alkohol schwerer lösliche Theil aus gelben Krystallnadeln bestand, für welche die Analyse die Zusammensetzung des zweifach gebromten Anthracens ($\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{Br}_2$) ergab. Wegen dieser vorwiegenden Neigung des Anthracens, 2 At. H durch Br zu

*) Pogg. Ann. 181, 275.

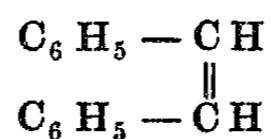
substituiren, wurde dasselbe sogleich mit 2 Mol. Br. unter Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach vollendetem Bromzusatz erstarrte fast die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei. Die aus Benzol umkristallisierte Verbindung $C_{14}H_8Br_2$ besteht aus schönen langen gelben Nadeln, sehr leicht löslich in Benzol, schwierig in kaltem Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei $221^{\circ}C$. Sie bildet mit Pikrinsäure eine rothe, schön krystallisirende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Sulfo-säure. Das Brom verhält sich gegen alkoholisches und schnelzendes Kali, von welchen die Verbindung nur sehr schwer angegriffen wird, wie das den Wasserstoff im Benzol ersetzende. Auffallend ist das Verhalten gegen Salpetersäure, von welcher sie beim Kochen im offenen Gefäß leichter als Anthracen in Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) verwandelt wird, indem das Brom aus derselben vollständig eliminiert wird, und an die Stelle der beiden Haloidatome zwei Atome Sauerstoff eintreten. Analyse sowohl als Schmelzpunkt, Krystallform und andere Eigen-schaften stimmten mit dem direct aus Anthracen und Salpetersäure erhaltenen Anderson'schen „Oxyanthracen,“ dessen Schmelzpunkt wir bei $275-276^{\circ}C$. beobachteten, überein.

Bei der Behandlung von Anthracen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade wird die Masse grün, und man erhält nach bekannten Methoden das Bleisalz der Anthracenmonosulfosäure in deutlich ausgebildeten, gelblich weissen Säulen von der Zusammensetzung $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb$. Wir sind damit beschäftigt, gröfsere Mengen dieser Säure darzustellen und sie nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart in den Anthracenalkohol, und nach der Methode von Merz in die Anthracencarbonsäure überzuführen.

Da die gröfsere oder geringere Neigung des Anthracens, Wasserstoff aufzunehmen, zur Begründung seiner Constitution von Wichtigkeit war, so wurde dieser Körper mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Schon nach zehnstündiger Einwirkung bei $150-160^{\circ}$ war die ganze Masse verwandelt. Nach Entfernung der Jodwasserstoff-, phosphorigen und Phosphorsäure durch Waschen mit Wasser wurde der Kohlenwasserstoff mittelst Alkohol vom Phosphor getrennt und aus diesem Lösungsmittel in schönen farblosen Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt constant bei 106° , also mehr als 100° unter dem des Anthracens. Sein Siedepunkt wurde bei $302-303^{\circ}$ beobachtet. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, während Anthracen nur sehr schwierig mit denselben übergeht. Verunreinigungen mit Anthracen erkennt man leicht an der rothen Pikrinsäureverbindung dieses letzteren, welche das Reductionsproduct nicht zeigt. Mit Wasserdämpfen destillirt, bildet es eine weisse Masse von intensiv violetter Fluorescenz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$, durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff zu Anthracen entstanden.

Erhitzt man das Anthracenbihydrür einige Stunden mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° C. in zugeschmolzenen Röhren, so wird noch mehr Wasserstoff aufgenommen; man erhält einen in Alkohol leichter als das Bihydrür löslichen und niedriger schmelzenden krystallisirten Körper. Er ist das Tetrahydrür $C_{14}H_{14}$.

Das Anthracenbihydrür ist mit dem Stilben Laurent's (Maerker's Toluylen) isomer. Von diesem weicht es im Schmelzpunkt (Anthracenbihydrür 106°, Toluylen 118° [Laurent], 120° [Maerker], 119,5° [Fittig]) und im Siedepunkt (Anthracenbihydrür 302 bis 303°, Stilben 292° [Laurent]) ab. Maerker sowohl wie Limpricht und Schwanert, welche das Toluylen zuletzt untersuchten, erhielten bei der Oxydation desselben mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure Bittermandelöl und Benzoësäure. Unser Kohlenwasserstoff liefert dagegen bei gleicher Behandlung Anthracinon. Er besitzt ferner die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen zur Rothgluth Wasserstoff zu entwickeln und Anthracen ohne Abscheidung von Kohle zu regeneriren. Diese Reaction ist ein sehr charakteristisches Merkmal für die dem Naphtalin ähnliche Constitution des Anthracens, da auch das Naphtalinbihydrür, wie Berthelot beobachtete, bei Rothgluth in Naphtalin und Wasserstoff zerfällt. Der Grund der Isomerie des Anthracenbihydrürs und des Toluylens ergiebt sich übrigens leicht aus der von uns für das Anthracen aufgestellten Constitutionsformel und aus der Betrachtung, welche der Eine von uns über die Additionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe gegeben hat. Während das Toluylen die Constitution:



besitzt, bleiben im Anthracenbihydrür die drei Benzolringe bestehen, indem nur eine doppelte Bindung in eine einfache übergeht. — Auch das Anthracentetrahydrür ist mit den beiden gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, dem Ditolyl und Dibenzyl nur isomer. Das Tetrahydrür zersetzt sich in der Rothgluth zu Anthracen und Wasserstoff.

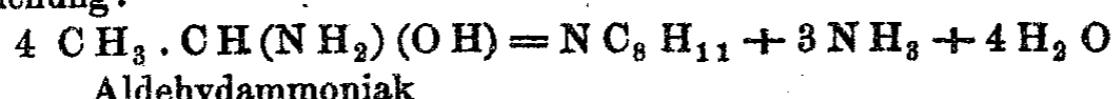
Berthelot ist in seiner Arbeit über die Reduction durch Jodwasserstoff, in welcher er auch Anthracen der Einwirkung dieses Reagens aussetzte, zu von den unseren gänzlich abweichenden Resultaten gelangt. Indem er 100 Theile HJ anwandte und die Temperatur auf 280° steigerte, will er die gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$ und C_7H_{16} , sowie kleine Mengen von Ditolyl $C_{14}H_{14}$ erhalten haben. Er schliesst ferner theoretisch, dass sich bei gemässigter Einwirkung ein Anthracendihydrür bilde, welches mit dem Stilben identisch sei. Dass bei jener Arbeit Berthelot's theoretische Speculationen die Untersuchung der Thatsachen vernachlässigen machten, beweist außer unseren oben mitgetheilten Resultaten auch der Umstand, dass Ber-

thelet durch Einwirkung desselben Reagenzes auf Alizarin, welchem man damals die Formel $C_{10}H_6O_3$ beilegte, die Reductionsproducte des Naphtalins erhalten zu haben angiebt.

Die leichte Reaction der Jodwasserstoffsäure bei gemässigten Temperaturen auf Anthracen zeigt, zusammengehalten mit der von Baeyer studirten Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzol und Naphtalin*), deutlich eine in der Leichtigkeit der Hydrirung ansteigende Reihe, welche Benzol, Naphtalin und Anthracen bilden.

62. E. Ador und A. Baeyer: Ueber Aldehydin.

Der Eine von uns hatte vor einiger Zeit eine flüchtige Base beschrieben, welche beim Erhitzen von Aldehydammoniak und Harnstoff auftritt. Wir haben diese Substanz einer genaueren Untersuchung unterworfen und gefunden, dass die Ausbeute beträchtlicher ist, wenn man das Aldehydammoniak mit Harnstoff und essigsaurem Ammoniak auf $120-130^\circ$ erhitzt. Es geht dabei neben einer wässrigen Flüssigkeit ein Oel über, das bei 175° siedet und die Zusammensetzung NC_8H_{11} besitzt. Das Aldehydin ist ein Oel, welches leichter wie Wasser ist, sich wenig darin löst und einen starken, betäubenden Geruch nach Coniin besitzt. In der Zusammensetzung unterscheidet es sich von diesem letzteren nur durch einen Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff. Wir versuchten deshalb das Aldehydin mit Natriumamalgam in Coniin zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Das Aldehydin giebt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz, mit Platinchlorid verharzt es sich, Ferricyankalium und salpetersaures Quecksilber geben einen krystallinischen Niederschlag. Das Aldehydin entsteht aus dem Aldehydammoniak nach folgender Gleichung:



und enthält ein Wasser weniger als das von Schiff vor Kurzem beschriebene Tetraldin.

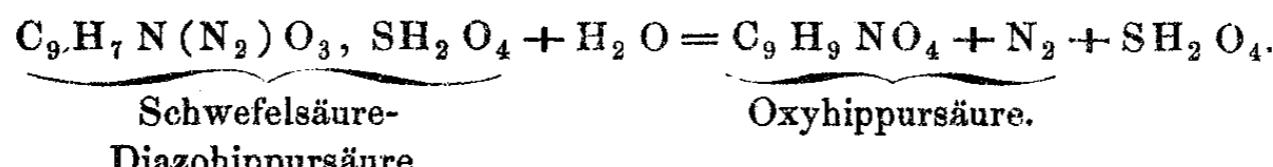
Hr. Dr. Ludimar Hermann hat die Güte gehabt, das Aldehydin in toxicologischer Beziehung zu prüfen und hat gefunden, dass es nur ein schwaches Gift ist und narkotisch auf das Centralsystem einwirkt. Die Aehnlichkeit mit dem Coniin in der Zusammensetzung und im Geruche scheint sich also nicht bis auf die physiologische Wirkung zu erstrecken.

*) Diese Berichte S. 128.

63. Pet. Griebs: Ueber zwei neue Abkömmlinge der Hippursäure.
(Mitgetheilt von Hrn. A. W. Hofmann.)

1. Oxyhippursäure.

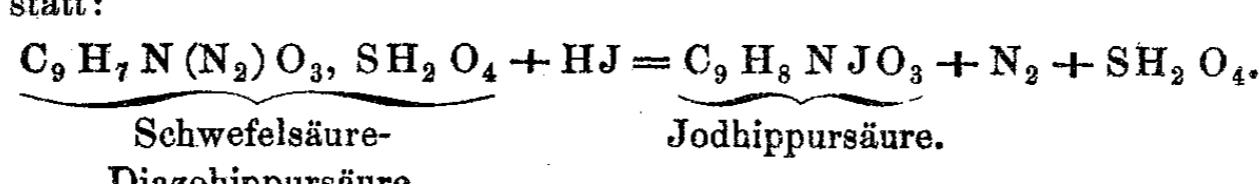
Diese Säure bildet sich, wenn man die wässrige Lösung von Schwefelsäure-Diazohippursäure zum Kochen erhitzt, nach der Gleichung:



Nach beendigter Stickstoffentwicklung wird mit Ammoniak neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit Salzsäure die Oxyhippursäure abgeschieden. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man sie vollständig rein. Sie krystallisiert in weißen Nadeln oder Säulen, löst sich leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, ist aber in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ihre wässrige Lösung wird sie zersetzt, wobei wahrscheinlich Oxybenzoglycolsäure entsteht.

2. Jodhippursäure.

Wird durch Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure auf die wässrige Lösung von Schwefelsäure-Diazohippursäure erhalten. Sie scheidet sich dabei sofort als eine bräunlich gefärbte Krystallmasse aus, die man in Ammoniak löst, mit Thierkohle entfärbt, durch Salzsäure wieder abscheidet und schließlich noch einige Male aus heißem Wasser umkristallisiert. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

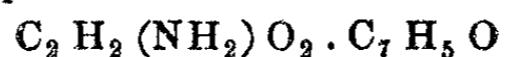


Die Jodhippursäure ist schon in der Kälte in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; auch von heißem Wasser wird sie ziemlich leicht aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Erkalten fast vollständig wieder ab in weißen, glänzenden, naphtalinähnlichen Blättchen.

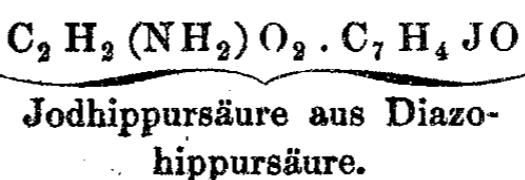
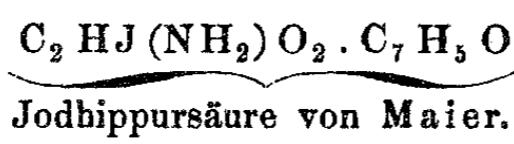
Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag.

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung, aber von ganz verschiedenen Eigenschaften, wie die eben beschriebene, wurde von Maier (Zeitschrift für Chemie 1865, S. 475) durch Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure erhalten. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ihr

Jodatom wieder abgibt, während die von mir dargestellte Säure ihr Jod ebenso fest gebunden hält, wie Jodbenzoësäure. Drückt man die Constitution der Hippursäure durch die Formel



aus, so lässt sich die Isomerie dieser beiden Jodhippursäuren vielleicht in folgender Weise versinnlichen:



Es würde hier also ein ähnliches Verhältniss stattfinden, wie es Beilstein für die beiden isomeren Monochlor-Substitutionsproducte des Toluols nachgewiesen hat.

64. Pet. Gries: Ueber zwei neue organische Basen.

(Mitgetheilt von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Additionsproduct von Cyan und Amidobenzoësäure: $C_7 H_5 (H_2 N) O_2$, $2CN$, welches Dr. Leibius und ich (Annal. der Chem. und Ph. 113, 332), durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure erhielten, liefert mehrere interessante Umsetzungsproducte, darunter zwei neue organische Basen, über welche ich mir erlaube in dem Nachstehenden einige Angaben zu machen.

1. Base von der Formel $C_7 H_6 N_2$.

Unterwirft man das erwähnte Additionsproduct in einer Retorte der trockenen Destillation, so entweichen Ströme gasförmiger Producte, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, und zu gleicher Zeit destillirt eine schwere ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach beendigter Destillation hinterbleibt in der Retorte eine nicht unbeträchtliche Menge schwammiger Kohle. Das krystallinisch erstarrte Destillat ist bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und besteht fast ausschliesslich aus der neuen Base $C_7 H_6 N_2$. Man reinigt dieselbe, indem man sie in Salzsäure löst, mit Thierkohle entfärbt, sie dann durch Ammoniak wieder abscheidet und schliesslich einige male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält sie so in zolllangen weissen Nadeln, die bei 53° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind. Von Alkohol und Aether wird diese Base schon in der Kälte sehr leicht gelöst und auch von kochendem Wasser

wird sie in ziemlich bedeutenden Mengen aufgenommen, aus welchem sie sich aber beim Erkalten zum größten Theile wieder ausscheidet.

Diese neue Base ist einsäurig; ihre Salze sind meistens sehr gut krystallisiert.

Salzsäure Verbindung: $C_7H_6N_2$, HCl . Sie krystallisiert in scharf ausgebildeten, rhombischen Tafeln oder Prismen, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

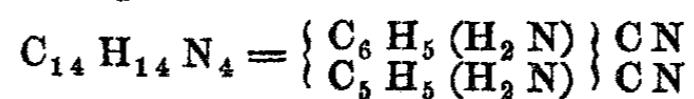
Die Platindoppelverbindung: $C_7H_6N_2$, HCl , $PtCl_2$, bildet gelbe, vierseitige, im Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln.

Versetzt man die alkoholische oder wässrige Lösung der freien Base mit Silbernitrat, so scheiden sich weiße Blättchen einer Silberverbindung aus, die nach der Formel $\left\{ \begin{array}{l} C_7H_6N_2 \\ C_7H_6N_2 \end{array} \right\}$, $N\text{AgO}_3$ zusammengesetzt ist.

Fügt man zur wässrigen Lösung der Base Bromwasser, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag eines Bromsubstitutionsproductes, das aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert.

Was die Constitution dieser Base anbelangt, so bin ich geneigt sie als Anilin zu betrachten, worin 1 Atom Wasserstoff durch Cyan vertreten ist; $C_7H_6N_2 = C_6H_4(CN)(H_2N)$, eine Ansicht, die ich später genauer zu begründen suchen werde; hier will ich nur noch bemerken, dass diese Base mit den Chlor-Brom- und Jodanilinen, namentlich mit den Beta-Varietäten, in mannigfacher Beziehung eine grosse Uebereinstimmung zeigt.

Natürlich brauche ich kaum darauf hinzuweisen, dass die von Hofmann unter dem Namen Cyananilin beschriebene, von ihm schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Anilin erhaltene Base, mit der obigen nichts gemein hat. Die von Hofmann entdeckte Verbindung ist bekanntlich nach der Formel



zusammengesetzt und kann deshalb nicht als ein einfaches Substitutionsproduct des Anilins betrachtet werden. Ich bin darüber aus, diese neue Base im größeren Mafstabe darzustellen, besonders mit der Absicht, daraus Cyanbenzol und Cyanphenylsäure zu gewinnen.

2. Base von der Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6$.

Diese complicirt zusammengesetzte Base bildet sich, wenn man die Lösung des Additionsproductes von Cyan und Amidobenzoësäure in ziemlich concentrirter Kalilauge einige Zeit zum Kochen erhitzt. Sobald die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwunden, ist die Umsetzung als beendet anzusehen und das Kochen kann unterbrochen werden. Lässt man nun Erkalten und versetzt dann mit Essigsäure in nicht zu großem Ueberschuss, so scheidet sich nach einigem

Stehen die neue Base fast vollständig ab, während gleichzeitig gebildete Amidobenzoësäure und Oxalsäure gelöst bleiben. Um sie vollständig rein zu erhalten, genügt es, sie einmal aus heißem Wasser, dem man etwas Thierkohle zusetzt, umzukrystallisiren. Man erhält sie so in dünnen, weissen, glänzenden, rechtwinklig 4 seitigen Täfelchen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und also nach der Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Beim Erhitzen auf 120° entweicht das Krystallwasser, in höherer Temperatur schmilzt die Base und verflüchtigt sich allmählig, wobei jedoch Zersetzung eintritt. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, krystallisiert aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In kochendem Alkohol ist sie sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in kurzen dicken Nadeln. Aether nimmt sie fast gar nicht auf. Auch von Kalilauge wird diese Base gelöst, Kohlensäure aber scheidet sie aus diesen Lösungen wieder ab. Ammoniakflüssigkeit löst sie nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sie sich zu Salzen, von Essigsäure aber wird sie nicht angegriffen.

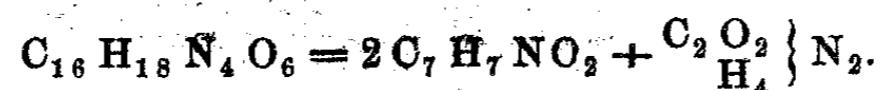
Salzsäure Verbindung: $C_{16}H_{18}N_4O_6$, $2HCl$. Ist sehr leicht löslich in heißem und schwer in kaltem Wasser. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt. Sie krystallisiert in rechtwinkligen, länglichen, vierseitigen Täfelchen, ähnlich der freien Base.

Platin Doppelsalz $C_{16}H_{18}N_4O_6$, $2HCl$, $2PtCl_2$, krystallisiert in gelben Spießen, welche in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber schwer löslich sind.

Die Bildung dieser neuen Base kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



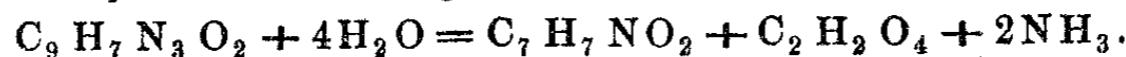
Ich habe mich vergeblich bemüht, unter den bekannten organischen **Basen** eine der eben beschriebenen analog zusammengesetzte aufzufinden und glaube deshalb, dass dieselbe als erster Repräsentant einer ganz neuen Körperklasse anzusehen ist. Betrachtet man ihre Formel etwas genauer, so ergiebt sich, dass dieselbe die Elemente von 2 Atomen Amidobenzoësäure und 1 Atom Oxamid einschließt:



Von dieser Auffassungsweise ausgehend, habe ich versucht die Base durch längere Einwirkung von Säuren und Alkalien in Amidobenzoësäure, Oxalsäure und Ammoniak zu spalten, bis jetzt aber sind alle meine in dieser Richtung angestellten Versuche fehlgeschlagen.

Ob sich dieselbe synthetisch aus Oxamid und Amidobenzoësäure darstellen lässt, werde ich später versuchen.

Ich habe oben angegeben, daß neben dieser neuen Base auch etwas Amidobenzoësäure entsteht. Dieses beweist, daß ein Theil des Additionsproduktes nach folgender Gleichung zerfällt:

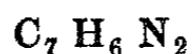


Ich will hier noch bemerken, daß diese neue Base auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Additionsproduct erhalten werden kann, wovon ich mich nachträglich überzeugt habe.

65. A. W. Hofmann: Ueber die Nitrile der Aminsäuren.

An die interessanten Beobachtungen des Hrn. P. Gries anknüpfend, sei es mir erlaubt, der Gesellschaft eine kurze Mittheilung zu machen, welche theilweise ältere, theilweise neuere Untersuchungen betrifft.

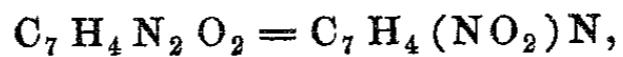
Schon vor Jahren ist mir ein basischer Körper



flüchtig durch die Hände gegangen, von dem, ich glaube, daß er, obwohl auf ganz andere Weise gebildet, gleichwohl mit der von Hrn. Gries beobachteten Base identisch ist.

Da die kurzen Angaben, welche ich über die fragliche Verbindung gemacht habe, in Deutschland kaum bekannt geworden sind, so mögen dieselben, aus den *Proceedings of the Royal Society*, vol X. pag. 599 übersetzt, hier eine Stelle finden.

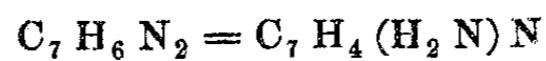
„Benzonitril liefert, wie bekannt, bei der Behandlung mit einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein starres Nitrosubstitut



welches aus Alkohol in schönen weißen Nadeln krystallisiert.

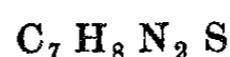
Von einer wässrigen Lösung von Schwefelammonium wird diese Nitroverbindung rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel aus, und beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein gelbrohes Öl zurück, welches langsam und unvollkommen erstarrt. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base; sie löst sich mit Leichtigkeit in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder die fixen Alkalien wieder niedergeschlagen. Die Reindarstellung der Base und ihrer Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, ein Umstand, der mich verhindert hat, die Base zu analysiren. Ich habe indessen eines ihrer Zersetzungspredkte dargestellt, dessen Untersuchung unzweifelhaft darthut, daß das Nitrobenzonitril unter dem Einfluß von

Reduktionsmitteln die wohlbekannte, bei anderen Nitroverbindungen beobachtete Metamorphose erleidet, und daß die Zusammensetzung der ölige Base durch die Formel



dargestellt wird.

In Berührung mit Schwefelammonium wird die ölige Base allmälich in eine krystallinische Verbindung verwandelt, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, sich nur mit Schwierigkeit in Wasser löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird dieser Körper in glänzenden weissen Nadeln erhalten. Die fragliche Verbindung besitzt die Eigenschaften einer wohl charakterisierten organischen Base; sie löst sich leicht in Säuren und wird durch Ammoniak oder Natron aus diesen Lösungen wieder gefällt. Mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sie sich zu einem krystallisierten Salze, welches mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag liefert. Bei der Analyse erwies sich die Base als nach der Formel



zusammengesetzt, welche über die Bildungsweise derselben keinen Zweifel läßt. Offenbar vollendet sich die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen:

- 1) $C_7 H_4 (NO_2) N + 3H_2 S = 2H_2 O + 3S + C_7 H_6 N_2$
- 2) $C_7 H_6 N_2 + H_2 S = C_7 H_8 N_2 S.$

Soweit die Uebersetzung der Mittheilung in den *Proceedings of the Royal Society*.

Seit jener Zeit bin ich zu verschiedenen Malen auf diesen Körper zurückgekommen.

Die Schwierigkeit, die Base



aus dem Nitrobenzonitril durch Behandlung mit Schwefelammonium darzustellen, ist offenbar in der großen Neigung des amidirten Nitrils begründet, nach Art der normalen Nitrile, sich mit Schwefelwasserstoff zu einem Thioamide zu vereinigen. Der Gedanke lag daher nahe, die Reduction durch ein anderes Agens zu bewerkstelligen. Die Wirkung von Eisen und Essigsäure, sowie von Zink und Chlorwasserstoffsäure auf das Nitrobenzonitril schien einen besseren Erfolg zu versprechen. Auf beiden Wegen erhält man in der That die Base rein; es stellt sich aber gleichwohl ein neues Hinderniß in den Weg, welches darin besteht, daß sich die neue Base unter dem Einfluß sehr kräftiger Reduktionsmittel in Benzonitril und Ammoniak spaltet. Bei der Reduction durch Eisenfeile und Essigsäure wird oft, wenn die Reaction etwas stürmisch wird, nichts anderes als Ammoniak und Benzonitril erhalten. Das beste Verfahren, das amidirte Benzonitril in größerer Menge zu gewinnen, ist dieses: Man löst die Nitroverbindung in Alkohol, versetzt

die Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure und bringt die Flüssigkeit mit granulirtem Zink in Berühring, bis Zusatz von Wasser nur noch eine leichte Trübung bewirkt. Läßt man nunmehr die warm gewordene Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein schön krystallisirter indifferenter Körper ab, von dem ich heute nur bemerken will, daß er der Ausgangspunkt einer besonderen Untersuchung geworden ist. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Base. Um sie zu gewinnen, versetzt man das Filtrat mit einem Ueberschuss von starker Natronlauge, hebt die oben aufschwimmende alkoholische Lösung der Base ab, wascht mit Wasser und nimmt das ungelöst bleibende Oel in Aether auf. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein gelbes Oel, welches bei der Destillation farblos wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und Aether außerordentlich löslich; auch in Wasser, obwohl viel weniger leicht, lösen sie sich auf. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich langsam oft lange wohl ausgebildete Prismen aus. Diese Prismen schmelzen bei 52° und destilliren ohne Zersetzung. Der Siedepunkt des Körpers liegt zwischen 288 und 290° .

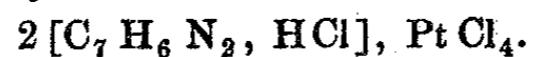
Die Analyse führt genau zu der Formel



welche durch die Untersuchung des außerordentlich löslichen, aber leicht krystallisirenden chlorwasserstoffsauren Salzes bestätigt wird. Dieses Salz enthält



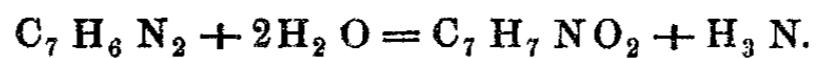
und liefert mit Platinchlorid ein ebenfalls sehr lösliches, in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Platinsalz



Auch mit den anderen Säuren bildet die Base gut krystallisirte Salze. Namentlich wird das Nitrat in schönen vierseitigen Tafeln erhalten. Das Sulfat ist sehr löslich, krystallisiert aber ebenfalls leicht. Das pikrinsaure Salz ist ein gelber, schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Die hier beschriebene Base, welche sich ihrer Bildungsweise nach zunächst als amidirtes Benzonitril darstellt, läßt sich auch als das Nitril der Benzaminsäure auffassen. Hierfür spricht in der That die Zerlegung derselben sowohl unter dem Einfluße der Alkalien, als auch der Säuren. Die Base wird von den Alkalien nur langsam angegriffen, allein bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung entwickelt sich Ammoniak, und die Lösung enthält nunmehr eine Verbindung, welche alle Eigenschaften der Benzaminsäure besitzt. In gleicher Weise läßt sich die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes längere Zeit im Sieden erhalten, ohne daß eine Zersetzung erfolgt. Digerirt man aber

die Base mit einem Ueberschuss von starker Chlorwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit bei 100°, so krystallisiert beim Erkalten die in Wasser leicht lösliche, in starker Chlorwasserstoffsäure schwer lösliche chlorwasserstoffsäure Benzaminsäure. Die Mutterlauge dieser Krystalle enthält Salmiak. Die Verbindung fixirt also, wie die normalen Nitrile, 2 Mol. Wasser



Wahrscheinlich bildet sich als Uebergangsstoff das von Chancel bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Nitrobenzamid entdeckte, später von Caboura bei der Behandlung von Benzaminsäureäther erhaltenen Benzaminamid. Mit der Darstellung des Amidobenzonitrils vervollständigt sich die Reihe der in diesen Theil der Benzoëgruppe gehörigen Verbindungen.

	Säure	Amid	Nitril
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	C_7H_7NO	C_7H_5N
Nitrobenzoësäure	$C_7H_5(NO_2)O_2$	$C_7H_6(NO_2)NO$	$C_7H_4(NO_2)N$
Amidobenzoësäure	$C_7H_5(H_2N)O_2$	$C_7H_6(H_2N)NO$	$C_7H_4(H_2N)N$

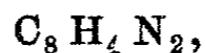
Mit Wasserstoff in *condicione nascendi* wird, wie bereits bemerkt, das amidirte Nitril zurück in Ammoniak und Benzonitril verwandelt



Ein Theil des Benzonitrils geht dabei durch weitere Wasserstoffung in Benzylamin über.

Mit Schwefelammonium in Berührung verwandelt sich das amidirte Benzonitril alsbald, unter Aufnahme von 1 Mol. Schwefelwasserstoff, in das amidirte Thiobenzamid, welches ich schon in der oben angeführten Note genauer beschrieben habe. Hier werde nur noch nachträglich bemerkt, daß sich dieser Körper schon wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers wieder in das amidirte Nitril und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Unter den Umbildungen des amidirten Benzonitrils, welche meine Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen haben, mag nur noch des Verhaltens dieses Körpers unter dem Einfluß des Chloroforms bei Gegenwart von Alkalien gedacht werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, entsteht das furchtbar riechende Formonitril der Base. Ich habe diesen Körper nicht in hinreichender Menge dargestellt, um ihn analysiren zu können, allein Analogie sowohl der Bildung als auch der Eigenschaften mit denen anderer Formonitrile ertheilt dieser Verbindung die Formel



wonach dieselbe mit dem Formonitril des Phenylendiamins isomer wird. Die verschiedene Construction beider Körper erhellt indessen schon hinreichend aus der ungleichen Spaltung derselben unter dem

Einfluss von Säuren, insofern die eine in Ameisensäure, Benzaminsäure und Ammoniak, die andere in Ameisensäure und Phenylendiamin zerfällt.

Die von dem Benzonitril abgeleitete Base hat dieselbe Zusammensetzung, wie das von Cahours und Cloëz dargestellte Cyananilid. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen zeigt, dass sie isomer, nicht identisch sind. In dem einen Falle substituirt die Cyangruppe den Wasserstoff im Phenyl, in dem anderen Falle fungirt sie, Ammoniakwasserstoff ersetzend, neben dem Phenyl.

Im Anschluss an die Beschreibung dieser Versuche, bei deren Anstellung ich von den Herren A. Geyger und G. Krämer freundlich unterstützt worden bin, möge noch eine Beobachtung über das Verhalten des Benzonitrils zu den Alkalimetallen Platz finden. Natrium greift, wie dies bereits bekannt ist, das siedende Benzonitril mit Heftigkeit an. Behandelt man das verharzte Product mit Wasser, so löst sich eine reichliche Menge von Cyannatrium auf, und aus dem in Wasser unlöslichen Anteil lässt sich eine schwer lösliche krystallinische Verbindung isoliren, welche sich bei der Analyse als identisch mit dem von Cloëz bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Kaliumcyanat erhaltenen, mit dem Benzonitril isomeren Kyaphenin erwiesen hat. Die aromatischen Nitrile verhalten sich also gegen die Alkalimetalle gerade so, wie die fetten Nitrile. Mit dem Kyaphenin wird gleichzeitig eine zweite Verbindung gebildet, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

66. A. W. Hofmann: Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere.

In einer der Gesellschaft in ihrer letzten Sitzung vorgelegten Arbeit*): Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther, habe ich einige Dampfdichtebestimmungen mitgetheilt, welche nach einem von der üblichen Methode abweichenden Verfahren ausgeführt worden sind. Heute sei es mir gestattet, einige Angaben über dieses Verfahren zu machen.

Es liegt demselben das bekannte Gay-Lussac'sche Princip zu Grunde. Die Ausführung des Versuches aber ist eine andere.

Eine etwa 1 Meter lange und 15 bis 20 Millimeter weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30 Centimeter hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfniss durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergrößern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer

*) Sitzungsberichte S. 169.

30 bis 40 Millimeter weiten und 80 bis 90 Centimeter langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mässiger Weite, welches rechtwinklig umgebogen ist; unten umfängt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher gleichzeitig von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerröhre und Glashülle gebildeten Raum strömt nun, aus einem Glas- oder Kupfergefäß entwickelt, oben ein- und unten austretend, je nach den Umständen der Dampf siedenden Wassers oder Anilindampf oder der Dampf irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Bei Anwendung von Wasser treten die unten austretenden Dämpfe ohne Weiteres in die Atmosphäre; hat man sich des Anilins oder einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit bedient, so muß für geeignete Abkühlung und Verdichtung der Dämpfe Sorge getragen werden. Ich habe mich durch directe Beobachtung von in den dampferfüllten Raum eingebrochenen Thermometern überzeugt, daß dieser Raum bei hinreichend rascher Dampfentwicklung stundenlang constant die Siedetemperatur der angewendeten Flüssigkeit besitzt, so daß man eine Temperaturbeobachtung während des Versuches füglich entbehren kann.

Soviel über die Methode der Erwärmung. Was die Einbringung der Substanz anlangt, deren Gasvolumengewicht bestimmt werden soll, so geschieht dieselbe nicht wie üblich in zugeschmolzenen Kugelchen, welche beim Erwärmen platzen, bisweilen aber auch nicht platzen, und deren Herstellung und Füllung immer eine unerquickliche Operation bleibt, sondern in kleinen Glasmäppchen mit eingeriebenem Stöpsel, welche Hr. Geifslar mit bekanntem Geschick für mich anfertigt. Ich besitze eine ganze Reihe solcher Fläschchen, welche aufsteigend von 20 bis 100 Milligrammen Wasser fassen. Wer viel nach der Gay-Lussac'schen Methode gearbeitet hat, wird diese kleine Verbesserung nicht unterschätzen. Es ist mir nicht vorgekommen, daß der Stöpsel in einem solchen Fläschchen stecken geblieben wäre, oder daß das Fläschchen während des Versuches Schaden gelitten hätte. Nicht selten springt der Stöpsel schon heraus, wenn das unten eingebaute Fläschchen in der Toricelli'schen Leere anlangt.

Ueber Beobachtungs- und Rechnungsweise nur wenige Worte. Ich habe mich bisher begnügt, die Volume direct abzulesen und die Höhe der in der Röhre schwebenden Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne mit einem gewöhnlichen Meterstocke abzumessen. Es versteht sich von selbst, daß man sich eines Kathetometers oder eines speciell hergerichteten Meßapparates mit Vortheil bedienen kann. Nöthig sind sie indessen nicht. Ueber eine bequeme Meßvorrichtung, welche nach dem freundlichen Rath des Hrn. G. Magnus construirt wurde, will ich, sobald dieselbe durch längeren Gebrauch erprobt worden, der Gesellschaft eines Näheren berichten.

Was die Rechnung angeht, so darf, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, die Spannkraft der Quecksilberdämpfe begreiflich nicht außer Acht gelassen werden. Nicht weniger sorgfältig muß man die Temperatur der Quecksilbersäule berücksichtigen, und es mag hier gleich bemerkt werden, daß gerade bei dieser Temperaturbestimmung eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden ist, weil die mittlere Temperatur an der Stelle, wo die beiden verschieden erwärmten Säulen an einander stoßen, unberücksichtigt bleiben muß. Von Einfluß auf das Ergebnis des Versuches ist diese Ungenauigkeit in der Rechnung nicht.

Der Vortheile, welche das beschriebene Verfahren bietet, sind mehrfache. Die oft angestrebte, in einfacher Weise aber noch nicht erreichte Möglichkeit nach dem Gay-Lussac'schen Principe Gasvolumengewichte auch bei höheren Temperaturen zu nehmen, ist jetzt gegeben, ohne daß man irgend wie durch den giftigen Quecksilberdampf behelligt würde. Die Dampfatmosphäre bietet eine Temperaturconstanz, wie sie mit flüssigen Bädern niemals erreicht werden kann. Die Beobachtung des Gasvolums kann, weil die den Dampf umschließende Glasschale nur wenig stärker ist als die Barometersäule, mit großer Sicherheit ausgeführt werden; überdies lassen sich auf der nur wenig weiten Barometerröhre fünftel und selbst zehntel Cubikcentimeter ohne Schwierigkeit ablesen. Der größte Vortheil aber ist jedenfalls dieser, daß man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10 Centimeter herabstimmen läßt, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Für viele Körper, die so hoch als 120° und selbst 150° sieden, lassen sich die Gasvolumengewichte noch mit großer Schärfe im Dampfe des siedenden Wassers nehmen. Ebenso ist der Dampf des bei 185° siedenden Anilins heiß genug, um das Gasvolumengewicht des Anilins selbst, des bei 198° siedenden Tolidins und des bei 218° siedenden Naphtalins mit Sicherheit zu ermitteln. Der Apparat empfiehlt sich ferner durch seine Einfachheit, durch die Leichtigkeit, mit welcher er sich handhaben läßt, und durch den Umstand, daß er, in seiner einfachsten Form wenigstens, in jedem Laboratorium vorhanden ist und in kürzester Frist zusammengestellt werden kann.

Was schließlich die Schärfe der Methode anlangt, so mögen für heute die bereits in der letzten Sitzung der Gesellschaft erwähnten Zahlenresultate *) genügen, da ich in der Kürze nochmals auf eine größere Reihe von nach dem beschriebenen Verfahren ermittelten Gasvolumengewichten, bei deren Feststellung mir Hr. Dr. Pinner werthvolle Hilfe geleistet hat, zurückzukommen gedenke. In den meisten Fällen

*) In der angeführten Abhandlung hat sich in das berechnete Gasvolumengewicht des Methylsensöls ein kleiner Fehler eingeschlichen. Auf Wasserstoff bezogen ist dieses Gasvolumengewicht 86,5 (nicht 85,5, wie angegeben), auf Luft bezogen 2,53 (nicht 2,46, wie angegeben).

wurden genau die schon früher beobachteten Ergebnisse erhalten; in einigen Fällen aber haben sich Abweichungen herausgestellt. So habe ich z. B. bei der Gasvolumengewichtsbestimmung des Dioxymethylens eine Zahl beobachtet, welche von derjenigen, welche Hr. Butlerow früher erhalten hat, wesentlich abweicht. In mehrfach wiederholten Versuchen hat sich das Gasvolumengewicht des Dioxymethylens zu 15 ergeben. Es wird also im gasförmigen Zustande wenigstens die Molekulargröße dieses Körpers durch die Formel



ausgedrückt. In einer Arbeit über die Aldehyde der Methylreihe, welche ich der Gesellschaft in der Kürze vorzulegen gedenke, werde ich die hier kurz erwähnten Versuche ausführlicher mittheilen.

67. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

(Dritte Mitteilung.)

Als Anhang zu der in der letzten Sitzung der Gesellschaft*) vorgetragenen Arbeit sei es dem Verfasser gestattet, noch einige neuere Erfahrungen nachzutragen:

Benzylsenföl.

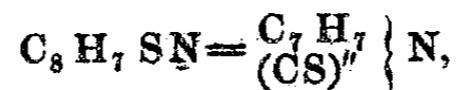
Es existirt ein mit dem Toluidin isomeres primäres Monamin, das von Herrn Mendius entdeckte Benzylamin. Seit durch die schönen Versuche der Herren Fittig und Tollens die Gegenwart der Methylgruppe in dem Toluol festgestellt wurde, haben sich über die verschiedene Constitution der isomeren Monamine bestimmte Ansichten ausgebildet. Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des primären Ammoniakfragmentes an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkerne, bei dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgepropften Methylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn man will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe an, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senfölbildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte der Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, dass die dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation der Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid liefern werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine schöne, weisse, krystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Quecksilberchlorid versetzt, bei

*) Sitzungsberichte S. 169.

der Destillation eine penetrant riechende Flüssigkeit liefert. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl in klaren Tropfen aus, welche im Wasser untersinken.

Das Benzylsenföl



isomer mit dem Tolylsenföl siedet bei ungefähr 243^0 , also einige Grade höher, als das Tolylsenföl. Das Benzylsenföl besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse, so auffallend in der That, dass es wünschenswerth erscheint, das ätherische Oel der Brunnenkresse zu untersuchen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch das Menaphtylamin, welches ich unlängst beschrieben habe*), mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl liefert, welches ich indessen noch nicht genauer untersucht habe.

68. Ph. de Clermont: Ueber einen isomeren Caprylalkohol.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Zur Fortsetzung meiner Arbeit über Caprylglycol (Comptes Rendus v. CIX, p. 80) habe ich das Caprylen mit Jodwasserstoffsäure verbunden, um daraus ein Hydrat darzustellen, welches der von Hrn. Wurtz entdeckten Körperklasse entspricht.

Das Caprylenjodhydrat bildet sich durch Erhitzen auf 100^0 von Caprylen mit bei 0^0 gesättigter Jodwasserstoffsäure. Die Reaction ist in wenigen Stunden vollendet, und das Jodhydrat findet sich am Boden des angewandten zugeschmolzenen Gefäßes. Mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und über Chlormalcalcium getrocknet, stellt es eine farblose, sich jedoch bald bräunende Flüssigkeit dar, die nur im leeren Raume unzersetzt und zwar bei 120^0 übergeht. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,33 bei 0^0 und = 1,314 bei 21^0 .

Ganz analog bildet und verhält sich das Caprylenbromhydrat. Beide werden von feuchtem Silberhydrat angegriffen, ohne dass sie reine Producte lieferten. Durch Einwirkung von Silberacetat auf das mit Aether verdünnte Jodhydrat entsteht dagegen unter lebhafter Erwärmung das entsprechende Acetat, während gleichzeitig Kohlenwasserstoff und Essigsäure frei werden. Dasselbe hat einen angenehmen Fruchtgeruch, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es geht zwischen 163 und 180^0 über, siedet also niedriger als das von Hrn. Bouis dargestellte Isomere (193^0).

Um mich zu versichern, dass ich es wirklich mit einem Acetat zu thun hatte, zersetzte ich die Verbindung durch Kochen mit Kali im

*) Sitzungsberichte S. 100.

zugeschmolzenen Rohr, erhielt das Kalisalz mit Schwefelsäure und verwandelte das Destillat in Silberacetat.

Das Caprylenhydrat $C_8 H_{18} O$ entsteht durch Einwirkung von frisch gepulvertem Kalihydrat auf das beschriebene Acetat. Am besten destillirt man das letztere über Kalihydrat im Oelbade ab. Es entsteht dabei gleichzeitig Caprylen. Das Hydrat siedet zwischen 174 und 178° ; es ist sehr beweglich, bringt auf Papier keinen Oelfleck hervor, riecht aromatisch und schmeckt brennend und nachhaltig. Sein specifisches Gewicht ist $= 0,793$ bei 23° . Vierundzwanzigstündigtes Erhitzen auf 280° verändert dasselbe nicht. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, geht es in Caprylenchlorhydrat über. Auf ähnliche Weise entsteht ein Jodhydrat, dessen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmen.

Brom wird vom Caprylenhydrat unter Wasserabscheidung absorbirt. Unter den Producten der fractionirten Destillation finden sich Caprylbromür und Caprylenbromhydrat.

Die angeführten Eigenschaften und Reactionen weichen von denen des Bouis'schen Alkohols und seiner Derivate ab. Wenn diese Unterschiede geringer sind, als in den ersten Gliedern der fetten Reihe, so liegt das vermutlich daran, dass mit dem Wachsen der möglichen Isomeriefälle die Differenzen kleiner werden. Nimmt man nämlich an, dass die Grenzwerte der Unterschiede für die Mitglieder einer Gruppe von Isomeren dieselben sind, so haben sich für kohlenstoffreiche Gruppen mehr Glieder in denselben Werth zu theilen. Der Alkohol von Hrn. Bouis und der eben beschriebene scheinen ziemlich benachbarte Glieder der betreffenden Gruppe von Isomeren zu sein.

Mittheilungen.

69. S. Arndt: Ueber Carvol und Cymol. (Vorläufige Notiz.)

Die Homologen des Benzols, welche 10 Atome C enthalten, verdienen besonderes Interesse, weil sie in einer nahen Beziehung zum Terpentinöl und Kamphor stehen. Die Natur dieser Kohlenwasserstoffe ist noch nicht hinreichend erforscht, so weiss man z. B. vom Cymol aus oleum cuminum cymini nur, dass es bei der Oxydation Terephthalsäure giebt. Es ist aber nicht nachgewiesen, welche Kohlenwasserstoffgruppen als Seitenketten des Benzols anzunehmen sind, da es mit dem einzigen synthetisch dargestellten $C_{10} H_{14}$, dem Diäthylbenzol, nicht identisch ist. —

Zum Ausgangspunkt der Untersuchung wurde das Carvol aus dem Kümmelöl (oleum carvi) gewählt, ein Körper, der die Zusammensetzung des Cymols besitzt, worin ein H durch HO ersetzt ist; es könnte

hiernach vermutet werden, dass das Carvol, ähnlich wie das isomere Thymol, eine Art von Phenol sei. Das Verhalten dieser Substanz macht aber die Annahme unmöglich, weil das Carvol sich nicht in Kalilauge löst und durch Behandlung mit Aetzkali in einen Körper, das Carvacrol übergeht, welcher bei derselben Zusammensetzung ganz die Eigenschaften der Phenylsäure besitzt. — Leitet man Carvol über erhitzten Zinkstaub, so erhält man nach Behandlung des Productes mit Na ein Oel, welches aus 2 Kohlenwasserstoffen besteht, von denen der eine bei 173° , der andere von 176° bis 178° siedet. Der bei 173° siedende Theil hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und ist offenbar als ein Reductionsproduct des andern Theils, des von 176 bis 178° siedenden $C_{10}H_{14}$ zu betrachten, ähnlich wie Hr. Dr. Weyl bei Behandlung von Kamphor mit Jodwasserstoff, außer dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ auch den reducirteren $C_{10}H_{20}$ erhalten hat. Es könnte auffallen, dass erhitzter Zinkstaub als Wasserstoff zuführendes Mittel dienen kann, es wird indessen leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass im käuflichen Zinkstaub grosse Mengen von Zinkoxydhydrat enthalten sind, welche beim Erhitzen Wasser abgeben und unter dem Einfluss des metallischen Zinks freien Wasserstoff liefern können. Man kann die Fähigkeit des Zinkstaubs Wasserstoff zuzuführen, erhöhen, wenn man während des Processes Wasserdampf darüber leitet; so zeigte sich bei Anwendung von wasserhaltigem Carvol, dass die Ausbeute an $C_{10}H_{16}$ reichlicher war als bei trocknem. Dieser Kohlenwasserstoff giebt mit Chromsäure und Salpetersäure Terephthalsäure und verhält sich überhaupt in seinen Reactionen wie ein Wasserstoffadditionsproduct von $C_{10}H_{14}$ und es ist nicht identisch mit dem im Kümmelöl frei vorkommenden $C_{10}H_{16}$, dem Carven, da dieses bei der Oxydation keine Terephthalsäure, sondern Essigsäure und Harz giebt und sich mit $2HCl$ zu einer krystallisirenden Verbindung vereinigt. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ gehört also nicht in die Gruppe der eigentlichen Terpene, sondern steht dem Cymol aus dem Röm. Kümmelöl nahe. Bei näherer Untersuchung zeigte sich auch wirklich, dass der mit Zinkstaub aus dem Carvol erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ mit dem Cymol aus Röm. Kümmelöl sich so ähnlich verhielt, dass sie wahrscheinlich identisch sind. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefern beide eine reichliche Menge von Terephthalsäure; mit rauchender Schwefelsäure geben sie dieselben Sulfosäuren, welche gleiche Eigenschaften besitzen.

Nächste Sitzung am 12. October.

Sitzung vom 12. October.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird die letzte Nummer der „Berichte“ in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Zum auswärtigen Mitgliede der Gesellschaft wird gewählt:

Hr. Prof. Franz Schulze in Rostock.

Seit der letzten Sitzung der Gesellschaft sind an Geschenken für die Bibliothek eingegangen:

Prof. E. Erlenmeyer: Lehrb. d. organ. Chemie, I. u. II. Lief.

Prof. Max Zägerle: Lehrb. der Chemie, I. Abthlg.

Dr. H. L. Buff: Ueber das Studium der Chemie.

Dr. H. Wichelhaus: Ueber die Lebensbedingungen der Pflanze.

Prof. Gust. Hinrichs:

a) Chemical report on the fuel, rocks and water of Jowa.

b) On the spectra and composition of the elements.

c) Atommechanik oder die Chemie eine Mechanik der Pan-
atome.

Prof. W. Knop: Vorläufige Mittheilung über eine Methode zur
Spaltung der Eiweißkörper. (Separat-Abdruck.)

Prof. F. Zöllner: Ueber Farbenbestimmung der Gestirne. (Se-
parat-Abdruck.)

Vorträge.

70. H. L. Buff: Ueber das spec. Volum des Aethyl- und Amyl- senföls und des Schwefelcyanäthyls.

Die interessante Entdeckung von Verbindungen, welche isomer mit den Schwefelcyanäthern, und in ihrem Verhalten dem Senföle analog sind, legte mir den Wunsch nahe, das spec. Volumen einiger dieser Verbindungen zu bestimmen. Auf mein Ersuchen hatte der Entdecker der Senfölireihe, Hr. A. W. Hofmann, die Güte, mir zum Zweck einer solchen Untersuchung seinen Vorrath an Aethyl- und Amylsenföl zur Disposition zu stellen, und habe ich daneben, des Vergleiches wegen, auch Schwefelcyanäthyl auf das spec. Gewicht und die Ausdehnung untersucht.

Die von mir erhaltenen Resultate sind:

Aethylsenföl: corr. Siedepunkt $133^{\circ},2$;
 spec. Gew. bei 0° 1,01913 und 1,019375,
 " " " $21^{\circ},4$ 0,997525,
 " " " 22° 0,997235,
 " " " $133^{\circ},2$ 0,87909 und 0,873513;
 spec. Volum 99,78 und 99,59.

Amylsenföl: corr. Siedepunkt 182° ;
 spec. Gew. bei 0° 0,957538,
 " " " 17° 0,94189,
 " " " 182° 0,78749; und
 spec. Volum 163,81.

Schwefelcyanäthyl: corr. Siedepunkt 146° ;
 spec. Gew. bei 0° 1,03300,
 " " " 19° 1,01261,
 " " " 23° 1,00238,
 " " " 146° 0,870135 und 0,869367;
 spec. Volum 99,98 und 100,07.

Diese Resultate befinden sich in genügender Uebereinstimmung, sowohl mit denjenigen welche Kopp *) bei der Untersuchung des spec. Gew. und der Ausdehnung von Schwefelcyanmethyl und Allylsenföl erhalten hat, als auch mit den Zahlen, welche wir den Arbeiten des genannten Forschers zur Berechnung des spec. Volum ver danken. Das spec. Volum der Senföle und der Schwefelcyanäther führt also zu der Annahme, dass beide Klassen von Verbindungen Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan verbunden und den Schwefel außerhalb der Radicale enthalten, indem sich unter diesen Voraussetzungen das spec. Volum des Schwefelcyanäthyls und des Aethylsenföls zu 100,1, und dasjenige des Amylsenföls zu 166,3 berechnet, welche Zahlen von den gefundenen nicht erheblich abweichen.

Ich beschränke mich darauf dieses Verhältniss, welches bei dem so verschiedenen chemischen Verhalten der Senföle und Schwefelcyanäther ein höchst auffallendes ist, hervorzuheben.

Berlin, Universitäts-Laboratorium.

71. H. L. Buff: Ueber Alphahexylen und Alphaamylen.

Das Studium der Metamorphosen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ hat gezeigt, dass dieselben in wenigstens zwei Klassen zu trennen sind. Zu der einen Klasse gehört Aethylen, welches in den gewöhn-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XC VIII, 367 und C, 19.

lichen Alkohol übergeführt werden kann, während Propylen und einige andere Kohlenwasserstoffe in eine zweite Klasse gehören, da sie unter den Verhältnissen, unter welchen Aethylen Aethylalkohol giebt, Pseudoalkohole geben.

Diese Thatsachen erklären sich sehr einfach, wenn man, abweichend von der Ansicht vieler Chemiker, annimmt, im Aethylen, Acetylen etc. und den damit homologen Kohlenwasserstoffen seien nicht doppelt verbundene, sondern 1, 2 oder mehrere Kohlenstoffatome in bivalenter Form enthalten.

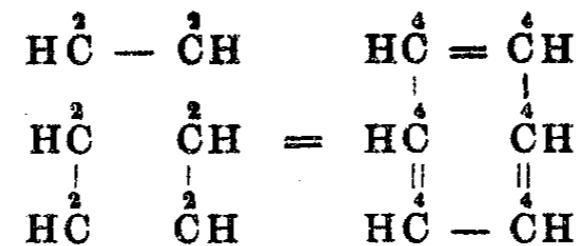
Als Gründe für diese Annahme betrachte ich:

- 1) die leichte Verbindbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe mit anderen Körpern,
- 2) die Leichtigkeit mit der sie sich in Condensationsproducte verwandeln, und
- 3) das, wie es scheint, grössere specifische Volum dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber den Verbindungen von ausschliesslich vierwerthigen Kohlenstoffatomen.

Bekanntlich verbinden sich die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ mit grosser Heftigkeit und unter starker Erwärmung mit Brom; ein wesentlich abweichendes Verhalten gegen dieses Element zeigt aber Benzol, in welchem schon seit längerer Zeit mehrfach verbundene Kohlenstoffatome angenommen werden, indem es sich nur langsam und schwierig damit verbindet. Hiernach scheint es mir nicht erlaubt zu sein die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ und Benzol in eine und dieselbe Klasse von Verbindungen zu bringen, und wenn dieselben auch in mehrere Unterabtheilungen, von welchen die eine, nach der herrschenden Annahme, doppeltverbundene, kettenförmig vereinigte, und eine andere doppeltverbundene, und nach Kekulé, ringförmig vereinigte Kohlenstoffatome enthält, getheilt wird. Beiläufig sei hierzu bemerkt, dass eine Verbindung der Formel $H_2 C = CH_2$ beiden Klassen zugezählt werden müsste.

Um an einen Fall von Condensation zu erinnern, führe ich die durch Berthelot beobachtete, so merkwürdige Umwandlung von Acetylen in Benzol an. Sie lässt sich offenbar nicht verstehen, wenn jener Körper dreifach verbundene Kohlenstoffatome enthält, während sie unter der Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen in diesem Gase durch das Thätigwerden von ruhenden Affinitäten erklärt wird: Acetylen verwandelt sich in Benzol, wenn die Kohlenstoffatome den zweiwerthigen Zustand mit dem vierwerthigen vertauschen, und sich hierbei drei Moleküle zu einem Molekül verdichten.

Die folgende einfache Gleichung giebt dieser Vorstellung einen übersichtlichen Ausdruck:



3 Mol. Acetylen. 1 Mol. Benzol.

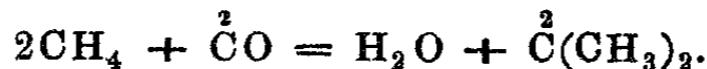
In Betreff der Bedeutung des specifischen Volums flüchtiger-flüssiger Verbindungen für die Beurtheilung ihrer Constitution verweise ich auf meine Abhandlung über eine Beziehung des Gesetzes der multiplen Proportionen zu dem specifischen Volum S. 129 des 4ten Supplementbandes der Annalen der Chemie und Pharmacie.

Wenn nun im Aethylen und den damit homologen Kohlenwasserstoffen je ein Atom Kohlenstoff bivalent enthalten ist, so müssen die höheren Glieder dieser Reihe, auch bei einfach-kettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, in isomeren Formen möglich sein: das zweierthige Kohlenstoffatom kann ein Endglied der Kohlenstoffkette bilden, oder aber es kann ein mittleres Kohlenstoffatom sein. Nach dieser Vorstellung lassen sich beispielsweise zwei isomere Kohlenwasserstoffe der Formel C_3H_6 erwarten:

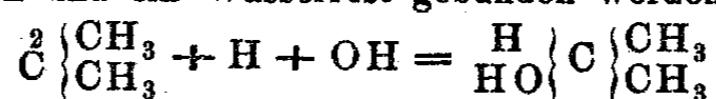
- 1) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{2}{\text{C}}\text{H}$, und
- 2) $\text{CH}_3 - \overset{2}{\text{C}} - \text{CH}_3$.

Der Kohlenwasserstoff der ersten Formel, welcher als Alphapropylen bezeichnet werden kann, würde dem Aethylen, $\text{CH}_3 - \text{CH}$, entsprechen. Derselbe ist noch unbekannt, man kennt aber den Kohlenwasserstoff der zweiten Formel, welche dem bekannten Propylen nach seiner Bildung bei der Einwirkung von Grubengas und Kohlenoxyd zukommt.

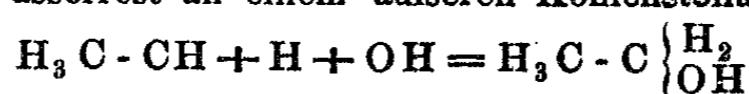
Man hat:



Das bekannte Propylen (Betapropylen) giebt Acetonalkohol, wenn durch die zwei freien Affinitäten des mittleren Kohlenstoffatoms ein Atom Wasserstoff und ein Wasserrest gebunden werden:



Aethylen liefert unter denselben Bedingungen normalen Alkohol, welcher den Wasserrest an einem äußeren Kohlenstoffatom enthält:



Diejenigen Alkohole welche den Wasserrest an einem der äußeren Kohlenstoffatome enthalten geben bei der Oxydation Aldehyde; sie lassen sich daher als Aldehydalkohole von denjenigen Alkoholen unterscheiden, welche den Wasserrest an einem mittleren Kohlenstoffatom gefesselt besitzen, und welche bei schwacher Oxydation Acetone geben, wonach sie als Acetonalkohole bezeichnet werden können.

Das bekannte Amylen nun verhält sich nach den Untersuchungen von Würtz wie Betapropylen: es liefert, wie Kolbe zuerst erkannte, ein Oxyhydrür, welches den Wasserrest an einem der mittleren Kohlenstoffatome gebunden enthält. Nach den Untersuchungen von Wanklyn und Erlenmeyer liefern Hexylen aus Mannit, und nach derjenigen von de Luynes Butylen aus Erythrit ebenfalls solche Oxyhydrüre.

Nach den eben dargelegten Ansichten in Betreff der Constitution der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ erkannte ich leicht, dass in der Isolirung des Aethylen aus Aethylidenchlorür durch Natrium, welche Tollens kennen gelehrt hat, ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Aldehydalkohol gebenden Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n}$ vorgezeichnet sei.

Gemeinschaftlich mit Herrn A. Geibel habe ich schon vor einiger Zeit *) das mit dem Aethylen normal-homologe Hexylen (Alpha-hexylen) dargestellt. Wir erhielten dasselbe bei der Einwirkung von Natrium auf zweifach-gechlorten Hexylwasserstoff; es gab uns beim Erhitzen mit Salzsäure ein Chlorür, welches nach seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Chlorhexyl aus Hexylwasserstoff identisch zu sein schien und welches mit essigsauren Salzen Hexylacetat lieferte. Letzteres habe ich nun näher untersucht und festgestellt, dass es in der That identisch mit dem Acetat ist, welches Pelouze und Cahours **) aus Hexylwasserstoff durch Hexylchlorür erhalten haben. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge giebt das Acetat Hexylalkohol, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem Alkohol von Pelouze und Cahours ist; bei der Oxydation lieferte derselbe Capronsäure, das normale Oxydationsproduct des Hexylalkohols.

Zur Darstellung von Alphaamylen habe ich zuerst Chloramyl durch Einleiten von Salzsäure in Amylalkohol bereitet, dann das Chloramyl mit Chlor behandelt, das gebildete einfach-gechlorte Chloramyl durch fractionirte Destillation aus den entstandenen Substitutionsproducten isolirt, und durch Natrium zersetzt.

Das gechlorte Chloramyl (Amylidenclorür) verhält sich gegen Natrium ganz ähnlich wie Hexylidenchlorür; die Reaction beginnt schon bei 65° , es entsteht eine gallertförmige Masse, und diese entwickelt beim stärkeren Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe, woraus durch fractionirte Destillation ein Kohlenwasserstoff isolirt wurde, welcher ähnliche physikalische Eigenschaften wie das bekannte Amylen besitzt. Ueber die nähere chemische Untersuchung dieses Amylens werde ich später Bericht erstatten. Vorläufig gebe ich demselben aber schon den Namen Alphaamylen,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLV, 110.

**) Ebendas. CXXVII, 190.

indem ich nicht bezweifle, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Chloramyl das zweite Chloratom, wie bei der Einwirkung auf Chloräthyl und Chlorhexyl, an das Kohlenstoffatom tritt, welches schon mit einem Chloratom direct verbunden ist. Hiernach würde dem gechlorten Chloramyl die Formel $C_4H_9 \cdot CHCl_2$ zukommen, und diese führt zu $C_4H_9 \cdot CH$, der Formel für Alphaamylen, für den daraus isolirten Kohlenwasserstoff.

Berlin, org. Laboratorium der Gew.-Academie.

72. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociationserscheinungen.
(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

Die Dissociationserscheinungen stehen in scheinbarem Widerspruch mit der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß alle Moleküle eines Körpers der zersetzen Kraft der Wärme den gleichen Widerstand entgegen setzen und deshalb alle bei einer und derselben Temperatur zerlegt werden müssen.

Pfaundler *) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, wie dieser Widerspruch durch die dynamische Gastheorie gelöst wird.

Es ist nach dieser Theorie bekanntlich die Temperatur eines Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der Molecularbewegung, die wir als Wärme beobachten. Die lebendige Kraft der einzelnen Moleküle kann in Folge der fortwährenden Zusammenstöße nicht jener mittleren lebendigen Kraft gleich sein. Die Temperatur eines Moleküles kann innerhalb ziemlich beträchtlicher Gränzen schwanken und wird im Allgemeinen von der mittleren Temperatur des Gases, die das Thermometer anzeigt, verschieden sein. Werden nun die Moleküle eines Gases bei einer bestimmten Temperatur zersetzt und liegt die Mitteltemperatur in der Nähe der Zersetzungstemperatur, so wird diese letztere von einigen Molekülen überschritten, und wir beobachten die Erscheinung der Dissociation.

Diese Erklärung wurde von Naumann **) weiter ausgebildet, welcher zeigte, wie der Grad der Zersetzung von der relativen Lage der Mitteltemperatur und Zersetzungstemperatur, und von der Vertheilung der Temperaturen unter die Moleküle abhängt.

Es liegt nun nahe, über die Art der Vertheilung der Temperaturen eine Hypothese zu machen, die in der dynamischen Gastheorie schon öfter ***) angewendet wurde, die Hypothese nämlich, die Ver-

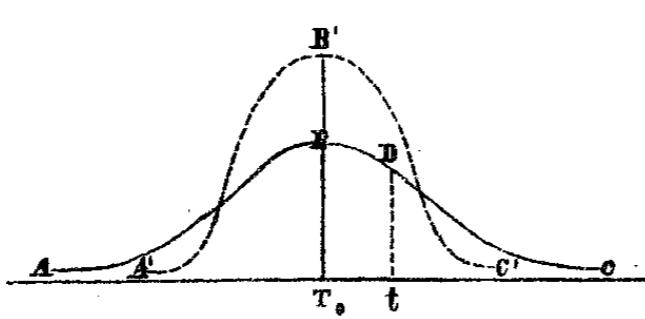
*) Pogg. Ann. Bd. 131 S. 60.

**) Ann. Chem. Pharm. V. Suppl. Bd. 341.

***) Von Clausius, Maxwell und Andern wurde die in Rede stehende Hypothese eigentlich nur auf die Vertheilung der Geschwindigkeiten bei der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Moleküle angewendet. Die Bewegung, welche die

theilung geschehe, wie es die Wahrscheinlichkeitstheorie verlangt, nach der sog. Wahrscheinlichkeitsfunction.

Fig. 1.



In Fig. 1 ist diese Vertheilung durch graphische Darstellung veranschaulicht. Die Abscissen stellen die Temperaturen dar, die zugehörigen Ordinaten die relative Anzahl der Moleküle, welche jene Temperaturen besitzen, wenn die

Mitteltemperatur bei T_0 liegt. Es verhält sich demnach z. B. die Anzahl der Moleküle von der Temperatur t zur Anzahl der Moleküle von der Temperatur T_0 wie Dt zu $B T_0$. Die Anzahl der Moleküle nimmt nach beiden Seiten in gleicher Weise ab für Temperaturen, die sich von der Mitteltemperatur entfernen.

Für den vorliegenden Zweck kommt es darauf an, die relative Anzahl der Moleküle zu kennen, welche eine bestimmte Temperatur, die Zersetzungstemperatur, überschreiten. Man erhält die Anzahl, wenn man sämmtliche Ordinaten von der betreffenden Temperatur aufwärts addirt. Mit andern Worten, das Verhältnis der Anzahl der Moleküle, welche die Zersetzungstemperatur überschreiten, zu der Anzahl der Moleküle, welche diese Temperatur nicht erreichen, ist gleich dem Verhältnis der beiden Flächentheile, in welche die Fläche $ABCT_0$ durch die Ordinate der Zersetzungstemperatur zerlegt wird. Wie die Figur zeigt, ist demnach die Anzahl der Moleküle über und unter der Mitteltemperatur gleich groß.

Wie das Verhältnis $= \frac{x}{y}$ für eine beliebige Mitteltemperatur $= T_0$ und eine bestimmte Zersetzungstemperatur $= t$ sich mathematisch ausdrücken lässt, kann ich hier nur anführen. Es ist nämlich

$$x = \frac{h}{V\pi} \int_{-\infty}^{T_0} dT \cdot e^{-\frac{h^2}{k} (T - T_0)^2};$$

$$y = \frac{h}{V\pi} \int_t^{+\infty} dT \cdot e^{-\frac{h^2}{k} (T - T_0)^2};$$

worin e und π die bekannten Zahlen und T die variable Temperatur der einzelnen Moleküle bezeichnet.

Die Größe h hängt von der Natur des betrachteten Körpers ab. Die Fig. 1 zeigt nämlich im Allgemeinen die Form der Vertheilungs-

Zersetzung bewirkt, ist zwar anderer Art, indes wird sie nach Größe und Richtung durch dieselben Ursachen hervorgebracht und ich halte deshalb eine weitere Rechtfertigung der Anwendung der Hypothese hier für unnötig.

curve; allein es ist klar, dass Curven von ähnlicher Form, wie etwa A'B'C' unendlich viele existiren können, und in der That lehrt die Erfahrung, dass für verschiedene Körper die Curve eine verschiedene ist. Bei den Einen steigt dieselbe steiler an, bei Andern breitet sie sich flacher aus und gleichzeitig nähern sich die Punkte, in welchen die Curve der Abscissenaxe sich nähert, mehr oder weniger der Mitteltemperatur. Diese Unterschiede bestimmen die Größe h , deren Abhängigkeit von anderen Eigenschaften eines Körpers vorläufig unbekannt ist. Wir finden nun, dass für jeden Körper die Form der Curve durch einen bestimmten Werth von h unzweideutig charakterisiert ist.

Sind für einen dissociationsfähigen Körper h und t bekannt, so kann man das Verhältniss $x:y$ der zersetzen zu den unzersetzen Molekülen für beliebige Mitteltemperaturen berechnen. Die daraus abgeleitete scheinbare Dichte des Körpers erlaubt dann die Theorie mit der Beobachtung zu vergleichen. Ist die theoretische Dichte des unzersetzen Körpers = A und zerfällt ein Molekül durch die Wärme in n Moleküle, so ist die scheinbare Dichte

$$D = \frac{A}{x + ny}$$

Setzt man in diese Formel die Werthe von x und y , welche die angenommene Hypothese lieferte, so erhält man noch einigen Transformationen

$$D = \frac{2A}{(n+1) - \int d\xi \frac{2(n+1)e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}}};$$

oder für den bis jetzt allein beobachteten Fall, dass $n = 2$ ist:

$$D = \frac{2A}{3 - \int d\xi \frac{2e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}}};$$

worin ξ für $h(T - T_0)$ und ξ_1 für $h(t - T_0)$ der Kürze wegen gesetzt ist.

Für die numerische Rechnung müssen nun zuerst t und h aus der Beobachtung bestimmt werden. Für t ist dies ziemlich leicht, da, wenn $t = T_0$ ist, $x = y = \frac{1}{2}$ wird, wie oben schon erwähnt. t ist daher gleich derjenigen Mitteltemperatur, bei welcher die beobachtete Dichte

$$D = \frac{A}{\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2}} = \frac{2}{3}A$$

ist.

h bestimmt sich in folgender Weise mit Hülfe von Tafeln *), welche für jeden Werth von ξ_1 den Werth des Integrals in obiger Formel angeben. Schreibt man jene Gleichung

$$\int_0^{\xi_1} d\xi \frac{2e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}} = 3 - \frac{2A}{D},$$

berechnet damit für irgend ein beobachtetes D den Werth des Integrals und sucht den dazugehörigen Werth von ξ_1 , so liefert die Gleichung, welche ξ_1 definiert, den Werth von h , wenn vorher t bestimmt ist.

Hat man so h und t gefunden, so giebt das umgekehrte Verfahren in einfachster Weise die Werthe von D für beliebige T_0 . Die folgenden Tabellen enthalten das Resultat einer solchen Rechnung verglichen mit der direkten Beobachtung, für die drei Körper, für welche die Veränderung der Dampfdichte in Folge der Zersetzung am ausführlichsten studirt ist.

I. Bromwasserstoffs-Amylen.

$t = 245$. $h = 0,0178$.

T_0	D		T_0	D	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
140,0	5,37	5,22	215,0	4,12	4,28
152,0	5,37	5,19	225,0	3,68	4,01
155,8	5,18	5,17	236,5	3,83	3,70
160,5	5,32	5,15	248,0	3,30	3,43
165,0	5,14	5,13	262,5	3,09	3,14
171,2	5,16	5,08	272,0	3,11	2,99
173,1	5,18	5,06	295,0	3,19	2,76
183,3	5,15	4,94	305,3	3,19	2,71
185,5	5,12	4,91	314,0	2,98	2,67
193,2	4,84	4,78	319,2	2,88	2,66
195,5	4,66	4,74	360,0	2,61	2,62
205,2	4,39	4,52			

II. Phosphorchlorid.

$t = 198^\circ$. $h = 0,011$.

T_0	D		T_0	D	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
182	5,08	5,14	274	3,84	3,83
190	4,99	4,96	288	3,67	3,75
200	4,85	4,76	289	3,69	3,74
230	4,30	4,26	300	3,65	3,70
250	4,00	4,02			

*) Berliner Astronomisches Jahrbuch 1884.

III. Unteralpetersäure.

 $t = 58. \ h = 0,0209.$

T_0	D		T_0	D	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
26,7	2,65	2,71	* 79,0	1,84	1,84
* 28,0	2,70	2,68	80,6	1,80	1,82
* 32,0	2,65	2,61	90,0	1,72	1,74
35,4	2,53	2,54	100,1	1,68	1,68
39,8	2,46	2,46	111,3	1,65	1,64
49,6	2,27	2,27	121,5	1,62	1,62
* 52,0	2,23	2,23	135,0	1,60	1,59
60,2	2,08	2,09	154,0	1,58	1,59
70,0	1,92	1,94	183,2	1,57	1,59
* 70,0	1,95	1,94			

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erscheint als genügend, wenn man beachtet, dass die Beobachtungsfehler, besonders bei hohen Temperaturen, sehr bedeutende sein können. Meinen Rechnungen ist ferner die thoretische Dichte zu Grunde gelegt. Wenn die betrachteten Körper in der Nähe des Siedepunktes eine höhere Dichtigkeit besitzen, so muss dies die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung auch im fernerem Verlaufe stören. Bei der Unteralpetersäure ist die Uebereinstimmung am vollkommensten, und gerade bei dieser ist die Genauigkeit der Beobachtung am besten verbürgt, da einmal die Versuchstemperaturen niedriger sind, und da sich außerdem die Angaben von zwei Beobachtern (Deville und R. Müller, die Angaben des letzteren sind in der Tabelle mit einem * bezeichnet) controlliren.

Ich will noch bemerken, dass die Rechnung bei der Unteralpetersäure und dem Phosphorchlorid auf der Voraussetzung ruhen, dass wirklich dampfförmige Moleküle von den Formeln N_2O_4 und PCl_5 existiren, was nicht alle Chemiker zugeben.

Nach Naumann*) liegt die Temperatur des Anfanges der Dissociation näher bei der Zersetzungstemperatur als die Temperatur des Endes derselben und die Zunahme der Dissociation geht nicht ganz in derselben Weise vor sich, wie die Abnahme.

In die Sprache meiner Theorie übersetzt heißt dies, h muss mit steigender Temperatur abnehmen. Ich habe h trotzdem constant angenommen, einmal weil mir die Schlussfolgerung, auf welchen die Ansicht Naumanns ruht, nicht die nötige Strenge zu besitzen scheint, und weil zweitens die Erfahrung zeigt, dass, wenn sich h wirklich ändert, diese Änderung bei der bis jetzt erreichten Genauigkeit

*) I. c. S. 366.

der Beobachtung nicht bemerkt werden können. Vielleicht entscheiden in dieser Richtung einige Versuche über die Dichte des bromwassserstoffs. Amylen, die ich nächstens nach der Bunsen'schen Methode anzustellen Gelegenheit haben werde.

Heidelberg, Okt. 1868.

73. A. Vogel: Ueber den Phosphorsäuregehalt einiger Kalisalze.

Auf das Vorkommen von Phosphorsäure im Weinstein, so wie in der hieraus dargestellten Potasche ist schon früher aufmerksam gemacht worden. v. Kobell *) hat den Niederschlag, welcher in der genau neutralisirten Lösung des aus gewöhnlicher Potasche sowohl als auch aus Weinstein gewonnenen kohlensauren Kali's durch Chlorcalcium entsteht, als phosphorsauren Kalk mittelst des Löthrohres nachgewiesen. Bei der Prüfung verschiedener Sorten von kohlensaurem Kalk habe ich diese Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden; in einer jeden derselben konnte ein Gehalt an Phosphorsäure erkannt werden. Auch in dem aus gereinigtem Weinstein des Handels dargestelltem kohlensauren Kali war Phosphorsäure vorhanden. Nur der durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigte Weinstein lieferte ein Phosphorsäure-freies Kali, wie dies am angegebenen Orte auch schon hervorgehoben ist. Sogar das officinelle essigsaure Kali zeigte Spuren von Phosphorsäure.

Es ist versucht worden, in einigen Potaschensorten die Phosphorsäure quantitativ nach den bekannten Methoden mit essigsaurem Uranoxyd und molybdänsaurem Ammoniak zu bestimmen. Gereinigtes kohlensaures Kali aus gewöhnlicher Potasche dargestellt ergab 0,2 pCt. Phosphorsäure, das kohlensaure Kali aus dem gereinigten weissen Weinstein des Handels 0,12 bis 0,15 pCt. Phosphorsäure. Ebenso ergaben sich Spuren von Phosphorsäure in dem durch Alkohol hergestellten kaustischen Kali, wenn hierzu nicht mehrmals umkrystallisirter Weinstein verwendet worden war.

Da die Angabe auch ganz geringer Mengen von Phosphorsäure bei Mineralanalysen niemals ohne Bedeutung ist, so dürfte auf den möglichen Gehalt der zu analytischen Zwecken verbrauchten Sorten von kaustischem und kohlensaurem Kali an Phosphorsäure immerhin einige Rücksicht zu nehmen sein.

*) Kastner's Archiv, Bd. 8. S. 620.

74. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution der Silikate.

Bekanntlich bilden die Silikate weitaus die Mehrzahl der in der Natur vorkommenden unorganischen Verbindungen, der Mineralien. Die Kenntniß ihrer Zusammensetzung ist gleich wichtig für die Chemie im Allgemeinen, für die Mineralogie im Besonderen und für die Geognosie, weil sie theils für sich, theils im Gemenge den größten Theil der krystallinischen Gesteine, d. h. das Grundmaterial des uns bekannten Theils der festen Erdmasse bilden, aus dessen mechanischer und chemischer Zersetzung und Umbildung die jüngeren Gebirgsarten entstanden sind.

Die Kenntniß der chemischen Zusammensetzung der Silikate ist heute ziemlich weit fortgeschritten, doch lange noch nicht vollständig. Zweifelhaft ist die chemische Natur noch bei vielen seltenen Silikaten; andere sind offenbar Gemenge oder befinden sich in theilweise zersetzen Zustande. Sieht man von allen diesen ab, und richtet den Blick ausschließlich auf diejenigen, deren Zusammensetzung wir mit Sicherheit zu kennen glauben, so findet man immer noch eine so große Mannigfaltigkeit in den Zahlenresultaten der Analysen und in den darauf gebauten Formeln, wie sie bei keiner anderen Säure in den Salzen sich wiederholen.

Der nächste Grund dieser Erscheinung liegt in der meist sehr langsam erfolgten Bildung der Mineralien. Welche Zeiträume gehörten dazu, centnerschwere Bergkrystalle oder auch nur jene großen Kystalle von Schwerspath hervorzubringen, die unbezweifelt aus wässrigen Flüssigkeiten angeschosson sind? Diese unendlich langsame Ausscheidung aus Lösungen sehr verschiedenen Stoffgehalts hat besonders bei den Silikaten zur Entstehung isomorpher Mischungen geführt, welche hier so überwiegen, daß die einzelnen Grundverbindungen zurücktreten, und zum Theil noch gar nicht gefunden sind. Isomorph zusammengelagerte Silikate können sehr complicirter Natur sein und dem Analytiker manche Schwierigkeiten bereiten.

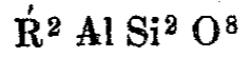
Aber es ist noch ein anderer Punkt, der die Silikatformeln oft complicirt macht. Das ist die erstaunlich große Zahl von Sättigungsstufen, welche die Kieselsäure in ihren Salzen darbietet und worin sie alle anderen Säuren übertrifft. Das Atomverhältniß von Metall und Silicium in den Silikaten ist also ein sehr mannigfaches und sehr oft kein einfaches.

Eine Kieselsäure im Sinne der neueren Chemie kennen wir nicht, d. h. es fehlt ein Silikat, in welchem an Stelle von Metall lediglich Wasserstoff stünde. Was man früher Kieselsäurehydrate nannte, sind nach meinen Untersuchungen sehr lose Hydrate des Anhydrids, $\text{SiO}_2 \cdot x \text{aq}$, und die Hypothese einer Säure $\text{H}^4 \text{SiO}_4$ ist eine ganz überflüssige, da die Bildung der Silikate auf trockuem oder nassem Wege

stets mittelst des Anhydrids erfolgt. Die Existenz einer wirklichen Kieselsäure ist ebenso wenig eine Nothwendigkeit als die einer Kohlensäure H^4CO^4 oder H^2CO^3 und vieler ähnlichen Säuren, und es heißt der Phantasie einen ungebührlichen Spielraum lassen, wenn man jeder Sättigungsstufe eine besondere Säure substituirt oder gar Säuremodifikationen voraussetzt da, wo die Natur der Salze gar keinen Anlaß zu solchen Hypothesen darbietet.

Seit langer Zeit habe ich dieses Gebiet der Chemie mit Vorliebe verfolgt und bin immer mehr zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Anzahl der Silikatstufen lange nicht so groß ist, wie man glaubt, daß namentlich die complicirteren bei schärferer Prüfung fast ganz verschwinden, und also die Constitution der Silikate im Allgemeinen eine sehr einfache ist.

Zu dieser Vereinfachung haben allerdings gewisse Anschauungen mitgewirkt, welche der neueren Chemie eigen sind, und dieser Umstand erscheint mir von großer Bedeutung. Ein Beispiel möge zur Erläuterung dienen. Die große Glimmergruppe enthält eine Abtheilung, welche wir Kaliglimmer nennen. Es sind dies Silikate von K und Al, und H. Rose begründete an ihnen seinen Ruf als Mineralchemiker. Wir besaßen bisher nahe an 30 Analysen verschiedener Kaliglimmer, aber es war ganz unmöglich, daraus eine gemeinsame Formel abzuleiten, weil das Atomverhältnis K:Al oder K:Si außerordentlich variierte und oft gar nicht einfach war. Im vorigen Jahre machte ich eine Arbeit über diese wichtigen Mineralien bekannt *); ich hatte fünf Kaliglimmer (aus Deutschland, Schweden, Nordamerika, Ostindien) sorgfältig analysirt, allein auch hier fanden sich die früheren Abweichungen. So war der Sauerstoff von Kali und Thonerde = 1:6 bis 1:8,3; der Sauerstoff von Kali und Kieselsäure ging von 1:9 bis 1:12. Da fand ich den Schlüssel zu dieser Erscheinung. Schon die Mehrzahl der älteren Analysen hatte Al:2Si ergeben; die neuen Versuche bestätigen dies. Es mußte also die Gegenwart eines dem K gleichwerthigen oder dasselbe überhaupt vertretenden Körpers die Ursache sein. Und dieser Körper ist der Wasserstoff. Ich zeigte, daß diese Glimmer erst in der Glühhitze Wasser geben, und daraus schloß ich, daß H und K, als gleichwerthige Elemente im Verhältnis je eines Atoms aequivalent, sich im Glimmer vertreten, und nun ergab die Rechnung, daß alle fünf von mir untersuchten und die große Mehrzahl der früheren ganz einfach das Molekül

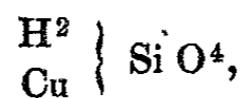


darstellen, wo R = K und H in dem Verhältnis von 1:1 oder 2:3 ist.

*) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. Bd. 19 S. 400.

Ein anderes Beispiel ist folgendes ^{*)}: Es giebt zwei isomorphe Gruppen von Singulosilikaten zweiwerthiger Metalle ($R^2 SiO^4$), die zweigliedrige Olivin gruppe, worin Mg, Ca, Fe, Mn, und die rhomboedrische Willemitsgruppe, worin Zn und Be vorherrschen. Zur letzteren gehört also $Be^2 SiO^4$, der Phenakit, ausgezeichnet durch die rhomboedrische Tetartoëdrie seiner Sechskantner.

Eine nähere Vergleichung der Formen zeigte, dass der Phenakit isomorph ist mit jenem ebenso schönen als seltenen Kupfersilikat aus der Kirgisensteppe, dem smaragdähnlichen Dioptas, sogar was das Auftreten der Tetartoëdrie betrifft. Allein der Dioptas ist ein wasserhaltiges Bisilikat $Cu SiO^3 + aq.$ Wie kann dies mit dem wasserfreien Singulosilikat von Be isomorph sein? Nun fand ich, dass der D. erst im Glühen Wasser giebt. Ist dies aber ein Produkt, so ist der D.



d. h. ein Singulosilikat, und $2H = Cu = Be$. Die Isomorphie beider Silikate ist nun naturgemäss, denn ihre Constitution ist eine analoge. Hier sehen wir die Aequivalenz eines einwerthigen und eines zweiwerthigen Elementes.

Das Wasser der Silikate wurde bisher schlechthin Krystallwasser genannt. An künstlichen Verbindungen machte man zuerst die Erfahrung, dass in vielen Fällen das Wasser zur Constitution des Körpers gehört, und man führte den Begriff chemisch gebundenes (basisches) Wasser bei gewissen Phosphaten, den sogenannten Säure- und Basishydraten u. s. w. ein. Boedecker hat auch bei Silikaten basisches Wasser angenommen, jedoch ohne faktische Beweise dafür zu liefern, und die schöne Entdeckung Damours, dass der Euklas erst in starker Glühhitze Wasser liefert, hat keine weiteren Folgen in diesem Gebiete gehabt.

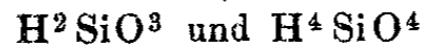
Chemisch gebundenes Wasser heißt für uns jetzt Wasserstoff im Mol. der Verbindung. Ist derselbe in hoher Temp. in der Form von Wasser entwichen, so ist der Körper in Berührung mit Wasser entweder gar nicht oder sehr schwer im Stande, die Elemente des Wassers wieder aufzunehmen. Krystallwassermoleküle dagegen trennen sich leicht ab, und bei Berührung mit Wasser wird der Körper oft leicht wieder zum Hydrat.

Auf Grund dieser Erfahrungen habe ich sehr verschiedene wasserhaltige Silikate auf ihr Verhalten in höherer Temp. geprüft, solche insbesondere, deren Constitution nach den bisherigen Ansichten ungewöhnlich, d. h. nicht sehr einfach erschien, und ich habe in der That gefunden, dass in vielen Fällen entweder ein Theil oder sämmtliches

^{*)} A. a. O. Bd. 20 S. 536.

Wasser dem früheren Begriff des chemisch gebundenen entspricht, und dass einfache Formeln die Constitution solcher Silikate ausdrücken, die nun H als Bestandtheil führen. Aber diese Untersuchungen müssen noch weiter fortgesetzt werden, und wenn man bei Feststellung der Constitution der Silikate auf ihre übrigen Eigenschaften, besonders auf die Krystallform Rücksicht nimmt, so ist zu hoffen, dass dieses ganze grosse Gebiet ebenso klar und einfach werden wird, wie viele andere es geworden sind.

Wie schon gesagt, die durch ein bestimmtes Atomverhältniss von Metall und Silicium charakterirten einzelnen Sättigungsstufen sind nicht zahlreich, und es ist bekannt, dass die beiden, den Formeln



entsprechenden die grosse Mehrzahl bilden. Den älteren Ansichten entstammen die Namen Bi- und Singulosilikate für diese Reihen. Es ist nicht nothwendig, wiewohl zweckmäßig, von den Bisilikaten auszugehen, sie als normale zu bezeichnen, und danach saure und basische Silikate zu unterscheiden.

Die wasserfreien normalen Silikate umfassen die grosse Augitgruppe, Leucit, Beryll, Talk etc.; die wasserhaltigen die Gruppe des Apophyllits und den größten Theil der Zeolithe.

Saure Silikate sind höchst spärlich bekannt. Orthoklas, Albit und Petalit sind vielleicht die einzigen.

Unter den basischen Silikaten überwiegen die Halb- oder Singulosilikate. Sie umfassen die Gruppen des Olivins, des Willemits, Sodalits, Granats, Glimmers, Chlorits u. s. w., während Serpentin und Thon zu den Hydraten gehören.

Die beschränkte Zahl von Zwischengliedern der normalen und Halbsilikate lässt sich recht gut als Verbindungen beider auffassen. Gewisse Glimmer und die Gruppen: Cordierit und Mesotyp gehören hierher.

Die am meisten basischen, die Drittelsilikate, finden wir hauptsächlich in der Andalusit- und Euklasgruppe repräsentirt.

Es ist hier nicht der Ort, in das Detail des Gegenstandes einzugehen und das Bild der Silikatconstitution vollständig darzulegen. Die Silikate erinnern vielfach an die organischen Verbindungen, denn ihre Mannichfaltigkeit beruht nicht auf der Verschiedenheit ihrer Elemente.

Für die meisten und wichtigsten ist es gelungen, eine einfache Constitution nachzuweisen, und einfache Beziehungen derselben zur Krystallform sowie zu ihrer geognostischen und geologischen Stellung treten immer mehr zu Tage.

Mittheilungen.

75. A. Bistrow und O. Liebreich: Ueber die Wirkung des Acetylens auf das Blut.

Da seit einiger Zeit die Inhalationen von Leuchtgas zu therapeutischen Zwecken empfohlen sind, so wurde, da das Acetylen wie das Kohlenoxydgas eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung ist und in dem Leuchtgas in nicht unbeträchtlicher Menge sich befindet, die Einwirkung desselben auf das Blut untersucht. In der That lässt sich nachweisen, dass das Hämoglobin des Blutes sich mit dem Acetylen in gleicher Weise wie mit dem CO verbindet, jedoch ist die Verbindung leichter zersetzbar als die CO Verbindung, welche letztere bekanntlich durch Schwefelammonium (Hoppe-Seyler) oder Stoke's Flüssigkeit nicht zu Ofreiem Hämoglobin reducirt wird. Das Acetylen-Hämoglobin, das gleiche Färbung mit dem CO Hämoglobin zeigt, ist jedoch durch letztere Mittel reducirebar, und von diesem Gesichtspunkte aus lässt sich die geringere Giftigkeit des Acetylen erklären. Die näheren Angaben finden sich in einer demnächst in *Virchow's Archiv* erscheinenden Abhandlung.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.

76. Podkopaew: Ueber eine Verbindung des salzauren Kreatinins und salzauren Sarcosins mit Goldchlorid.

Die bei der Darstellung des Kreatinin aus Harn, Gewebe etc. dargestellte Chlorzink-Verbindung konnte nach Diakonow (Hoppe-Seyler, Chem. Beiträge) auch Chlorzink-Sarcosin enthalten; eine Trennung dieser Basen herzustellen und um die Frage zu eruiren, ob Sarcosin im Organismus sich finde, eine Thatsache die für die Entstehung des Harnstoffs nicht ohne Bedeutung sein würde, eignen sich vorzüglich Darstellungen der Goldverbindung, welche gut krystallisiert aus der Chlorzink-Verbindung sich direkt darstellen lassen. Vgl. das Nähtere *Virchow's Archiv* Bd. 45. in dem demnächst erscheinenden Hefte.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.

Nächste Sitzung am 26. October.

Sitzung vom 26. October.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nummer 16 der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern:

die Herren

O. Burg, Dr. phil.
C. Freese, Dr. phil. } Berlin,
E. Ludwig, Docent

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren

L. v. Barth, Professor, Innsbruck,
Th. Becker, Chemiker, Letschin,
L. A. Buchner, Professor, München,
Ed. Fischer, Dr. phil., Prorektor, Guben,
v. Fritzsche, Exc., Staatsrath u. Professor, St. Petersburg,
A. Geyger, Dr. phil., Fabrikdirector, St. André bei Lille,
Pet. Griess, F. R. S., Burton on Trent,
Caj. G. Kaiser, Professor, München,
E. Lippmann, Docent, Wien,
V. Merz, Docent, Zürich,
G. Millauer, Kgl. Münzmeister, München,
R. Otto, Docent, Greifswald,
Th. v. Purgold, Dr. phil., St. Petersburg,
N. H. Schilling, Dr. phil., Director, München,
Hugo Schultz, Dr. phil., Magdeburg,
Ed. Schwarz, Docent, Wien,
H. Siegle, Fabrikbesitzer, Stuttgart,
C. v. Than, Professor, Pesth,
W. Weith, Docent, Zürich,
J. Wislicenus, Professor, Zürich,
M. Zängerle, Gymnasial-Professor, München.

Auf den gegenseitigen Austausch der Gesellschafts-Schriften eingehend, haben nachbenannte Gesellschaften der Bibliothek übersandt:

1) Die „Naturforschende Gesellschaft zu Bern“: „Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Bern“, Jahrgang 1850—1867, 18 Bde. (No. 167—653).

2) Die „Schweizerische Gesellschaft für die gesammten Naturwissenschaften“: „Verhandlungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft“, Jahrg. 1856—1867, 11 Bde.

Vorträge.

77. C. Rammelsberg: Ueber den Siliciumgehalt des Aluminiums.

Es ist bekannt genug, dass das käufliche Aluminium stets von Silicium und Eisen verunreinigt ist. Man hat bis 0,7 pCt. Si und 4,6 bis 7,5 pCt. Eisen, in Aluminiumdraht 3,7 Si und 1,6 Fe gefunden. In Aluminiumblatt habe ich selbst 2,94 pCt. Fe nachweisen können.

Als ich das Metall aus Kryolith und Natrium im Porzellantiegel darstellen liess, war ich erstaunt über den hohen Si-Gehalt des Präparats. Es hatte ein V. G. = 2,619 und hinterliess beim Auflösen in HCl einen ansehnlichen schwarzen Rückstand, der beim Glühen an der Luft sich nicht oxydirt, und durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt wurde. Bei einem Versuche mit 1,71 eines solchen Aluminiums wurde zugleich die saure Auflösung und das entweichende Gas auf Si geprüft. Das Resultat war:

Si im Rückstande	9,55 pCt.
- in der Auflösung	0,17 -
- im Wasserstoffgas	0,74 -
	10,46 pCt.

Bei einer anderen Probe betrug der schwarze Rückstand, den das Al in Salpetersäure hinterliess, 13,9 pCt.

Indessen ist der Si-Gehalt bei dieser Art der Darstellung nicht immer so gross. Eine später untersuchte Probe ergab:

Si im Rückstande	1,85 pCt.
- in der Auflösung	0,12 -
- im Wasserstoffgas	0,58 -
	2,55 pCt.

Alle diese Proben waren auf Schnitt- und Bruchflächen rein silberweiss, ohne Spur von Einmischungen, und die letzte war auf der Oberfläche sehr krystallinisch in der Art, die man gestrickt nennt.

Das Silicium scheint sich ähnlich dem Kohlenstoff im Roheisen etc. zu verhalten, und nur der Theil, der in Auflösung geht oder als $H^4 Si$ entweicht, chemisch gebunden zu sein, während der sich abscheidende schwarze Antheil, dem Graphit entsprechend, des weissen homogenen Ansehens vom Aluminium ungeachtet, nur beigemengt sein kann.

Die relativen Mengen beider sind im ersten Versuch = 1 : 10,5, im zweiten = 1 : 2,64.

Die Darstellung von reinem Aluminium dürfte noch ein Problem sein.

78. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber Oxydation des Naphtalins

79. C. A. Martius: Ueber Vergiftung durch gelbe Farbstoffe werden demnächst erscheinen.

Sitzung vom 9. November.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass No. 17 der „Berichte“ mit No. 18 zusammen erscheinen wird.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern:

die Herren

Heinr. Buff, Dr. phil., Assistent }
R. Meyer, Dr. phil. } Berlin,
V. Meyer, Dr. phil.

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren

W. Hittorf, Professor, Münster,
Carl Schmidt, Professor, Dorpat,
C. Schorlemmer, Dr. phil., Manchester.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Prof. Dr. Max Zägerle: Lehrb. der Chemie, II. Abthlg.,
1. Lief.

Vorträge.

80. C. Rammelsberg: Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs.

Zu den größten und mühevollsten Arbeiten im Gebiete der Chemie gehört die Reihe von Untersuchungen, welche Heinrich Rose über das Tantal und Niob angestellt, und denen er die letzten zwanzig Jahre seines Lebens gewidmet hat. Immer wird die Geschichte der Wissenschaft dieser ruhmvollen Arbeiten gedenken, schon deswegen, weil die Entdeckung eines neuen Elements, des Niobs, daraus hervorgegangen ist, und weil es kaum eine andere giebt, welche umfangreicher, aber auch schwieriger und mühevoller

gewesen wäre. Sie war dies nicht allein wegen der Seltenheit der Materialien, von denen sie ausging, sondern auch wegen der wenig hervortretenden charakteristischen Unterscheidungsmerkmale höchst ähnlicher Körper, die erst durch eine lange und allseitige Prüfung und nach vielen vergeblichen Versuchen festzustellen waren, so dass der Forscher leicht getäuscht werden konnte, und seine Schlüsse erst nach langer reiflicher Erwägung fassen und aussprechen durfte.

Es ist eine eigenthümliche Fügung des Schicksals, dass bald nach dem Tode H. Rose's gewisse Hauptpunkte dieser Arbeit als Irrthümer erkannt wurden. Aber es ist gleichzeitig ein Beweis der Genauigkeit und Zuverlässigkeit in den numerischen Bestimmungen, dass diese gerade jetzt, nach Erkenntniß der Irrthümer, zu welchen H. Rose sich verleiten ließ, oft besser den Voraussetzungen entsprechen, als zuvor, und darum glaube ich, es ist unumgänglich nöthig, die von H. Rose gefundenen Thatsachen auf die durch Marignac's und Deville's Arbeiten gegebene Grundlage zu beziehen, und somit festzustellen, in wie weit der Inhalt jener grossen Zahl von Abhandlungen, in denen der Verfasser seine Resultate niedergelegt hat, diesen Grundlagen entspricht, und also auch jetzt und in Zukunft für die Wissenschaft Geltung hat. Im Nachfolgenden will ich versuchen, diese Aufgabe zu lösen, und beginne mit einer historischen Darlegung des Gegenstandes.

Hatchett entdeckte 1801 in einem schwarzen Mineral aus Massachusetts eine neue Metallsäure, die er Columbiumoxyd nannte, wonach das Mineral den Namen Columbit erhielt.

Im folgenden Jahre fand Ekeberg in einem Mineral von Kimito in Finnland (Tantalit) und in einem anderen von Ytterby in Schweden (Yttrotantalit) ein Tantaloxyd, und Klaproth bestätigte die Eigenthümlichkeit des Körpers, den er Tantalerde nannte. Gehlen erkannte den Tantalit von Bodenmais in Baiern, während vorher schon Wollaston behauptet hatte, dass Columbium und Tantal identisch wären.

Gahn und Eggertz, besonders aber Berzelius verdanken wir specielle Untersuchungen des Tantals, Analysen der schwedischen und finnländischen Tantalerze, die Kenntniß der Fluorverbindungen, eines Chlorids und der Säure, welche nun als Tantalsäure bezeichnet wurde. Berzelius, Thomson, Wöhler, Hartwall, Hermann, Scheerer und N. Nordenskiöld haben das Vorkommen des Tantals in den Mineralien weiter verfolgt, indessen kann man auch heute noch behaupten, dass das Tantal zu den seltensten Elementen gehört, und an keinem Orte grössere Mengen vorgekommen sind.

Schon Breithaupt hatte darauf aufmerksam gemacht*), und

*) J. f. pr. Chem. Bd. 4. S. 268.

G. Rose hatte durch genaue Messungen bewiesen *), dass der Tantalit aus Baiern und Nordamerika isomorph ist mit dem Wolfram. Ferner hatte Wollaston hervorgehoben, dass die Tantalite an sich und die aus ihnen abgeschiedene Tantalsäure im Volumgewicht oft sehr verschieden sind. Diese Umstände bewogen H. Rose zu einer näheren Untersuchung der Tantalsäure, deren Anfänge in das Jahr 1840 fallen. Er wandte zur Abscheidung der Säure die Methode an, welche Berzelius zuerst benutzt hatte: das Schmelzen mit saurem Kalisulfat, und er befreite sie von Zinnsäure und Wolframsäure, welche oft in kleiner Menge sie begleiten, durch Digestion mit Schwefelammonium.

Zunächst kam er zu dem Resultat, dass die Säure des finnländischen und schwedischen Tantalits, also diejenige, auf welche allein Berzelius' Angaben sich beziehen, nur eine Substanz sei, für welche der Name Tantalsäure beibehalten werden musste. Dagegen fand er, dass im Tantalit aus Baiern und Nordamerika zwei Säuren enthalten sind, eine, welche mit der Tantalsäure sehr grosse Aehnlichkeit hat, und eine zweite, welche er Niobsäure nannte.

Diesen im Jahre 1844 veröffentlichten Angaben folgte zwei Jahre später eine ausführlichere Mittheilung, in welcher H. Rose die neben Niobsäure im bairischen Tantalit (Columbit) enthaltene Säure als eine eigenthümliche, von der Tantalsäure verschiedene erklärt, und sie Pelopsäure nennt. Er hatte nämlich die Säuren, mit Kohle gemengt, in Chlor erhitzt und dadurch in Chloride verwandelt. Unter diesen Umständen gaben die Säuren des bairischen Tantalits zwei Chloride, ein flüchtigeres, schmelzbares gelbes und ein minder flüchtiges, unschmelzbares weisses. Wurde das weisse Chlorid durch Wasser zersetzt, und die abgeschiedene Säure wiederum mit Kohle in Chlor behandelt, so erzeugten sich abermals beide Chloride, und dies war auch bei wiederholter Zersetzung des weissen Chlorids der Fall. Endlich aber gelangte er dahin, aus dem weissen Chlorid, nachdem es durch Erhitzen von einem nicht flüchtigen Rückstande getrennt worden, eine Säure zu erhalten, die blos das weisse Chlorid lieferte: dies war Niobchlorid, die Säure Niobsäure.

Vergleichende Versuche mit der Säure des finnländischen Tantalits zeigten, dass bei Ausschluss aller Luft blos ein gelbes Chlorid erhalten wird, welches dem aus dem bairischen Tantalit (Pelopchlorid) sehr ähnlich ist. H. Rose hebt ausdrücklich hervor, dass die Chloride von Tantal und Pelop und die ihnen entsprechenden Säuren einander so ähnlich seien, wie sonst kaum die Verbindungen zweier Elemente, und dass er erst nach einer langen und gründlichen Prüfung von ihrer Verschiedenheit überzeugt worden sei. Nach einer Darlegung des Verhaltens der drei Säuren äussert er, man könnte leicht verleitet

*) Pogg. Ann. Bd. 64. S. 171.

sein, zu glauben, dass die Pelopsäure nichts als ein Gemenge von Tantalsäure mit etwas Niobsäure sei, weil ihre Eigenschaften zwischen denen dieser beiden liegen, dem widersprüchen aber die quantitativen Untersuchungen der Verbindungen aller dieser Stoffe.

Später fand er, dass der amerikanische Columbit sich dem bairischen gleich verhält, nur weniger Pelopsäure liefert.

Mit dem Jahre 1853 tritt die Geschichte dieser Körper in ein neues Stadium. H. Rose hatte sich inzwischen immer mehr von der Verschiedenheit der Tantal- und Pelopsäure überzeugt, allein er hatte nun einen merkwürdigen und unerwarteten Zusammenhang zwischen der Pelop- und Niobsäure gefunden.

Als nämlich eine möglichst reine Niobsäure mit einer grossen Menge Kohle in Chlor gelinde erhitzt wurde, gab sie anstatt des erwarteten weissen unschmelzbaren Niobchlorids ausschliesslich gelbes, schmelzbares Pelopchlorid, und wenn aus diesem die Säure dargestellt, und diese mit weniger Kohle und bei stärkerer Hitze behandelt wurde, so kamen wieder beide Chloride zum Vorschein. Hieraus folgte, dass in ihnen sowie in den aus ihnen dargestellten Säuren dasselbe Metall enthalten sei; beide Säuren können aber nicht isomere Modificationen sein, weil das gelbe (Pelop-) Chlorid mehr Chlor enthält, als das weisse (Niob-) Chlorid.

Erst fünf Jahre später, 1858, entschliesst sich H. Rose, das gelbe Chlorid und dessen Säure, die frühere Pelopsäure, nun Niobchlorid und Niobsäure zu nennen, das weisse Chlorid aber, und dessen Säure, früher mit jenen Namen belegt, jetzt als Unterniobchlorid und Unterniobsäure zu bezeichnen. Analog der Tantalsäure, welche Berzelius als $Ta^3 O^3$, H. Rose aber als $Ta O^3$ annahm, setzte er die Niobsäure = $Nb O^2$, und die Unterniobsäure = $Nb^2 O^3$.

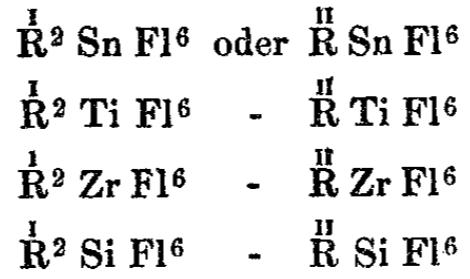
H. Rose erkannte sehr bald, dass beide Säuren des Niobs nicht direct in einander verwandelt werden können, und dass einzig und allein ihre Verwandlung in Chloride ein Mittel dazu ist*). Er hob mehrfach diesen merkwürdigen Umstand hervor, der in der Chemie ohne Beispiel ist. Nach seiner Ansicht ist in den niobhaltigen Mineralien (Columbit etc.) nicht Niobsäure, sondern Unterniobsäure enthalten.

Bis zu diesem Punkte hat H. Rose seine Arbeiten geführt. Ihr schliessliches Resultat war also: der schwedische und finnländische Tantalit, und der Yttrotantalit enthalten Tantalsäure; der bairische, russische, amerikanische, grönlandische Columbit, der Samarskit etc. enthalten Unterniobsäure.

Marignac, dem wir eine Reihe sehr wichtiger Arbeiten über

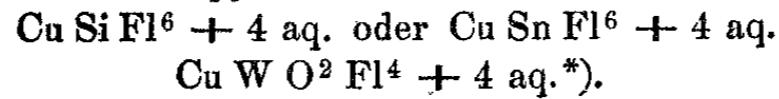
*) Nur beim Schmelzen mit saurem Ammoniaksulfat erhielt er, wie er wenigstens glaubte, eine partielle Reduction der Niobsäure.

die Form und Zusammensetzung der Doppelfluorüre des Zinns, Titans, Zirkoniums und Siliciums verdanken, aus denen namentlich die gleiche Zusammensetzung der entsprechenden Säuren (SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2) folgt, insofern die Salze



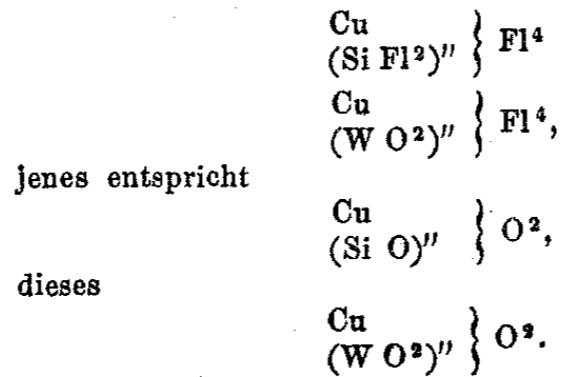
unter sich, entweder wasserfrei oder bei gleichem Krystallwassergehalt isomorph sind, untersuchte auch die analogen Wolframverbindungen. Schon Berzelius hat gezeigt, dass beim Wolfram solche Doppelfluorüre nicht darzustellen sind, sondern dass beim Behandeln eines Oxywolframiats mit Fluorwasserstoff nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wird. Man hat die entstehenden Salze (Fluoxylwolframate) als Verbindungen von wolframsauren Salzen mit Doppelfluoriden betrachtet.

Marignac zeigte nun, dass auch diese Körper isomorph sind jenen sauerstofffreien Doppelfluoriden von Zinn etc., also z. B.:



Marignac dehnte diese Untersuchungen auf das Niob aus, und fand, dass H. Rose's Unterniobsäure, bei Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und einem Fluormetall, eine Reihe von Verbindungen giebt, welche mit den vorhergenannten gleichfalls isomorph sind. Er überzeugte sich zugleich, dass diese Salze, analog denen des Wolframs, sauerstoffhaltig, d. h. Fluoxyniobate sind, dass sie aus Fluorüren und einem Nioboxyfluorid bestehen, und erst durch ein Uebermaß von Fluorwasserstoffsäure in Doppelfluoride verwandelt werden, welche dann durch Wasser wieder in jene beiden zerfallen. Die Analyse lehrte nun, dass das Fluorid des Niobs = Nb Fl^5 , das Oxyfluorid = Nb O Fl^3 ist, und daraus folgte, dass die sogenannte Unterniobsäure aus 2 Atomen Niob und 5 Atomen Sauerstoff besteht **). Als

*) Der Grund scheint in der Existenz zweiwertiger Radikale zu liegen:



**) Compt. rend. Séance du 30. Janvier 1865. Bibl. univ. T. XXIII.

Marignac die Säuren aus dem Columbit von Bodenmais, Nord-Amerika und Grönland mit Fluorwasserstoff und Fluorkalium behandelte, erhielt er zuerst das sehr schwerlösliche Kaliumtantalfluorid, und sodann das zehnmal leichter lösliche Kaliumnioboxyfluorid. Mit vollem Recht hat Marignac für H. Rose's Unterniobsäure den Namen Niobsäure beibehalten.

Nicht minder wichtig ist die Entdeckung Marignac's, dass das Kaliumtantalfluorid isomorph ist mit dem Kaliumniobfluorid, dass beide $= K^2 Ta F_7$ und $K^2 Nb F_7$ sind, denn daraus folgt unmittelbar, dass die Tantalsäure, analog der Niobsäure, $Ta^2 O_5$ ist. Die natürlichen Verbindungen beider Säuren sind vortreffliche Beweise für ihre Isomorphie.

Diese ebenso neuen wie einfachen Resultate, wonach die Columbite Niob- und Tantalsäure enthalten, beweisen mithin, dass H. Rose's Niobsäure eine Gemenge war, und dass sein gelbes Niobchlorid aus Niob- und Tantalchlorid bestand.

Inzwischen hatten Deville und Troost die Dampfdichte des weissen sogenannten Unterniobchlorids bestimmt*), und ganz in Uebereinstimmung mit Marignac daraus gefolgt, dass dieser Körper ein dem Oxyfluorid analoger, ein Oxychlorid, $Nb O Cl_3$ sei. Das gelbe Niobchlorid H. Rose's aber ergab eine Dichte, welche der Zusammensetzung $Nb Cl_5$, nicht aber der angenommenen $Nb Cl_4$ entspricht, und nun zeigte Marignac durch die Analyse, dass dieser Schluss vollkommen begründet ist, und dass die reine (tantalfreie) Niobsäure identisch ist mit der Unterniobsäure.

Alle diese unerwarteten Entdeckungen werfen ein klares Licht auf H. Rose's grosse Arbeit. Dann man sieht nun, dass er im Anfange seiner Untersuchungen ganz richtig erkannt hatte, wie der Columbit eine besondere Säure enthält (Niobsäure, später Unterniobsäure) neben einer anderen, die er anfänglich für Tantalsäure hielt, später für eine besondere Säure (Pelopsäure, dann Niobsäure) erklärte, die aber, aus dem gelben Chlorid erhalten, in der That blos ein Gemenge von Tantal- und Niobsäure war. H. Rose's Irrthum nahm also seinen Anfang, als er aus seiner Niobsäure durch viel Kohle und in gelinder Hitze blos ein gelbes Chlorid erhielt, und nun glaubte, dasselbe sei identisch mit dem aus der rohen Säure erhaltenen, welches, wie wir jetzt begreifen, ein Gemenge von Niob- und Tantalchlorid sein musste. Dieser für den ganzen weiteren Verlauf seiner Arbeiten verhängnisvolle Irrthum war allerdings ein höchst verzeiblicher, da die Schmelzpunkte beider Chloride nur um 9^0 , ihre Siedepunkte um $14^0,5$ (Deville) differieren. Kein Chemiker wäre aber fähig gewesen, die Gegenwart des Tantalchlorids in diesem Ge-

*) Compt. rend. Séance du 12. Juin 1865.

menge zu erkennen, und erst das Studium der Fluorverbindungen hat ein Mittel geliefert, die Gegenwart des Tantals unzweifelhaft zu constatiren.

Die Sache steht also heute so:

Es giebt zwei ähnliche Säureanhydride, deren Zusammensetzung eine analoge ist, $Ta^2 O^5$ und $Nb^2 O^5$. Jenes enthält 18, dieses nahe 30 pCt. Sauerstoff. Jenes hat ein Volumgewicht von fast 8,0, dieses höchstens 4,5. Der Tantalsäure entspricht ein gelbes Chlorid, dessen Siedepunkt = $241^{\circ},6$ ist. Der Niobsäure entspricht ein ganz ähnliches gelbes, bei 226° siedendes Chlorid, aber gleichzeitig bildet sich ein weisses unschmelzbares, erst bei 400° flüchtiges Oxychlorid, $Nb O Cl^3$, welches direct erhalten werden kann, wenn man die Dämpfe des $Nb Cl^5$ über glühende $Nb^2 O^5$ leitet ($Ta^2 O^5$ wird durch $Ta Cl^5$ nicht verändert).

Die Tantalsäure wird durch $H Fl$ in $Ta Fl^5$ verwandelt, und dies verbindet sich mit $K Fl$ zu dem äußerst schwerlöslichen Doppelfluorid $K^2 Ta Fl^7$. Niobsäure aber giebt mit $H Fl$ ein Oxyfluorid, welches sich mit $K Fl$ zu einem leicht löslichen Kaliumnioboxyfluorid, $K^2 Nb O Fl^5$ vereinigt. Durch freie $H Fl$ wird dasselbe in ein Doppelfluorid $K^2 Nb Fl^7$ verwandelt, dem Tantalsalz isomorph, aber mit Wasser wieder das Oxyfluorid erzeugend.

Tantalit und Columbit enthalten beide Säuren, jener ist aber reicher an Tantalsäure, und das Volumgewicht dieser Mineralien ist um so grösser, je mehr sie von derselben enthalten.

H. Rose, der Entdecker der aus Metallsäuren entstehenden Oxychloride des Chroms, Molybdäns und Wolframs, verkannte also die Natur des Nioboxychlorids, er nahm es für ein reines Chlorid (Unter-niobchlorid), gleichwie Berzelius das ganz ebenso zusammengesetzte Vanadinoxylchlorid verkannte, was die schöne Arbeit von Roscoe erwiesen hat. Tantal, Niob und Vanadin bilden gleich dem Phosphor die Säureanhydride $R^2 O^5$, und die Oxychloride von Niob, Vanadin und Phosphor sind $R O Cl^3$, während die Säureanhydride aus Chrom, Molybdän und Wolfram = $R O^3$, und ihre Oxychloride $R O^2 Cl^2$ sind.

Die Atomgewichte von Mo und W, 92 und 184, sind = 1 : 2; die von Nb und Ta, vorläufig = 94 und 182 angenommen, sind fast dieselben; ein sehr bemerkenswerther Umstand.

Ich hebe hier nicht weiter die schönen Arbeiten von Marignac über die Verbindungen des Tantals und Niobs hervor; ich will nur hinzufügen, dass es ihm glückte, im Columbit, neben der längst bekannten Zinn- und Wolframsäure, auch die Gegenwart der Titansäure nachzuweisen, und eine Methode zu finden, sie von Niob- und Tantalsäure auf indirecte Weise zu trennen.

Ebenso begnüge ich mich, darauf hinzuweisen, dass Blomstrand bei seinen Untersuchungen in diesem Gebiete zu den nämlichen Re-

sultaten gelangt ist, wie Marignac, und dass dieser auch das Verdienst hat, gezeigt zu haben, dass die von Hermann in Moskau behauptete Ilmensäure, wie schon H. Rose eigentlich bewiesen hatte, nichts als Niobsäure ist, die Diansäure v. Kobell's aber eben auch nichts anderes ist, als Niobsäure, aus Columbit und ähnlichen Verbindungen, welche vorherrschend diese Säure enthalten.

Die ursprüngliche Veranlassung zu dem Gedanken, H. Rose's zahlreiche Untersuchungen auf Grundlage der späteren Erfahrungen kritisch zu revidiren, gab ein angeblich neues schwarzes Mineral von Eydland bei Lindesnäs in Norwegen, welches ein Volumgewicht = 5,103 hat, v. d. L. unschmelzbar ist, und sich als ein Niobat und Titanat von Uran und Yttrium, mit kleinen Mengen Eisen, Cer, Calcium und Wasser herausstellte. Die Analyse ist von meinem Assistenten, Hrn. Behrend, theils mittelst saurem Kalisulfat, theils durch saures Fluorkalium mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden, und es sind dabei die neueren Erfahrungen, insbesondere Marignac's benutzt worden, einmal in Betreff der Auffindung von Tantal, welche durchaus negative Resultate ergab, andererseits hinsichtlich der Bestimmung von Niob und Titan. Die von dem Genannten zuletzt vorgeschlagene indirekte Methode besteht bekanntlich darin, dass ein gegebenes Gewicht beider Säuren mit saurem Fluorkalium geschmolzen und die Auflösung unter Zusatz von HCl und Abschluss der Luft in der Kälte mit Zink behandelt wird, welches allein die Titansäure (zu $Ti^{2+}O^{3-}$) reducirt, worauf man den Sauerstoffverlust durch eine titrirtre Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt.

Als Mittel dreier Analysen wurden gefunden:

Niobsäure	31,98
Titansäure	19,17
Uranoxydul	19,52
Yttererde	18,23
Ceroxydul	2,84
Eisenoxydul	4,77
Kalk	1,19
Alkalien	0,82
Wasser	2,40
	100,92

In einer nächstfolgenden Mittheilung werde ich die Constitution dieses Minerals, welches Euxenit ist, und seine Stellung in der Tantalitgruppe ausführlicher behandeln.

81. E. Ludwig: Ueber die Dichte des Chlors.

Aus einer Reihe von Dichte-Bestimmungen geht hervor, dass das Chlorgas sich jenen Dämpfen anschliesst, welche erst bei Temperaturen, die sehr weit vom Condensationspunkte liegen, dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgen.

Die Versuche, welche bei 20° , 50° , 100° , 150° und 200° C. angestellt sind, gaben folgende Resultate:

Temperatur:	Dichte:				
20°	2,4807	(Mittel aus 17 Versuchen).			
50°	2,4783	-	-	12	-
100°	2,4685	-	-	5	-
150°	2,4609	-	-	5	-
200°	2,4502	-	-	6	-

Die aus dem von Stas gefundenen Atomgewichte des Chlors berechnete theoretische Dichte ist 2,45012; diese Zahl erscheint in den Versuchen erst bei 200° ; unterhalb dieser Temperatur aber finden nicht unerhebliche Abweichungen statt. —

Zur Ausführung der Versuche bediente ich mich der von Bunsen angegebenen Methode zur Bestimmung der Dichten von Gasen und Dämpfen *).

Das aus Braunstein (der nach einander mit Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ausgekocht war) und verdünnter reiner Salzsäure in einem geräumigen Ballon entwickelte Gas wurde in einer etwa 60 Cm. langen, 3 Cm. weiten Glasröhre durch Wasser gewaschen, hierauf in einer ebensolchen Röhre durch concentrirte reine Schwefelsäure getrocknet und in das 340,3 Cc. fassende Gefäß geleitet, das neben dem für die trockene atmosphärische Luft bestimmten Gefässen im Thermostaten angebracht war. Die einzelnen Theile des Apparates waren durch Zwischenstücke verbunden, welche das Gas nicht verunreinigen konnten; es sind dies kleine etwa 60 Mm. lange, 10 Mm. weite Glasröhren, mit nicht vulkanisirtem Caoutchoucrohr ausgefüttert, deren innere Wandung durch eine passende Rolle von dünnem Platinblech ausgekleidet ist; schiebt man die schwach conisch ausgezogenen Enden der Röhren in die beiden Mündungen eines solchen Zwischenstückes, so preßt sich das dünne Platinblech so fest an, dass man einen vollkommen gasdichten Verschluss erhält und selbst nach vielen Versuchen der Caoutchouc ganz unversehrt bleibt.

Um alle Luft auszutreiben, wurde 4 bis 5 Stunden Chlor durch den Apparat geleitet, das entweichende Gas wurde durch eine passende Vorrichtung abgeleitet; am Ende dieser Leitung war eine weite etwa

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLI, 273.

300 Cc. fassende Röhre angebracht, die an beiden Enden ausgezogen war; der Versuch wurde erst dann als beendet betrachtet, wenn das in diesem Rohre angesammelte Gas durch eine kochende Lösung von reinem Jodkalium vollständig absorbiert wurde.

Mit Hülfe der oben angegebenen Zahlen kann man durch Interpolation die Dichte des Chlors für die dazwischen liegenden Temperaturen leicht berechnen, somit das Gewicht eines bestimmten Volumen Chlor, dessen Temperatur und Druck man kennt, finden. Man kann so in der Mass-Analyse zur Bestimmung des Gehaltes einer Jodlösung, die umständliche Darstellung und das Abwägen von reinem Jod umgehen, indem man eine etwa 50 Cc. fassende, mit zwei Glashähnen versehene Röhre, deren Inhalt genau ermittelt ist, mit reinem trockenen oder absolut feuchtem Chlor füllt (im letzteren Falle ist die Tension des Wasserdampfes in Rechnung zu bringen), Temperatur und Barometerstand bestimmt und dann das Gas von Jodkaliumlösung absorbieren lässt.

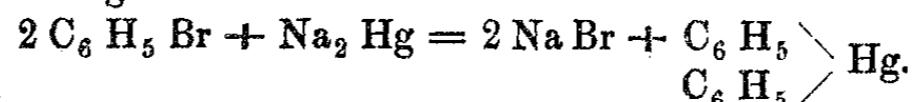
Aus dem Volum des Gases, dessen Temperatur, Druck und entsprechender Dichte findet man sein Gewicht und daraus die aus dem Jodkalium abgeschiedene Jodmenge.

Um diese Methode zu prüfen, wurde nach den Angaben von Stas reines Jod dargestellt, dieses über eine Schichte von reinem Aetzbaryt im Strome trockener Luft in gewogene Röhren sublimirt, welche zugeschmolzen und wieder gewogen wurden. Das Jod wurde dann in der Röhre in Jodkaliumlösung gelöst, in ein gewogenes Tropfglas gespült, zum erforderlichen Concentrationsgrade verdünnt und das Gewicht der Lösung bestimmt, deren Gehalt an Jod nun genau bekannt war, andererseits wurde ein bekanntes Volum Chlorgas durch Jodkaliumlösung absorbiert und auf diese Weise Jodlösung dargestellt. Die mit beiden Lösungen angestellten Titir-Versuche ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate, wodurch einerseits die Genauigkeit der eben beschriebenen Methode, andererseits aber auch die Richtigkeit der Zahlen für die Dichte des Chlors dargethan wird.

Ich gedenke, bei Eintritt der kälteren Jahreszeit noch einige Dichtebestimmungen bei niederen Temperaturen vorzunehmen und dann eine vollständige Zusammenstellung der darauf bezüglichen Abweichungen zu geben.

82. R. Otto und E. Dreher: Ueber Quecksilberphenyl und Quecksilbertolyl.

Bei der großen Aehnlichkeit, welche zwischen den Verbindungen des Naphtalins und Benzols Statt findet, ließ es sich erwarten, daß man auf demselben Wege, auf welchem der Eine von uns (vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLVIII. 168 über Quecksilbernaphyl und einige Derivate des Naphtalins) das Quecksilbernaphyl dargestellt hat, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobrombenzol nach Gleichung



ein jener Verbindung entsprechendes Quecksilberphenyl erhalten würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Das Quecksilberphenyl bildet weisse, meist um einen Punkt gruppierte, glasglänzende, rhombische, oben zugespitzte Nadeln, die bei 120° schmelzen, nicht in Wasser, aber in Benzol, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich sind. Gegen mineralische Säuren scheint sich das Quecksilberphenyl wie die entsprechende Naphtyl-Verbindung zu verhalten. In concentrirter Salpetersäure z. B. löst es sich unter heftiger Reaction auf; aus der Lösung scheidet Wasser ein gelbes, krystallinisches, wahrscheinlich aus Nitrosubstituten des Toluols bestehendes Product ab, in Lösung befindet sich salpetersaures Quecksilber (-oxyd).

Beim Kochen mit Salzsäure tritt aus dem Quecksilberphenyl das Quecksilber in Form von Quecksilberchlorid aus. In heißem Eisessig löst es sich in reichlicher Menge, indem wahrscheinlich die dem Acetylquecksilberoxynaphyl entsprechende Phenylverbindung entsteht. Bei trockener Destillation liefert das Quecksilberphenyl ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Product; der bei vorsichtigem Erhitzen bleibende braune Rückstand zersetzt sich bei einer gewissen Temperatur plötzlich unter Feuererscheinung.

Wir sind mit dem genaueren Studium der wichtigsten Reactionen des Quecksilberphenyls beschäftigt. Namentlich wollen wir versuchen, ob es nicht möglich ist, durch zweimalige Einführung der Gruppe OH statt des Quecksilbers in der Verbindung aus derselben Phenol zu erzeugen und so das Problem, durch eine einfache Reaction das Benzol in Phenol überzuführen, zu lösen. Vielleicht gelingt es uns auch, durch Einführung von einem Atom Sauerstoff an die Stelle des Quecksilbers aus dem Quecksilberphenyl den noch ungenau bekannten Phenyläther zu gewinnen.

Aus dem Monobromtoluol $\text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{CH}_3 \diagdown \text{Br}$ erhält man durch Kochen mit Natriumamalgam das Quecksilbertolyl:

C_6H_4 CH_3 eine aus heißem Benzol in prachtvoll irisirenden
 Hg dünnen, weissen 6 seitigen rhomböedrischen Tafeln
 C_6H_4 CH_3 krystallisirende Verbindung, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in kochendem Alkohol, leichter
 in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst und bei $223-225^{\circ}$ schmilzt. Gegen Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure verhält sie sich wie die Phenylverbindung. Beim Erhitzen im Glasröhren liefert sie ohne Verpuffung ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Sublimat.

Aus dem Chlortoluol scheint sich bei Einwirkung von Natriumamalgam unter gewöhnlichem Drucke kein Quecksilbertolyl zu bilden. Nach 5 tägigem Kochen waren nur Spuren einer festen Verbindung in Lösung gegangen und keine nennenswerthe Menge von Kochsalz gebildet.

Wir beabsichtigen endlich aus dem Brombenzyl C_6H_4 CH_2Br

durch Einwirkung von Natriumamalgam die dem Quecksilbertolyl isomere Verbindung, das Quecksilberbenzyl,

C_6H_4 H darzustellen und in den Kreis unserer Untersuchung hineinzuziehen und wollen schliefslich erwähnen, daß beim Kochen des Chlorbenzyls mit Natriumamalgam sich, wenn auch langsam, eine von dem Quecksilbertolyl verschiedene Verbindung bildet. Wahrscheinlich wird ihre Darstellung aus dem Brombenzyl leichter zu bewerkstelligen sein.

Greifswald, den 20. October 1868.

Zu der am Sonnabend, 12. Decbr. Abds. $7\frac{1}{2}$ Uhr im Sitzungs-
 saale statutenmäßig stattfindenden General-Versammlung ladet die
 Herren Mitglieder ergebenst ein

A. W. Hofmann,
 zt. Präsident.

NB. Nach §. 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Nächste Sitzung am 23. November.

Sitzung vom 23. November.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten werden No. 17 u. 18 der „Berichte“ in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern:

die Herren

A. Basarow, Dr. phil.
E. Czumpelik, Docent aus Wien
A. Eghis,
M. Fleischer, Dr. phil.
V. Fumouze, Dr. med.
A. Hoffmann, Dr. phil.

} Berlin,

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren

C. Fabian, Dr. phil., Stuttgart,
M. Honigmann, Chemiker, Holzappel bei Laurenburg
Reg.-Bez. Wiesbaden.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

N. H. Schilling: Handb. für Steinkohlen-Gas-Beleuchtung.

Ders.: Statistische Mittheilungen über die Gas-Anstalten
Deutschlands.

Ders.: Separat-Abdrücke.

Vorträg^e.

83. C. Rammelsberg: Ueber das Tantal und seine Verbindungen.

Wenn es auch jetzt keinem Zweifel unterliegt, dass das Tantal der nördischen Tantalite eine gewisse Menge Niob zum beständigen Begleiter hat, so findet man doch in den früheren Arbeiten über das Tantal, die wir Berzelius und H. Rose verdanken, viele Erfahrungen, welche sich offenbar auf reine oder fast reine Tantalverbindungen beziehen, so dass bei gehöriger Rücksicht auf Marignac's Deville's und Blomstrand's Untersuchungen sehr wohl ein richtiges Bild von dem Verhalten des Tantals sich entwerfen lässt.

Das Metall selbst ist aber auch heute noch unbekannt, denn die Reduction seiner Doppelfluoride durch Natrium liefert es, wie schon H. Rose erkannte, nicht rein, und als Marignac Aluminium anwandte, bildete sich eine graue krystallinische Legirung $Ta^2 Al^3$.

Das Atomgewicht des Tantals ist von Marignac durch die Analyse des Kalium- und des Ammonium-Tantalfluorids = 182 gefunden worden. H. Rose hatte sich überzeugt, dass die von Berzelius benutzte Verwandlung des Schwefeltantals in Tantalsäure deshalb unbrauchbar sei, weil beide Verbindungen gar nicht proportional sind, und deshalb in 12 Versuchen den Chlorgehalt des Tantalchlorids bestimmt. Aus der Mittelzahl dieser Versuche folgt unter Annahme der Formel $Ta Cl^5$ das Atg. = 178,5, was der Zahl 182 ziemlich nahe kommt, wobei der geringere Werth eine Folge von beigemengtem Niobchlorid sein muss.

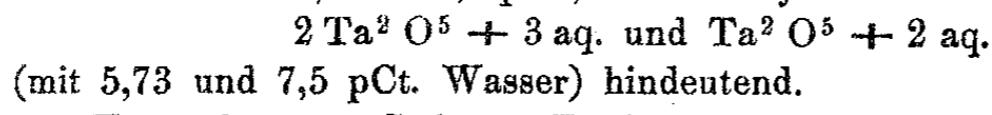
Tantalchlorid, $Ta Cl^5$, ist ein gelber fester Körper, der nach Deville bei 211° , nach H. Rose bei 221° schmilzt. Deville hat die Analyse wiederholt, zugleich aber das Gas-V.G. bei $360^{\circ} = 185$ gefunden. Wenn das Mol. G. = 359,5 ist, so ist das berechnete Gas-V.G. = 179,75. Es wird von Wasser unter Abscheidung der Tantalsäure vollständig zersetzt. In Schwefelsäure löst es sich auf, in Chlorwasserstoffsäure beinahe, in Kalilauge nur theilweise. Auch in Alkohol ist es auflöslich, und die syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der flüchtigen Stoffe übrig bleibt, scheint tantalsaures Aethyl zu sein.

Tantalfluorid entsteht durch Auflösen nicht gebrühter Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure. Das durch Zusatz von K Fl sich bildende schwerlösliche Kalium-Tantalfluorid, $K^2 Ta Fl^7$, ist schon

von Berzelius analysirt worden, und zwar in voller Uebereinstimmung mit Marignac, während H. Rose 3½ pCt. zu wenig Ta erhielt. Die zweigliedrigen Krystalle des Salzes sind isomorph mit denen des analogen Niobsalzes; es bedarf etwa 200 Th. Wasser zur Lösung, und wird unter den ähnlichen Doppelfluoriden an Schwerlöslichkeit nur von der Siliciumverbindung übertrffen. Marignac hat ferner ein zweigliedriges Natriumsalz, $\text{Na}^2 \text{TaF}_7 + \text{aq}$. beschrieben, welches beim Umkristallisiren ein schwerlösliches $\text{Na}^3 \text{TaF}_8$ giebt, welches schon von H. Rose beschrieben und analysirt war. Das Ammoniumsalz, $\text{Am}^2 \text{TaF}_7$, ist nach Marignac viergliedrig, der außerdem ein zerfließliches $\text{ZnTaF}_7 + 7 \text{ aq}$. und ein leichtlösliches blaues $\text{CuTaF}_7 + 4 \text{ aq}$. dargestellt hat.

Tantalsäure. Das Anhydrid erhält man rein durch Erhitzen des Kalium-Tantalfuorids mit Schwefelsäure u. s. w. Es ist weiss, und auch in der Hitze nur schwach gelblich. Der Formel $\text{Ta}^2 \text{O}^5$ gemäfs enthält es 18,02 pCt. Sauerstoff (aus H. Rose's Analysen des Chlorids folgen 18,86 pCt.). Bekanntlich hatte Berzelius die Formel $\text{Ta}^2 \text{O}^3$ adoptirt, H. Rose hatte sich für TaO^2 entschieden, wiewohl er eine Zeitlang die jetzt nothwendige Formel selbst für wahrscheinlich erklärte. Marignac giebt das V. G. der Tantalsäure = 7,60 bis 7,64, aber auch 8,01 an. H. Rose hatte über diesen Punkt zahlreiche Versuche angestellt, und als Grenzwerthe 7,03 und 8,25 erhalten. Blos das hatte sich als constant ergeben, dass die Säure durch starkes Glühen sich in ein Aggregat von Krystallen verwandelt.

Die auf nassem Wege abgeschiedene Säure giebt beim Erhitzen Wasser, aber nur die aus dem Chlorid erhaltene zeigt dabei eine Feuererscheinung. Die Wassermengen schwanken in H. Rose's Versuchen von 6,0 bis 7,9 pCt., auf die Hydrate



Tantalsäure Salze. Es ist charakteristisch für die sauren Auflösungen der Tantalate, dass sie mit Zink keine blaue Färbung, wie die Niobverbindungen geben. Wo eine solche bei ihnen beobachtet ist, röhrt sie sicher von Niob her.

Ueber die Tantalate liegen die Arbeiten von H. Rose und Marignac vor, die sich gegenseitig zur Ergänzung dienen.

Tantalsaures Kali. Tantalsäure löst sich in schmelzendem Aetzkali auf, und die Masse giebt mit Wasser eine klare Lösung. Das hieraus krystallisirende Salz ist $\text{K}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 16 \text{ aq}$. (nach den Analysen beider Chemiker). Seine zwei- und eingliedrigen Krystalle sind isomorph mit denen des analogen Niobats. Es lässt sich als Dreiviertel-Tantalat bezeichnen.

Erhitzt man es, und behandelt es dann mit Wasser, so zieht dies $\frac{1}{4}$ des Kalis aus, und es bleibt ein schwerlösliches einfaches tantal-

saures Kali, $K_2 Ta_3 O_8$, zurück, welches H. Rose untersucht hat. Der selbe wies die Bildung schwerlöslicher saurer Salze nach, welche nach dem Schmelzen der Säure mit kohlensaurem Kali und Auskochen mit Wasser zurückbleiben. Die von H. Rose mitgetheilten Analysen deuten ziemlich scharf auf ein anderthalbfach saures Salz, $K_4 Ta_6 O_17 + 6$ aq. und ein zweifach saures, $K_2 Ta_4 O_11 + 3$ aq. Dieses letztere entsteht offenbar auch, wenn eines der basischeren Salze mit Chlorammonium erhitzt wird, bis die Einwirkung aufhört. Nach H. Rose treiben 100 Th. Tantalsäure im Glühen 33,1 Kohlensäure aus kohlensaurem Kali aus, wonach die Bildung eines sehr basischen Salzes, eines Drittel-Tantalats, $K_3 Ta_2 O_4$, denkbar wäre.

Tantalsaures Natron. Auf dem ebenerwähnten Wege erhält man keinen bestimmten Aufschluß über die Natur des entstehenden Salzes, weil die Kohlensäuremengen sehr variieren.

Durch Schmelzen von Tantalsäure mit Aetznatron erhält man eine Masse, die an Wasser erst den Ueberschufs des Alkalies abgibt, und dann erst sich auflöst. Das krystallinische Salz ist wiederum ein Dreiviertel-Tantalat, $Na_8 Ta_6 O_19$, nur enthält es nach Maignac 25 aq., nach H. Rose 30 aq. Die Krystalle, welche Jener beschreibt, sind sechsgliedrig. Es ist in Wasser schwerlöslich, und wird durch Natronlauge gefällt. — Beim Schmelzen der Säure mit kohlensaurem Natron und Behandeln mit Wasser bleibt einfach tantalsaures Natron, $Na_2 Ta_3 O_8$, ungelöst, ein Salz, welches auch aus dem vorhergehenden durch Erhitzen neben freiem $H_2 O$ entsteht (H. Rose).

Leitet man Kohlensäure durch die Auflösung des basischen Salzes, so schlägt sich ein saures nieder; H. Rose's Analyse ergibt ein dreifach saures, $2 Na_2 Ta_3 O_8 + 5$ aq.

Tantalsaures Ammoniak entsteht nur indirect. Durch Zusatz von Chlorammonium zur Lösung von tantalsaurem Natron fällt $2 Am_2 Ta_3 O_8 + 5$ aq. nieder. Wendet man aber das Kalisalz an, so ist der Niederschlag kaliumhaltig.

Untersuchungen sonstiger Tantalate röhren allein von H. Rose her, und stimmen seine Analysen sehr wohl mit den Formeln. Dies gilt wenigstens von den Niederschlägen, welche in der Auflösung des $Na_8 Ta_6 O_19$ durch die Salze von Ag, Ba, Mg und Hg entstehen, und dem Natriumsalz proportional sind.

Silbersalz, $Ag_8 Ta_6 O_19 + 3$ aq. ist gelblich.

Bariumsalz, $Ba_4 Ta_6 O_19 + 6$ aq., eine weisse Fällung, zeigt beim Erhitzen ein Lichtphänomen.

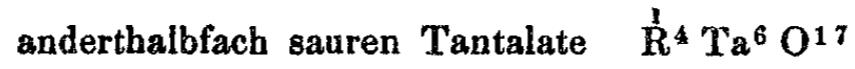
Magnesiumsalz, $Mg_4 Ta_6 O_19 + 9$ aq., ist ein krystallinischer Niederschlag.

Quecksilbersalz, $Hg^4 Ta^6 O^{19} + 5$ aq., ein grüngelber Niederschlag.

Wenn es gestattet ist, aus einer so beschränkten Zahl von Salzen auf die Natur der Tantalate überhaupt zu schließen, so sind es also vorzugsweise die



(zu denen auch die Verbindungen im Tantalit etc. $\overset{\circ}{R} Ta^2 O^6$)



welche bis jetzt bekannt geworden sind. Bei der Isomorphie der Tantal- und Niobverbindungen muss ihre Constitution als analog angenommen werden, und wollen wir später beim Niob auf diesen Punkt zurückkommen.

Niedere Oxyde des Tantals.

Tantalsäure wird durch Wasserstoff nicht reducirt.

Bei der Behandlung von Tantalchlorid oder von tantalsaurem Alkali mit einer Säure wird durch Zink oder Zinn in vielen Fällen keine Färbung hervorgebracht. Wenn H. Rose indessen zuweilen eine blaue Farbe beobachtete, wie sie für das Niob charakteristisch ist, so darf dies wohl einer Beimengung des letzteren zugeschrieben werden. Auch vor dem Löthrohr giebt die Tantalsäure keine farbigen Gläser.

Aelteren Versuchen von Berzelius zufolge verliert die Tantalsäure bei heftigem Glühen im Kohlentiegel 3,5—4,2 pCt., und verwandelt sich in ein braunes Oxyd. Ist dies wirklich eine reine Verbindung, so scheint es ein Bioxyd, $Ta O^2$, zu sein, in welchem Fall 3,6 pCt. Sauerstoff fortgehen müssen.

Schwefeltantal.

H. Rose hatte schon vor sehr langer Zeit Tantalsäure in Schwefelkohlenstoffdämpfen geäugt, und Berzelius hat sich später dieser Methode bedient. Beide, gleichwie Hermann, fanden, dass das so erhaltene grauschwarze Product beim Rösten etwa 90 pCt. Tantalsäure liefert, und H. Rose bestimmte den Schwefel = 27—28 pCt. Hieraus folgt, dass die Verbindung $Ta S^2$ ist, also der Säure nicht entspricht, eine Annahme, welche von Berzelius gemacht, von H. Rose als irrthümlich erkannt wurde.

Stickstofftantal.

Die durch Erhitzen von Tantalchlorid in Ammoniak entstehende schwarze Masse, welche früher wohl für metallisches Tantal gehalten wurde, enthält Stickstoff, allein es fehlt noch an weiteren Versuchen über ihre Zusammensetzung.

84. A. Oppenheim: Mittheilung über die Wiedergewinnung von Schwefel und Manganperoxyd aus Rückständen der Sodafabrik zu Dieuze.

Der Leblanc'sche Proceß der Sodafabrication, die Grundlage aller chemischen Industrie und die damit zusammenhängende Bereitung von Chlorkalk leiden bekanntlich an einem Uebelstande. Sie bringen bedeutende Rückstände hervor, welche Terrain einnehmen, insofern sie fest sind, oder die dem benachbarten Ackerlande und Wasser Gefahr drohen, insofern sie aus stark sauren und chlorhaltigen Flüssigkeiten bestehen. Dazu kommt, daß die grossen Mengen von Schwefel und Braunstein, welche in die Fabrication eintreten, sämmtlich in den Rückständen untergehn; und zwar in solchen Mengen, daß in einer einzigen Fabrik (Dieuze), welche seit kaum 30 Jahren, anfangs nur in beschränktem Umfang, arbeitet, der als Calciumoxysulphuret in den festen Rückständen nutzlos aufgespeicherte Schwefel auf Eine Million Thaler geschätzt wird. Endlich geben diese zuerst unlöslichen Rückstände durch allmähliche Veränderung schwefelhaltige Laugen ab, welche die benachbarten Ländereien beschädigen können.

Es sind diese Uebelstände, welche seit einiger Zeit zu Versuchen geführt haben, entweder um den Leblanc'schen Proceß durch andere zu ersetzen (Brisse, Gossage, Tessié du Mothay) oder um die beschwerlichen Rückstände aufzubauen und zu verwerthen. Während in ersterer Hinsicht praktische Resultate noch nicht erzielt sind, haben die Versuche zweiter Art den vollständigsten Erfolg gehabt.

Es kam hier vor Allem darauf an, den Schwefelgehalt der Rückstände so zu vertheilen, daß für ein Molecül Salzsäure, welches zu seiner Ausscheidung verwendet wird, mehr als ein Atom Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Obwohl nämlich der Sicilische Schwefel seinen Preis behauptet, so ist der im Schwefelkiese gebundene Schwefel, welcher seit einiger Zeit in der Schwefelsäurefabrication zur Anwendung kommt (Perret's Process), außerordentlich wohlfel und nur zu dem Kostenpreise des letzteren (welcher sich in Dieuze auf $1\frac{1}{2}$ Thlr. per Centner stellt) würde die Schwefelregeneration sich lohnen.

Nehmen wir mit Dumas und E. Kopp an, dass der unlösliche Rückstand im Anfang wesentlich aus $(\text{Ca S})_2$, Ca O besteht, so handelt es sich also nicht nur darum, das Schwefelcalcium löslich zu machen, sondern es auch in Polysulphuret zu verwandeln. Beides geschieht durch eine zweckmässig geleitete Oxydation, welche einen Theil des Schwefelcalciums in Kalk verwandelt, während der freiwerdende Schwefel das übrig bleibende Schwefelcalcium in höhere Schwefelstufen überführt, welche mit dem Kalk keine Verbindung eingehn. Dabei geht ein Theil des Schwefels allerdings in Schwefelsäure, ein anderer aber in unterschweflige Säure über und dieser letztere Umstand hat den grossen Vortheil, dass bei der späteren Zersetzung der löslichen Theile des Rückstandes mittelst Salzsäure Schwefelwasserstoff nicht frei wird, sondern durch Entwicklung der schwefligen Säure aus dem Hyposulphit in Schwefel und Wasser übergeht. —

Seit 1852 haben Losh und Noble, seit 1858 Guckelberger und Schaffner diesen Theil der Aufgabe zu lösen gesucht, und Schaffner hat ihn zuerst praktisch verwerthet und im Jahre 1866 8000 Centner Schwefel reproducirt¹⁾. Mittlerweile, um 1860, beschäftigten sich Townsend und Walker¹⁾ damit, statt der verhältnismässig werthvollen Salzsäure vielmehr die Rückstände der Chlorkalkfabrication, die saure Chlormanganlösung (Manganbrühe) zu verwerthen. E. Kopp und P. W. Hofmann haben diese Aufgabe weiter verfolgt und sie mit mehrfachen Verbesserungen in der Fabrik zu Dieuze (Département de la Meurthe) in Frankreich vor einigen Jahren zur Lösung und grosartigen Anwendung gebracht. —

Ich hatte den Vortheil, dies merkwürdige Verfahren durch eigene Anschauung kennen zu lernen und von dem Director der Fabrik, Herrn Dr. P. W. Hofmann für unsere Gesellschaft eine Mittheilung über die jetzt angewandte Methode zugesichert zu erhalten. Vielfach beschäftigt hat er es vorgezogen, mich durch Uebermittlung von Proben, eigenen Notizen und Berichten von Herrn Prof. Rosenstiehl an die société d'encouragement de Mulhouse vom 17. Oct. 1867 und von Herrn Bell an die British Association in den Stand zu setzen, ihn hierin, so weit es mir möglich ist, zu vertreten. —

Die folgenden Analysen der festen Rückstände nach E. Kopp (1) und der flüssigen Rückstände nach P. W. Hofmann (2) mögen der Besprechung ihres Verfahrens vorausgeschiekt werden.

¹⁾ Siehe Scheurer-Kestner Sur la reproduction du soufre. Bull. Soc. ind. de Mulhouse Fevr. 1868.

(1)	(2)
Na ₂ S	2,9
Fe S	2,7
Ca S	22,2
Ca O	8,6
Ca CO ₃	13,6
Ca Si O ₃	5,7
Mg Al O ₄	1,5
Kohle	1,8
Cl und Aq	38,7
	97,7
Mn Cl ₂	22,0
Fe ₂ Cl ₆	5,5
Ba Cl ₂	1,1
Cl	0,1
H Cl	6,8
H ₂ O	64,5
	100,0

Es ergiebt sich danach in den festen Rückständen ein Gehalt von 12 pCt. Schwefel.

Die Verarbeitung der Rückstände zu Dieuze besteht aus sieben aufeinander folgenden Processen, die wir einzeln betrachten müssen:

- 1) aus der Oxydation der festen Rückstände,
- 2) ihrer Auslaugung,
- 3) der Fällung von Schwefel aus den Laugen mittelst der freien Salzsäure in der Manganbrühe,
- 4) der Fällung des Eisens aus der letzteren als Schwefeleisen,
- 5) der Fällung ihres Mangangehalts als Schwefelmangan,
- 6) der Verbrennung des Schwefelmangans, und
- 7) der Verarbeitung der übrigbleibenden Asche.

1. u. 2. Die Oxydation und Auslaugung. Herr Hofmann hat gefunden, dass die Oxydation wesentlich beschleunigt wird, wenn man den festen Rückständen Manganoxyd oder Eisenoxyd hinzufügt. Diese Substanzen gehen dabei in Sulphide über, welche ihrerseits wieder Sauerstoff nehmen und zu Oxyden werden, also den Sauerstoff der Luft an den Rückstand übertragen. —

Die alten aufgespeicherten Rückstände werden deshalb mit etwas Manganbrühe begossen und einige Tage lang der Luft ausgesetzt.

Die neuen täglich gewonnenen Rückstände dagegen werden anders behandelt, nämlich mit dem Schwefeleisen vermengt, welches bei dem Process 4. gewonnen wird. Ich muss deshalb die Beschreibung des letzteren hier einschalten.

Man leitet die neutralisierte (nach 3. siehe unten) tägliche Ausbeute an Manganbrühe in ausgemauerte Bassins und mischt sie mit 4—5 Cubicmeter von der täglichen Ausbeute an festen Rückständen (dem fünften Theil). Man röhrt um, bis fast alles Eisen niedergeschlagen ist, d. h. bis die abfiltrirte Probe mit Schwefellauge nicht mehr einen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag giebt. Nach einigen Stunden wird die überstehende nun fast reine Lösung von Mangan-

chlorid abgeleitet und die eisensulphidhaltige breiförmige Masse in den Bassins mit dem Rest (20 Cubicmeter) der täglich producirten Rückstände gemengt.

Die ganze Masse wird am vierten Tage ausgeschauft und in regelmässigen Haufen eine Woche lang der Luft ausgesetzt. Dies Umlagern verhindert, dass die Temperatur über 90° steigt. Andernfalls würde zu viel schwefelsaurer Kalk entstehen, ja die ganze Masse ins Glühen gerathen können.

Man füllt sie darauf in andere Bassins mit doppeltem Boden ein. Drei derselben liegen in einer Reihe und jedes fasst den festen Rückstand eines Tages und 30 Cubicmeter Wasser. Das letztere sickert durch die Masse hindurch und sammelt sich zwischen den beiden Böden an. Durch eine Röhre kann es in das zweite und von da in das dritte Bassin eingelassen werden. Aus diesem tritt es nach drei Tagen gesättigt und etwa 50° warm aus. Beim Erkalten setzen sich aus der tiefgelben Elüsrigkeit Crystalle ab, auf die Herr Hofmann in einer andern Mittheilung zurückkommen will.

Die festen Rückstände werden nun herausgenommen, noch einmal 2 Tage lang der Luft ausgesetzt und aufs Neue ausgelaugt.

Während die erste Oxydation und Auslaugung hauptsächlich Calciumpolysulphurete in Lösung bringt („eaux jaunes“), wird jetzt vorwaltend unterschwefligsaurer Kalk gelöst. Die zweite Lauge („eaux jaunes oxydées“) wird von der ersten („eaux jaunes“) getrennt in Cysternen angesammelt. Der feste Rückstand ist nunmehr nach 14 tägiger Behandlung auf $\frac{1}{3}$ seines ursprünglichen Volums zusammengeschrumpft. Wenn man ihn zum dritten Male der Luft aussetzt, so erwärmt er sich noch schwach, weil das noch darin enthaltene Schwefeleisen in Sulphat übergeht. Aber eine neue Auslaugung würde kein nutzbares Product liefern. Er kann ohne Schaden für das Erdreich fortgeschafft werden. Seine Zusammensetzung ist nach Herrn Hofmann:

Ca SO ₄	66,2
Ca CO ₃	1,3
Ca O	21
(Fe Al) O ₃	7
Mangansalze (Mn SO ₄ ?)	1,5
Unlöslich	3
	100,0.

3. Die Fällung von Schwefel aus den gewonnenen Laugen geschieht mittelst der rohen durch Stehen geklärten Manganbrühe, welche auf diese Weise von ihrer freien Salzsäure und ihrem Chlor befreit wird.

Man kann den Zufluss der beiden schwefelhaltigen Laugen („eaux jaunes“ und „eaux jaunes oxydées“) so reguliren, dass bei ihrer Zersetzung kein Schwefelwasserstoff entweicht. Um aber auch bei fehlerhafter Operation von diesem Gase nicht belästigt zu werden, leitet man die Fällung in der folgenden Weise. Die beiden Laugen einerseits und die Manganbrühe andererseits werden durch Röhren zusammengeführt, aber nicht in einem offenen Bassin, sondern in einer Art von bleierinem Thurm von 1 Meter Höhe und 0,90 Meter Durchmesser, welcher in der Mitte eines Bassins steht. Etwas über dem Punkt, wo die Röhren zusammentreffen, fließen durch zwei Seitenöffnungen die gemischten Flüssigkeiten aus dem Thurm in das Bassin. Man beobachtet ihre Farbe. Ist dieselbe gelb, so ist saure Lösung, ist sie schwarz, so ist Lauge im Ueberschuss vorhanden und man regelt durch Hähne den Zufluss so, dass ein ganz geringer Ueberschuss von Lauge zugeführt und Schwefel gefällt wird, der nur wenig Schwefeleisen beigemengt enthält.

Aus dem Dach des Thurms entweichen die etwa gebildeten Gase durch eine Röhre, die in der Mitte eines Heerdes austritt und auf welchem einige Stücke Holz brennen. Sie werden hier bei geringem Luftzutritt unvollständig verbrannt, so dass sich Schwefel an den Wänden des Ofens absetzt und die übrigen Gase durch vorgelegte mit Wasser gefüllte Kasten streichend — welche SO_2 zurückhalten — aus einer Abzugsröhre entweichen. Diese Vorrichtung hat nur einen hygienischen, keinen ökonomischen Vortheil. —

Der gefallte Schwefel wird mittelst Schaufeln aus den Bassins herausgeholt und getrocknet. Er beträgt 36 pCt. der in den Rückständen enthaltenen Menge. Die hellgraue Masse enthält 90 pCt. reinen Schwefel.

Die neutralisierte Manganbrühe wird durch Pümpen entfernt, um jetzt von Eisen befreit zu werden.

4. Fällung von Schwefeleisen. Dieser Proces ist beiläufig unter 1. und 2. beschrieben worden. Man leitet die somit gewonnene fast eisenfreie Lösung in mit Asphalt ausgekleidete Behälter und setzt der ganzen Menge 1 Cubikmeter gelber Lauge zu, um auch die letzten Reste des Eisens zu entfernen, damit in den folgenden Processen eisenfreies für die Glasmanufactur geeignetes Manganoxyd gewonnen werde.

5. Fällung von Schwefelmagan. Die somit nur noch Chlorcalcium und Chlormangan enthaltende Lösung fließt in andere Behälter ab. Man lässt gelbe Lauge zutreten (nicht oxydierte Lauge, weil unterschwefligsaures Mangan löslich, also nicht fällbar ist), bis kein Niederschlag mehr statt hat. Nach 24 stündigem Stehen lässt man die jetzt völlig ausgenutzte Flüssigkeit fortlaufen, zuerst in eine

Cysterne, wo sie von Regierungswegen auf ihre Neutralität geprüft wird, und dann in den Flufs.

Das gefällte rosenrothe Mangansulphid enthält freien Schwefel. Es wird auf mit leinenen Filtern versehenen Bütten gewaschen und auf erwärmtten Platten bei niederer Temperatur getrocknet. Die Gefahr der Entzündung wird umgangen, indem man die Stücke des Gemenges mit der Schaufel zerdrückt.

Dies Sulphid enthält 58,6 pCt. Schwefel, wovon $\frac{2}{3}$ in Schwefelkohlenstoff löslich, also in freiem Zustande darin enthalten ist. Der Niederschlag besteht danach aus 40 pCt. Schwefel, 55 pCt. Mn S und 5 pCt. Mn O. Es kommen somit ungefähr 3 Atome Schwefel auf 1 Atom Mangan; Beweis, dass das Schwefelcalcium der gelben Lauge hauptsächlich aus CaS_3 besteht. Dies schwefelhaltige Sulphid enthält 8 bis 10 pCt. von dem Schwefelgehalt der verarbeiteten Rückstände.

Es bräunt sich an der Luft, indem es, wie Herr Hofmann gefunden hat, in freien Schwefel und Manganoxyd (nicht Mangansulphat) übergeht. Hierin liegt die Gefahr der Selbstentzündung begründet, welche man in der angegebenen Weise verhütet.

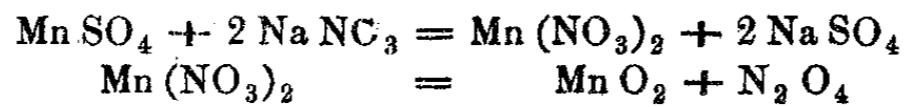
Man nimmt darauf

6. die Verbrennung des schwefelhaltigen Schwefelmangans in denselben Oefen vor, die zur Verbrennung von Schwefel dienen, und leitet die schweflige Säure in die Bleikammern. Die zurückbleibende Asche besteht in Procenten aus:

Mn SO ₄	44,5
Mn O ₂	18,9
Mn O	36,6.

7. Es bleibt jetzt nur noch übrig, den letzten Proces zu beschreiben, welcher in einem scharfsinnigen Verfahren besteht, um den Gehalt des Rückstandes an Manganperoxyd zu vermehren und zugleich seine Schwefelsäure in der Form von reinem Glaubersalz nutzbar zu machen:

Man mischt ihn zu diesem Zweck mit der dem Sulphat entsprechenden Menge Salpeter und erhitzt ihn in den gewöhnlichen Schwefelöfen. Dabei bildet sich Glaubersalz und salpetersaures Mangan, welches sofort in Manganperoxyd und Stickstoffsuperoxyd zerfällt:



Die rothen Dämpfe treten in die Bleikammern ein. Das Glaubersalz wird ausgelaugt. Der Rückstand besteht aus reinen Manganoxyden, die 55 pCt. Peroxyd enthalten, also als Sauerstoffquelle dem Braunstein gleichwertig sind, während ihre Freiheit von Eisen ihren Werth bedeutend darüber hinaus erhöht.

Von den behandelten Rückständen ist also nun der eine um $\frac{1}{3}$ an Volum verringert, seines schädlichen Einflusses und seines Schwefelgehaltes bis zu 46 pCt. des letzteren beraubt worden. Der andere hat seinen ganzen Mangangehalt als Braunstein zurück geliefert und ist in neutrale Chlorcalciumlösung verwandelt abgeflossen.

Dass dieses sinnreiche System trotz seiner Complication nicht nur die wissenschaftliche Lösung eines Problems, sondern ein practisches Fabricationsverfahren darbietet, geht schon daraus hervor, dass dasselbe in Dieuze fortwährend in grossem Maassstabe zur Anwendung kommt. Der im Jahre 1867 daselbst wieder gewonnene Schwefel stellt einen Werth von 16000 Thalern dar. Weitere Beweise giebt durch eine genauere Besprechung der industriellen Verhältnisse der oben angeführte Bericht von Herrn Rosenstiehl. Herr P. W. Hofmann hat eine ausführliche Darstellung des Verfahrens in Aussicht gestellt.

85. A. W. Hofmann: Ueber Anilingrün
wird demnächst erscheinen.

Mittheilungen.

86. A. Eller: Ueber Carbonaphtolsäure.

Das Naphtol lässt sich in ganz entsprechender Weise wie das Phenol (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, p. 125 u. 115, p. 177) überführen in die der Salicylsäure entsprechende Oxsäure des Naphtalins.

Die Reaction geht mit grosser Leichtigkeit vor sich und giebt eine gute Ausbeute: Das Gemenge von Naphtol mit 1 Mol. Na_2 erhitzt sich beim Ueberleiten von trockener Kohlensäure. Wenn die Substanzen möglichst innig gemischt sind, so sublimirt nur wenig unverändertes Naphtol und findet auf dem Wasserbade unter Aufschäumen der Masse, wobei das Natrium schmilzt, die nahezu vollständige Ueberführung in das Natriumsalz der neuen Säure statt.

Man lässt die Masse kurze Zeit an der Luft zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Natriums liegen, löst in ziemlich vielem Wasser und fällt mit Salzsäure die in kaltem Wasser fast unlösliche Säure in gelblich gefärbten Flocken aus. Schließlich wird die erhaltene Säure durch mehrfaches Umkristallisiren aus Aether und Alkohol gereinigt.

Die Verbrennung ergab:

69,80 % C 4,70 % H,

während die Formel $C_{11}H_8O_3$ verlangt:

70,21 % C 4,25 % H.

Als Namen für die neue Säure schlage ich Carbonaphtolsäure vor.

Die Carbonaphtolsäure krystallisiert in kleinen, sternförmig gruppierten farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem nicht beträchtlich mehr löslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Benzol und Aether aufgenommen, sowie von dem Letzteren der wässrigen Lösung entzogen. Sie besitzt keinen auffallenden Geruch, reagiert stark sauer und schmilzt bei 186—188° unter Bräunung.

Die Schwerlöslichkeit der Säure bleibt in den meisten Salzen erhalten: selbst das Kalisalz krystallisiert beim Erkalten der heißen Lösung unmittelbar in sternförmig gruppierten Nadeln aus. Die Kupfer- und Bleisalze sind schwerlösliche Niederschläge, das Erstere grün, das Andere weiß. Ebenso fällt das Silbersalz als käsiger Niederschlag aus salpetersaurem Silber auf Zusatz der Kalisalz-Lösung. Der Niederschlag verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure nicht, weil sich die freie Säure unlöslich ausscheidet. Man erkennt dies daraus, dass beim Schütteln mit Aether die Flüssigkeit sofort klar und der Aether sauer wird.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu dem Kalisalz erhält man eine intensiv blau gefärbte Lösung. Eisenvitriol bewirkt erst nach längrem Stehen eine dunkel violette Färbung. Chlorbarium erzeugt keinen Niederschlag.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus,
Decbr. 1868.

Nachschrift: Hr. Eller ist leider nicht in der Lage, die Untersuchungen über Naphtol und dessen Derivate in beabsichtigter Weise zu vollständigem Abschluss zu bringen. Doch sind dieselben bereits von anderer Seite in meinem Laboratorium in Angriff genommen und bitte ich daher, dieses Gebiet einstweilen als vorbehalten anzusehen zu wollen.

H. Wichelhaus.

Zu der am Sonnabend, 12. Decbr. Abds. 7½ Uhr im Sitzungs-
saale statutenmäsig stattfindenden General-Versammlung ladet
die Herren Mitglieder ergebenst ein

A. W. Hofmann,
zt. Präsident.

Tagesordnung:

- 1) Rechenschafts-Ablage,
- 2) Wahl des Vorstandes,
- 3) Wahl von Ehrenmitgliedern.

NB. Nach §. 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Für die nächste Sitzung (14. Decbr.) sind folgende Vorträge
angekündigt:

- 1) C. Rammelsberg: Ueber Niob-Verbindungen.
 - 2) H. Wichelhaus: Ueber die Ketonsäuren.
-

General-Versammlung vom 12. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident begrüßt die zahlreich versammelten Mitglieder der Gesellschaft in einer kurzen Ansprache.

„Ein Blick auf die Geschäftsordnung des Abends, welche den Vereinsgliedern gedruckt vorliege, müsse einem Jeden die Ueberzeugung aufdrängen, wie nöthig es sei, mit der Zeit hauszuhalten, um den verschiedenen von den Statuten vorgezeichneten Aufgaben gerecht zu werden. Er könne es sich gleichwohl nicht versagen, dem Gefühle der Freude und Befriedigung Ausdruck zu leihen, mit denen die Versammlung auf die letzten zwölf Monate zurückblicken dürfe. Als im vorigen Jahre eine Anzahl von Fachgenossen zusammengetreten, um die ersten Schritte für die Bildung einer chemischen Gesellschaft zu thun, da sei gewiss ein Jeder von dem Vorsatze erfüllt gewesen, zum Gelingen des in Angriff genommenen Werkes nach Kräften beizutragen; die äußerer Bedingungen, unter denen der junge Verein ins Leben getreten, seien ebenfalls glückverheissende gewesen, es dürften sich gleichwohl damals nur wenige der Hoffnung hingegeben haben, dass sich die chemische Gesellschaft binnen Jahresfrist zu einer Blüthe entfalten werde, welche heute alle Glieder derselben mit gerechtem Stolze erfülle. Es könne ihm nicht in den Sinn kommen, diese Entwicklung Schritt für Schritt zu verfolgen, noch weniger im Einzelnen der mannigfaltigen Arbeiten aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft, welche der Gesellschaft vorgelegen, wenn auch nur im Fluge zu gedenken. Das Interesse, welches dieselben erregt, und der lebhafte Meinungsaustausch, welcher sich nicht selten dem Vortrage angeschlossen, sei noch frisch in dem Gedächtnisse der Mitglieder; allein er könne doch nicht umhin, daran zu erinnern, dass die letzte Mittheilung des letzten Heftes der Berichte die Nummer 86 trage und dass der Verein mit einiger Sicherheit darauf rechnen dürfe, es werde sich vor Ablauf des Jahres diese Zahl bis auf 100 erhöhen. Auch eine andere statistische Notiz erfreulichen Inhalts solle nicht unerwähnt bleiben. Zu den 80 Vereinsgliedern, welche sich am 11. November vergangenen Jahres zu einer berathenden Vorversammlung zusammengefunden, seien nicht

weniger als 177 neu hinzutreten. Die Gesellschaft zähle im Augenblick 122 heimische, 135 auswärtige Mitglieder und 3 Theilnehmer. Diese Zahlen bedürften keines Commentares, sie bewiesen in unzweideutiger Weise, dass die Bildung einer chemischen Gesellschaft in Berlin nicht nur von den einheimischen Fachgenossen mit dem allgemeinsten Beifall aufgenommen worden sei, sondern dass der Gedanke, einen chemischen Centralverein zu gründen, in allen Gauen des Vaterlandes, und selbst weit über die Grenzen desselben hinaus, bei den vielen im Auslande lebenden Deutschen, lebhaft gezündet habe; es sei daher ein allerdings kühner, aber glücklicher Griff gewesen, als der neue Verein unter dem Namen der deutschen chemischen Gesellschaft ins Leben getreten sei.

Zu dem Geschäftlichen übergehend bemerkt der Präsident, dass sich die Versammlung, wie die Geschäftsordnung bereits andeutet, zunächst mit der Rechnungsablage, dann mit der Wahl des Ausschusses für das kommende Jahr und schliesslich mit der Wahl von Ehrenmitgliedern zu beschäftigen habe.

Bei seinem Eintritt in den Saal sei ihm ferner eine von einer grösseren Anzahl von Mitgliedern unterzeichnete Zuschrift eingehändigt worden, welche er nach Besorgung der statutenmässig zu erledigenden Geschäfte der Versammlung vorlesen werde.“

Herr E. Schering giebt darauf den Bericht über den Stand der Kasse. (Siehe umstehend Seite 254—255.)

Es wird eine Commission zur Revision der Bücher und Entlastung ernannt, bestehend aus den Herren Dr. Cohn (Martinique-Felde), Th. Goldschmidt und C. Keferstein.

Die hierauf nach dem Antrage des Hrn. H. Vogel in drei Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes ergiebt folgendes Resultat:

Präsident: A. W. Hofmann.

1. Vice-Präsident: C. Rammelsberg.
2. " A. Baeyer,
3. " G. Magnus,
4. " G. Rose.

1. Secretair: H. Wichelhaus,
2. " C. A. Martius.
1. Vice-Secretair: A. Oppenheim,
2. " H. L. Buff.

Schatzmeister: E. Schering.

Bibliothekar: C. Scheibler.

Ausschuss-Mitglieder:

1) einheimische: R. Finkener,
H. Vogel,

L. Kunheim,
O. Liebreich,
O. Schultzen.

2) auswärtige: R. Fresenius,
H. Limpricht,
C. Gräbe,
E. Erlenmeyer,
F. W. Hasenclever.

Ferner werden zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft durch $\frac{2}{3}$ Majorität erwählt:

die Herren:

J. Dumas,
Th. Graham,
H. Kolbe,
H. Kopp.

Im Namen der zur Revision der Bücher ernannten Commission ertheilt nun Hr. Dr. Cohn dem Schatzmeister Hrn. E. Schering Decharge und fordert die Gesellschaft auf, demselben für die ebenso gewissenhafte als uneigennützige Besorgung der ihm übertragenen Geschäfte ihren Dank zu bezeugen.

Endlich verliest der Präsident den von den Herren H. Vogel und Genossen eingebrochenen Antrag, lautend auf:

„Erweiterung der Zeitschrift dahin, dass dieselbe nicht blos Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft, sondern auch Referate über die wichtigsten, neu publicirten Arbeiten im Gebiete der reinen und angewandten Chemie bringe.“

Nachdem der Präsident einen Bericht gegeben über die von dem bisherigen Vorstande in ähnlichem Sinne bereits gethanen Schritte, die den Zweck haben, geeignete auswärtige Correspondenten für die Gesellschaft zu gewinnen, und nach längerer Debatte, an der sich die Herren H. Vogel, A. Oppenheim, H. L. Buff, H. Wichelhaus betheiligen, wird der Antrag des Herrn Th. Goldschmidt angenommen, die Angelegenheit dem Vorstande zur reiflichen Ueberlegung anheim zu geben.

Der Präsident schliesst nun die General-Versammlung. Ueber 50 Mitglieder haben daran Theil genommen.

**Jahres -
der Kasse der Deutschen**

Einnahme.					
Eingegangene Eintrittsgelder.					
123 einheimische Mitglieder à 1 Thlr.	.	.	123	.	
Eingegangene Beiträge.					
Einheimische Mitglieder.					
1 Mitglied ein für alle Male	.	.	100	.	
117 Mitglieder à 3 Thlr. pro I. Semester 1868	.	.	351	.	
115 " à 3 " II. 1868	.	.	345	.	
1 Mitglied, vide sub Ausgaben, sandte doppelt	.	.	3	.	
Auswärtige Mitglieder.					
92 Mitglieder à 1½ Thlr. pro I. Semester 1868	.	.	138	.	
125 " à 1½ " II. 1868	.	.	187	15	
11 " à 1½ " I. 1869	.	.	16	15	
1 Mitglied à conto " I. 1869	.	.	—	11	6
2 Mitglieder à 1½ " II. 1869	.	.	3	.	
1 Mitglied à 1½ " I. 1870	.	.	115	26	6
Theilnehmer.					
4 Mitglieder à 2 Thlr. pro I. Semester 1868	.	.	8	.	
5 " à 2 " II. 1868	.	.	10	.	
Eingegangene Zinsen.					
5 pCt. Zinsen von 400 Thlrn. vom 1. März bis 25. November 1868 — 265 Tage	.	.	14	21	8
5 pCt. Zinsen von 200 Thlrn. vom 1. Mai bis 25. November 1868 — 205 Tage	.	.	5	20	10
Am 12. December 1868 Kassen-Bestand			20	12	6
Ausser diesem Kassen-Bestand in baar von	.	.	1307	9	—
besitzt die Gesellschaft noch oben erwähnte Effecten, nämlich:	.	.			
500 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe de 1867.	.	.			
Dagegen schuldet dieselbe:	.	.			
490 Thlr. 14 Sgr. an Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung.	.	.			

**Abschluss
chemischen Gesellschaft pro 1868.**

Ausgabe.	Thlr. Sg. Pf.	Thlr. Sg. Pf.
Für Druck, Holzschnitt etc.		
an die Academische Buchhandlung	34 22 9	
" Buchdrucker Hickethier	17 20 -	
" Buchdrucker Gebr. Grunert	4 10 -	
" Buchdrucker C. Feister	2 20 -	
" Xylograph Müller	1 10 -	60 22 9
Für Utensilien:		
an den Tischlermeister Hesse		38 -
Für die Bibliothek:		
an A. Selle für Lehrbücher		1 20 -
Für Effecten:		
an Kahle & Henckel für 500 Thlr. 1867er Anleihe	481 7 6	
Beitrag zurückgesandt		
an 1 Mitglied, weil doppelt gesandt		3 -
Für diverse Unkosten:		
an Barnick für Beaufsichtigung der Bibliothek	15 -	
" Ed. Loewenthal für diverse Papiere und Contobücher	34 5 -	
" Jul. Rosenthal für Deckel und 1 Contobuch	7 12 6	
" Carl Fraenkel für Contobücher	6 23 6	
" A. Liebmann für Stempel	5 5 -	
" Ed. Zipfel, Tischlermeister, für 1 Kasten zum Ballontieren	3 -	
" C. Alst, Drechsler, für 100 Stück Kugeln	1 -	
" J. C. Schmiedel für Leihen von Stühlen etc.	15 15 -	
" Ed. Kahle für Schreibgebühren	30 -	
" Gust. Frohnhofer für 1 Cassette	2 5 -	
für Insertionen	1 2 -	
" diverse Porti und Freimarken	42 11 2	
" " Couverts, Papiere etc.	2 2 4	
" Remuneration an den Diener des Gewerbe-Museums	2 -	167 21 6
Kassenbestand am 12. December 1868.		554 27 3
		1307 9 -

Sitzung vom 14. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 19 der „Berichte“ wird von der Versammlung genehmigt.

Es werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt:

die Herren

Greiff, Dr. phil., Köln,
Reinh. Hoffmann, Dr. phil., Marienberg bei Bensheim,
A. Holdmeyer, Dr. phil., Bonn,
Juncker, Director, Saarau i. Schlesien.
R. Nagel, Dr. phil., Elbing,
R. Suchsland, Swansea,
Aug. Weyermann, Fabrikbesitzer, Elberfeld.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

C. W. Blomstrand, Die Chemie der Jetzzeit vom Standpunkte der elektro-chemischen Auffassung (eingesandt von der Winter'schen Verlagsbuchhandlung).
Arm. Fumouze, De la cantharide officinale (thèse de pharmacie).

Vorträge.

87. C. Rammelsberg: Ueber das Niob und seine Verbindungen.

Nach dem, was ich in einem früheren Vortrage*) dargelegt habe, ist für die Geschichte des Niobs aus den zahlreichen Untersuchungen H. Rose's nur dasjenige Material zu verwerthen, welches die von jenem Chemiker als Unterniobverbindungen bezeichneten Körper in sich schließt, während seine Niobverbindungen, wie wir jetzt wissen, Gemenge von Tantal- und Niobverbindungen sein müssen. Alle Pro-

*) Diese Berichte No. 17 und 18, Seite 224.

dukte des weissen unschmelzbaren Nioboxychlorids sind deshalb hier auf Grund der späteren von Marignac und Deville gemachten Erfahrungen in Betracht zu ziehen, und ihre analytischen Resultate stimmen, wie wir sehen werden, in corrigirter Form sehr gut mit den theoretischen Voraussetzungen überein.

Niob.

Das von H. Rose aus Nioboxyfluorid durch Natrium reducire schwarze Pulver ist nicht Niob, sondern, wie wir weiterhin sehen werden, ein Oxyd NbO .

Auch Marignac ist die Darstellung des Niobs nicht gelungen, doch hat er bei dieser Gelegenheit einige interessante Verbindungen erhalten. Aus Kaliumniobfluorid und Natrium bildet sich nach der Behandlung mit Wasser ein graues Pulver, welches etwa 1 pCt. Wasserstoff enthält, und vielleicht HNb ist. Versucht man die Reduction mit Magnesium, so tritt eine heftige Detonation ein, während Aluminium genau wie beim Tantal eine Legirung $\text{Nb}^2 \text{Al}^3$ bildet. Es ist mithin das Niob zur Zeit ebenso unbekannt wie das Tantal, falls sich nicht Blomstrand's Angabe bestätigt, daß das Chlorid in Wasserstoff ein spiegelndes Metall giebt.

Atomgewicht.

Die von Marignac aus Analysen des Kalium-Nioboxyfluorids erhaltene Zahl ist 94.

H. Rose hat den Chlorgehalt des Oxychlorids NbOCl^3 in 10 Versuchen bestimmt. Legt man das Mittel zu Grunde, so erhält man $\text{Nb} = 98,45$, allein der Versuch mit dem höchsten Chlorbetrag giebt genau Marignac's Zahl 94.

Niobchlorid.

Die Verbindung NbCl^5 ist eine gelbe krystallinische Masse, nach Deville bei 194° schmelzend (212° nach H. Rose für die tantalhaltige) und bei $240^\circ,5$ siedend. Das Gas-V. G. ist von Deville bei $350^\circ = 158$ gefunden, und da $\text{NbCl}^5 = 271,5$, so würde der berechnete Werth = 135,75 sein, und der Versuch wohl einer Wiederholung bedürfen.

Das Niobchlorid wird gleich dem Tantalchlorid durch Wasser vollständig zersetzt. Zu Alkohol verhält es sich ähnlich dem letzteren. Durch Kochen mit HCl und nachherigen Zusatz von Wasser entsteht eine klare Auflösung, die durch Kochen nicht und auch von Schwefelsäure in der Kälte nicht gefällt wird. Hierin liegt ein Unterschied vom Tantalchlorid.

Nioboxychlorid.

Es entsteht neben dem Chlorid beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure und Kohle in Chlor, und ist H. Rose's weisses Unterniobchlorid. Leitet man die Dämpfe von Niobchlorid über erhitzte Niobsäure, so verschwindet diese durch Bildung des flüchtigen Oxychlorids vollständig (Tantalchlorid ist ohne Wirkung auf Tantalsäure). Es ist ein weißer seideglänzender Körper, der ohne zu schmelzen sich verflüchtigt. H. Rose's und Deville's Analysen stimmen unter sich und mit der Formel NbOCl_3 , welche durch das von Letzterem gefundene Gas-V. G. = 113,7 (bei 440°) vollkommen bestätigt wird, da die Hälfte des Mol.-G. 216,5 = 108,25 ist. Das Oxychlorid verhält sich zu Wasser wie des Chlorid; durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und nachherigen Zusatz von Wasser entsteht nach H. R. auch hier eine klare Auflösung, die jedoch von Schwefelsäure schon in der Kälte gefällt wird. In Kalilauge ist es unauflöslich (das Niobchlorid größtentheils, das Tantalchlorid theilweise. H. R.)

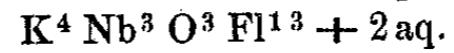
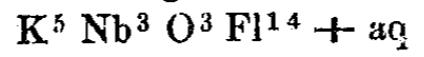
Niobfluorid und Verbindungen.

Niobsäure löst sich im ungeglühten Zustande in Fluorwasserstoffsäure auf. Durch Zusatz von alkalischen Fluoruren entstehen Doppelfluorure $\text{R}^2 \text{NbF}_7$.

Niobsäure Alkalien werden durch Fluorwasserstoffsäure jedoch in Fluoxniobate verwandelt, ja diese bilden sich sogar im ersten Fall, wenn nicht ein Ueberschuss von HF vorhanden ist.

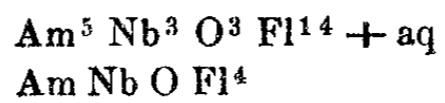
Die reinen Doppelfluoride werden durch Wasser in HF und Fluoxniobate zersetzt.

Kalium-Nioboxyfluorid existiert in mehreren Verhältnissen zwischen KHF und NbOF_3 . Am häufigsten bildet sich $\text{K}^2 \text{NbOF}_5 + \text{aq}$, in zwei und eingliedrigen Krystallen, isomorph nicht blos mit dem entsprechenden Wolframsalz, $\text{K}^2 \text{WO}_2 \text{F}_4 + \text{aq}$, sondern auch mit dem reinen Doppelfluoride $\text{K}^2 \text{TiF}_6 + \text{aq}$. — Durch Zusatz von Fluorkalium entsteht $\text{K}^3 \text{NbOF}_6$, bei gleichzeitigem Ueberschuss von HF bildet sich ein zwei- und eingliedriges $\text{HK}^3 \text{NbOF}_7$, welches mit dem entsprechenden Zinnsalze $\text{HK}^3 \text{SnF}_8$ isomorph ist. — Außerdem existieren die Verbindungen

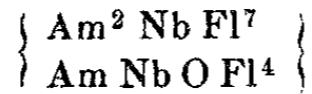


Das reine Doppelfluorid $\text{K}^2 \text{NbF}_7$ ist zweigliedrig, isomorph mit $\text{K}^2 \text{TaF}_7$.

Ammonium-Nioboxyfluorid. Auch hier entsteht vorzugsweise $\text{Am}^2 \text{NbOF}_5$, zweigliedrig und isomorph mit $\text{Am}^2 \text{WO}_2 \text{F}_4$, aber außerdem beschreibt Marignac die Salze $\text{Am}^3 \text{NbOF}_6$, regulär und isomorph mit $\text{Am}^3 \text{ZrF}_7$, so wie



Versucht man aus dem ersterwähnten Oxyfluorid und HFl, das reine Am² Nb Fl⁷ darzustellen, so erhält man doch nur ein Doppelsalz



H. Rose hat auch Natriumsalze untersucht, deren Selbstständigkeit indessen Zweifel erregt.

Marignac verdanken wir die Kenntniß des sechsgliedrigen Zn Nb O Fl⁵ + 6 aq., isomorph mit Zn R Fl⁶ + ^{IV} 6 aq., wo R = Si oder Sn oder Ti, und des zwei und eingliedrigen Cu Nb O Fl⁵ + 4 aq., welches die Form des Wolframsalzes Cu W O² Fl⁴ + 4 aq., aber auch die des Titansalzes Cu Ti Fl⁶ + 4 aq. besitzt.

Niobsäure.

Sie gleicht in vieler Hinsicht der Tantalsäure, ist aber in der Hitze gelb, und löst sich nach dem Glühen, falls dasselbe nicht allzustark war, in Schwefelsäure auf. Gemäß der Formel Nb² O⁵ enthält sie 29,85 pCt. Sauerstoff.

H. Rose hatte sehr viele Versuche über ihr V. G. angestellt, und als Minimum 4,5, als Maximum 5,9 erhalten. Marignac fand 4,4 — 4,5.

Zersetzt man die Chloride des Niobs durch Wasser, so schlägt sich eine amorphe Säure nieder; ziehen jene aber allmälig Wasser an, so ist die Abscheidung krystallinisch. Beide Säuren, sowie die durch HCl gefällte, zeigen beim Erhitzen eine Feuererscheinung, was bei der durch Schwefelsäure abgeschiedenen nicht der Fall ist. Alle diese Körper sind Hydrate, sie geben nach dem Trocknen bei 100° 6—9,5 pCt. Wasser, wenn man sie glüht, was auf die Existenz von Nb² O⁵ + aq. und 2Nb² O⁵ + 3aq. deutet.

Niobsaure Salze.

Eine Vergleichung der Arbeiten H. Rose's und Marignac's führt zu folgenden Resultaten:

Niobsaures Kali. Niobsäure löst sich auf nassem und trocknem Wege in Kali auf, und Marignac erhielt aus solchen Lösungen ein krystallisiertes Dreiviertel-Niobat, K⁸ Nb⁶ O¹⁹ + 16 aq., welches beim Umkrystallisiren in Kali und ein zweigliedriges Siebenachtel-Niobat, K¹⁶ Nb¹⁴ O⁴³ + 32 aq. zerfällt. Auf Zusatz von Kalilauge erhält man aus diesen Salzen ein zweigliedriges Zweidrittel-Niobat, K⁶ Nb⁴ O¹³ + 13 aq., während Kalibicarbonat aus dem Kaliumfluoxiobat ein schwerlösliches dreifach-saures Salz 2K Nb³ O⁸ + 5 aq. niederschlägt.

Niobsaures Natron. Niobsäure verhält sich gegen Natron ganz gleich der Tantalsäure, d. h. das Natronsalz ist in überschüssiger Basis unlöslich. Einfach niobsaures Natron, $\text{Na Nb O}^3 + 3 \text{ aq.}$ ist nach H. Rose eines der ausgezeichnetsten unter den Salzen des Tantals und Niobs. Es bedarf 200 Th. Wasser zur Lösung. Einmal wurde ein Zweidrittel-Niobat, $\text{Na}^6 \text{Nb}^4 \text{O}^{13} + 24 \text{ aq.}$ erhalten. — Schmilzt man die Säure mit kohlensaurem Natron, und kocht mit Wasser, so bleiben krystallinische saure Salze zurück, unter denen besonders ein Fünfviertel-Niobat, $\text{Na}^8 \text{Nb}^{10} \text{O}^{29} + 40 \text{ aq.}$ sich auszeichnet. — Kohlensäure schlägt aus Na Nb O^3 alle Niobsäure in Form des vierfach sauren Salzes $\text{Na}^2 \text{Nb}^8 \text{O}^{21} + 5 \text{ aq}$ nieder.

Reines niobsaures Ammoniak ist nicht bekannt.

Die Salze Ag Nb O^3 , $\text{Mg Nb}^2 \text{O}^6 + 4 \text{ aq.}$, $\text{Cu Nb}^2 \text{O}^6 + 2 \text{ aq.}$, $\text{Hg Nb}^2 \text{O}^6 3 \text{ aq.}$ sind von H. R. durch Fällung mittelst Na Nb O^3 dargestellt worden.

Niedere Oxyde des Niobs.

Eine Arbeit von Marc Delafontaine hat sie zum Gegenstand. Derselbe fand, dass Niobsäure in heftiger Hitze in Wasserstoff nahe 6 pCt. verliert (Tantalsäure ist im gleichen Fall unveränderlich) und ein schwarzes Oxyd $\text{Nb O}^2 = \text{Nb}^2 \text{O}^4$ bildet, welches von Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird und dem braunen Ta O^2 entspricht.

Niobchlorid, Oxychlorid oder alkalische Niobate gleichwie die Fluorverbindungen geben, mit HCl oder $\text{H}^2 \text{SO}^4$ und Zink oder Zinn eine blaue Färbung, welche häufig in eine braune übergeht. Marignac hat neuerlich mittelst übermangansaurer Kalis gefunden, dass die braune Flüssigkeit $\text{Nb}^3 \text{O}^5$ enthält. Auch v. d. L. erhält man blaue und braune Gläser. Diese Bildung gefärbter niederer Oxyde scheint dem Niob eigenthümlich zu sein, und bei reiner Tantalsäure nicht einzutreten.

H. Rose, Deville und Delafontaine haben aus den Fluoriden des Niobs durch Natrium ein schwarzes Pulver erhalten, welches nicht metallisches Niob, sondern nach dem Letzteren $\text{Nb O} = \text{Nb}^2 \text{O}^2$ ist. Vielleicht sind die glänzenden Krystalle, die Deville aus Niobchlorid und Magnesium erhielt, dasselbe Oxyd.

Schwefelniob.

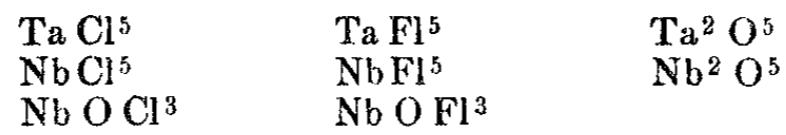
H. Rose's Versuche wurden wie beim Tantal angestellt. Von dem aus der Säure und Schwefelkohlenstoff entstehenden schwarzen Produkt liegt keine Schwefelbestimmung vor, es ist daher zweifelhaft, ob es $\text{Nb}^3 \text{S}^5$ oder, was wahrscheinlicher ist, Nb O S ist.

Stickstoffniob.

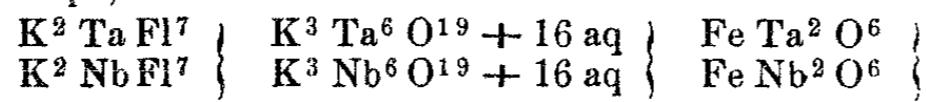
Erhitzt man Niobsäure in Ammoniak, so entsteht unter Wasser-

bildung ein schwarzer Körper, der, wenn wasserstofffrei, $\text{Nb}^5 \text{O}^6 \text{N}^4$ zu sein scheint, vielleicht aber das Nitrid von NbO ist. Aus Niobchlorid und Ammoniak bildet sich eine gelbe Verbindung, welche in der Hitze in Salmiak und eine schwarze Stickstoffverbindung zerfällt.

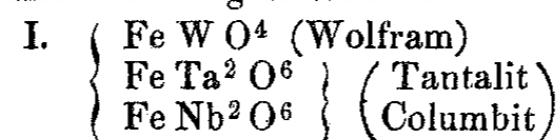
Die Fünfwerthigkeit des Tantals und Niobs folgt aus den Verbindungen



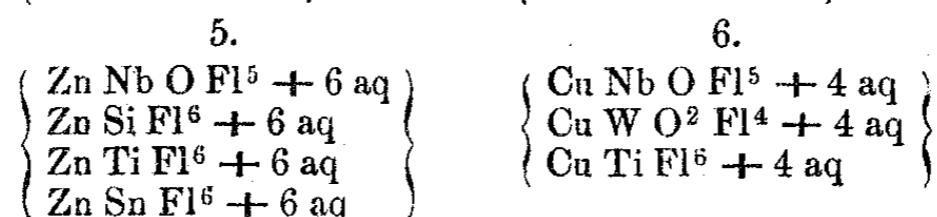
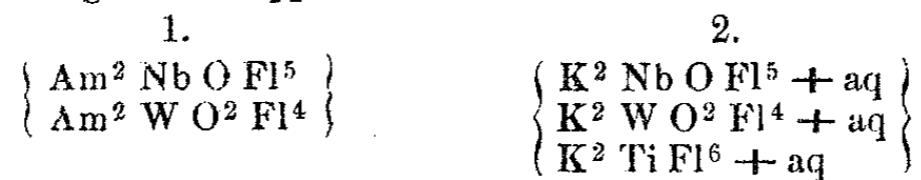
Tantal- und Niobverbindungen von gleicher Zusammensetzung sind isomorph, z. B.



Für die Constitution der Tantalate und Niobate sind aber diejenigen Fälle von Isomorphie von besonderer Wichtigkeit, welche bei ungleicher Zusammensetzung stattfinden.



II. Folgende Gruppen:



Es sind also isomorph Verbindungen von sechswertigen (W), fünfwerthigen (Nb) und vierwerthigen (Si, Ti, Sn, Zr) Elementen, und es sind die differenten Theile der betreffenden Moleküle:

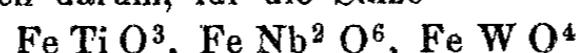


Außerdem kommen im Wolfram, gleichwie im Tantalit und Columbit fast immer Ti und Sn vor*); es ist daher wahrscheinlich, daß auch Fe Ti O^3 und Fe Sn O^3 darin als isomorphe Verbindungen ent-

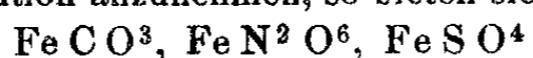
*) Ueber die Isomorphie natürlicher Tantalate und Niobate mit Titanaten und Zirkoniaten behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

halten seien, dass also auch Ti O^3 oder Sn O^3 als differente Theile der Mol. gelten müssen.

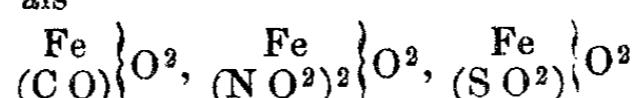
Handelt es sich darum, für die Salze



eine analoge Constitution anzunehmen, so bieten sich die entsprechenden

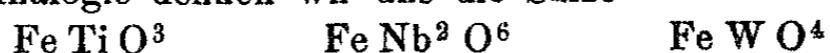


dar, welche man als

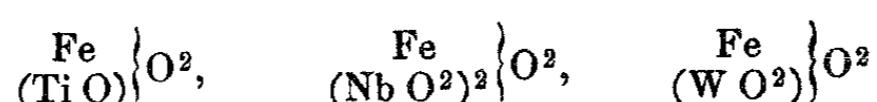


betrachtet, d. h. als Radikale enthaltend sich denkt, aus sechswerthigem Schwefel, fünfwerthigem Stickstoff und vierwerthigem Kohlenstoff entstanden, und von denen S O^2 und C O zweiwerthig sind, N O^2 einwerthig ist.

Nach Analogie denken wir uns diè-Salze

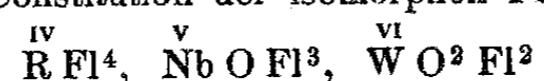


als

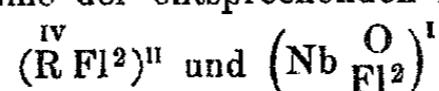


d. h. als zweiwerthige, resp. einwerthige Radikale des vierwerthigen Titans, des fünfwerthigen Niobs und des sechswerthigen Wolframs enthaltend.

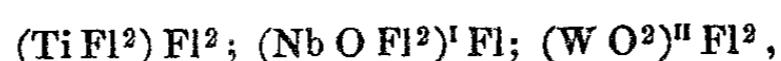
Eine analoge Constitution der isomorphen Fluorverbindungen



lässt sich unter Annahme der entsprechenden Radikale

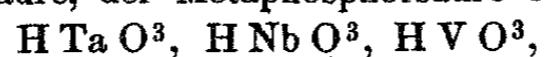


erhalten,



während andererseits bei den Tantal-Niob- und Vanadinverbindungen die Existenz eines dreiwerthigen Radikals VO , Ta O , Nb O , gleichwie P O beim Phosphor Vieles für sich hat.

Die wahre Tantal- und Niobsäure würden, gleich der Vanadinsäure der Salpetersäure, der Metaphosphorsäure etc. analog sein



doch sind alle diese Wasserstoffglieder der entsprechenden Salzreihen bis jetzt noch unbekannt.

88. C. Marignac: Ueber die Verdampfungswärme des Salmiaks.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Rammelsberg.)

Deville hatte gefunden, dass Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas, beide auf 360° erhitzt, bei ihrem Zusammentreten eine gewisse Menge Wärme entwickeln. Da hierin der Beweis einer chemischen

Verbindung liegt, so schloss er, dass der Salmiakdampf bei 360° , d. h. bei der Temperatur, bei welcher er 4 Volumen entspricht, kein Gemenge sein könne.

Hierauf hat Wanklyn erwiedert, dass dieser Versuch nicht beweise, dass beide Gase sich ihrer ganzen Menge nach chemisch verbinden. In der That müfste das Gas — V. G. = 13,375 sein; Deville hat es 14,64 gefunden, also gröfser als es sein sollte, und hieraus lässt sich berechnen, diese Zahl als absolut richtig angenommen, dass bei 360° nur 16 pCt. des Salmiaks unzersetzt, 84 pCt. aber in HCl und NH_3 zerfallen wären.

Wenn die Verdampfung des Salmiaks lediglich eine Veränderung des Aggregatzustandes ist, so wird dazu ein Wärmequantum erforderlich sein, dem vergleichbar, welches überhaupt bei dem Gasförmigwerden von Verbindungen verschwindet. Ist sie aber von einer (vollständigen oder theilweisen) Zersetzung begleitet, so wird dabei weit mehr Wärme gebunden werden, nämlich ungefähr dieselbe Menge, welche bei der Vereinigung der beiden Gase frei wird.

Aus einer Reihe von Versuchen mit einem besonderen Apparat berechnet Marignac die latente Verdampfungswärme des Salmiaks = 706 Wärmeeinheiten.

Nach Favre und Silbermann ist aber die Verbindungswärme von HCl und NH_3 = 715,5 oder = 743,5 W. E., je nach den angenommenen empirischen Grundlagen der Rechnung.

Also ist die bei der Vergasung des Salmiaks gebundene Wärme nahe gleich der Verbindungswärme seiner Bestandtheile, die also bei ihrer Trennung latent werden muss.

Hieraus ist zu schliessen: Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Uebergang des Salmiaks in den Gaszustand zugleich von einer chemischen Zersetzung begleitet ist.

Wäre dem nicht so, so müfste man annehmen, dass die Verdampfungswärme des Salmiaks eine abnorme Grösse wäre, und dass bei seiner Bildung aus den beiden Gasen fast gar keine Wärme frei würde; die faktisch dabei beobachtete könnte dann nur Folge des Ueberganges in den festen Zustand sein.

89. H. Wichelhaus: Ueber die Ketonsäuren.

In einer der ersten Sitzungen der Gesellschaft*) habe ich, im Anschluss an frühere Mittheilungen, auf eine Reihe von organischen Säuren aufmerksam gemacht, von denen zwei, die Brenztraubensäure und Carbacetoxylsäure, sich dadurch auszeichnen, dass sie Säure-Radicale

*) Diese Berichte Jahrg. 1868 S. 23.

mit der Carboxylgruppe verbunden enthalten; eine dritte, die Mesoxalsäure, wurde damit in der Weise zusammengestellt, daß alle drei als Abkömmlinge des Acetons erschienen.

Ich kann diese Säuren jetzt mit Bestimmtheit als Ketonsäuren bezeichnen, da es gelungen ist, sie durch eine einfache Reaction auf das Aceton zurückzuführen.

Das Studium der Brom-Substitutions-Producte der Brenztraubensäure hat dieses Resultat in mir selbst unerwarteter Weise ergeben.

Wenn man 1 Mol. $C_3H_4O_3$ mit etwas Wasser und 1 oder 2 Mol. Br_2 in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, so tritt binnen kurzer Zeit beinahe vollständige Entfärbung unter Bildung von HBr ein; es entstehen, je nach den angewandten Verhältnissen, Mono- und Bibrombrenztraubensäure, von denen sich die letztere durch ihre Schönheit und ihre Reactionen auszeichnet.

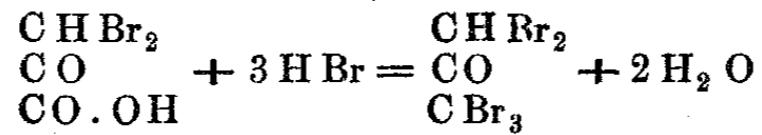
Dieselbe scheidet sich meist schon beim Erkalten des Rohres theilweise krystallinisch aus, wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen und läßt sich leicht in größeren Mengen rein erhalten. Sie setzt sich aus Wasser bei längerem Stehen in farblosen, flachen, rhombischen Tafeln ab, die bis zur Grösse von $\frac{1}{4}$ Quadratzoll gebracht wurden.

Diese Krystalle enthalten 1 Mol. H_2O ($C_3H_2Br_2O_3$, H_2O) und verwittern beim Liegen an der Luft, noch schneller unter der Luftpumpe, indem $C_3H_2Br_2O_3$ zurückbleibt, die sich aus wasserfreien Lösungsmitteln in feinen, langen Nadeln ausscheidet und bei $89-91^\circ$ schmilzt.

Man bemerkt nun bei der Darstellung dieser Säure, daß sich der Röhren-Inhalt nicht immer klar in Wasser löst, sondern bisweilen ölige Tropfen abscheidet; es ist dies dann der Fall, wenn die Röhre länger als nöthig war, erhitzt wurde; die Menge des unlöslichen Productes läßt sich daher willkührlich vermehren. Damit verbunden ist die Abnahme des Drucks in der Röhre, also der Verbrauch von HBr .

Die ölichen Tropfen erstarren nach einiger Zeit und krystallisieren aus Alkohol in langen, asbestartigen, radial von einem Punkte ausgehenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 74° beobachtet wurde und denen die Analyse die Formel C_3HBr_5O zugewiesen hat.

Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen überein mit denen des von Mulder*) beschriebenen Pentabromaceton. Auch ergiebt sich die Entstehung des letzteren Körpers aus Bibrombrenztraubensäure, wenn man das Verschwinden des anfänglich in der Röhre vorhandenen Bromwasserstoffs in Betracht zieht, von selbst:



*) Jahresb. für 1864, S. 331.

Wie nun hierbei die Brenztraubensäure durch eine glatte Reaction auf das Aceton zurückgeführt wird, so lässt sie sich anderseits mit Hülfe desselben Brom-Substitutions-Productes in Mesoxalsäure verwandeln.

Bibrombrenztraubensäure giebt beim Behandeln mit Silberoxyd schon in der Kälte alles Brom ab, bei gelindem Erwärmen wird metallisches Silber reducirt und beginnt Kohlensäure zu entweichen. Mit letzterem Proces ist die Bildung von Oxalsäure verbunden. Führt man aber die Einwirkung mit möglichst wenig Erwärmen zu Ende, so findet man nachher eine beträchtliche Menge Mesoxalsäure, die sich mit Aether ausziehen lässt und in dünnen, farblosen Säulen, der Oxalsäure sehr ähnlich, krystallisiert erhalten wurde. Zur vollständigen Trennung von der letzteren wurde das Kalksalz dargestellt und nach dem Umkristallisiren analysirt.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und enthält 3 Mol. H_2O (C_3CaO_5 , 3 H_2O) die bei 100° abgegeben werden.

Bei der unerwarteten Leichtigkeit, mit der die Bibrombrenztraubensäure die erwähnten Umwandlungen erfährt, schien es mir geeignet, dieselbe noch mit Ammoniak zu behandeln, besonders, weil diese Reaction weder bei der Bibromessig säure, noch einem ähnlichen Körper bisher studirt zu sein scheint und es doch theoretisch von Interesse ist, ob dabei Biamidosäuren oder an deren Stelle unter Austritt von NH_3 Imidosäuren erhalten werden.

Bei der Brenztraubensäure ist das letztere der Fall. Man darf aber nicht mit alkoholischem Ammoniak, sondern nur mit wässrigem bei 100° erwärmen, weil mit ersterem beinahe vollständige Verkohlung eintritt.

Die Imidobrenztraubensäure: $CH \cdot NH - CO - CO \cdot OH$ krystallisiert nur undeutlich und ist eine sehr schwache Säure; sie bildet mit Vorliebe Doppelsäuren, namentlich mit Salpetersäure, und fällt aus einer Lösung von salpetersaurem Silber das entsprechende Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$C_3H(NH)O_3Ag, NO_3Ag$
als weissen käsigen Niederschlag.

Um dies zu verallgemeinern, will ich auch das Verhalten der Bibromessig säure gegen Ammoniak studiren und in einer ausführlicheren Mittheilung über diesen Gegenstand darauf zurückkommen.

Weit weniger gut charakterisiert als die Bibromsäure ist das Product der Einwirkung von 1 Mol. Br_2 auf wässrige Brenztraubensäure. Man erhält neben Bromwasserstoff eine syrpartige, bromhaltige Säure, die beim Trocknen, selbst unter der Luftpumpe, fortwährend partielle Zersetzung erleidet, indem sie Bromwasserstoff abgibt, und daher bei der Analyse keine vollkommen scharfen Resultate erhalten lässt.

Behandelt man dieselbe in wässriger Lösung mit Silberoxyd, so

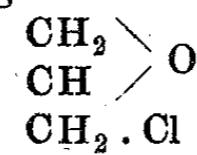
tritt selbst bei vollkommener Abkühlung lebhafte Kohlensäure-Entwicklung ein, sobald man sich dem Neutralisations-Punkte nähert. Wenn diese einmal eingetretene Zersetzung durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wird, geht ein Salz in Lösung, das sich bei der Analyse als essigsaurer Silber erwies.

Obwohl ich nicht zweifle, dass diese Spaltung, ebenso wie bei der Bibromsäure, in der Kälte keine vollständige ist und dass man daher neben Essigsäure noch unzersetzte Carbacetoxyäure erhalten könnte, so habe ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, weil der Zusammenhang der letzteren Säure mit der Brenztraubensäure sich schon früher*) hat nachweisen lassen und die damals aufgestellte Oxydationsreihe vom Aceton zur Mesoxalsäure daher durch die eben mitgetheilten Thatsachen endgültig begründet erscheint.

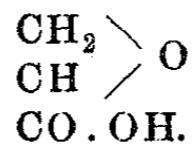
Die erwähnten Eigenschaften der einfach gebromten Säure scheinen aber auf den ersten Blick unvereinbar mit der kürzlich erschienenen Abhandlung von Wislicenus **) und dessen Angabe, dass Monobrombrenztraubensäure krystallisiert erhalten werde aus dem Additionsproduct $C_3H_4Br_2O_3$ unter Austritt von Bromwasserstoff.

Diese Schwierigkeit löst sich, wenn man die Addition von Brom an Brenztraubensäure in demselben Sinne auffaßt, wie die von Wasserstoff, so dass dem von Wislicenus erhaltenen ersten Producte die Constitution: $CH_3 - CBr \cdot OBr - CO \cdot OH$ zukommt.

Erfolgt nämlich aus diesem Körper der Austritt von HBr , so wird das Product nicht Monobrombrenztraubensäure, sondern damit isomer sein: es ist das Bromsubstitutions-Product einer neuen Säure, die in nahe Beziehung zum Epichlorhydrin tritt, wie die folgenden Formeln zeigen:



Epichlorhydrin.



Aethylenoxydcarbonsäure.

Nach den schönen Untersuchungen von Fittig, welche die vollkommene Analogie des Acetons und der Brenztraubensäure in deren Condensations-Producten dargethan haben, schien mir zur Charakterisirung der Säure nur noch ein Versuch wünschenswerth: nämlich die Destillation der Salze, für sich allein und mit essigsauren Salzen.

Statt des nach strenger Analogie, wenigstens in dem letzteren Falle zu erwartenden Diacetyls: $CH_3 - CO - CO - CH_3$ erhält man bei diesen Versuchen neben Aceton Pyroweinsäure.

Die Bildung, auch der letzteren, lässt sich durch eine einfache Gleichung ausdrücken:



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIV, 351.

**) ib. CXLVIII, 208.

Doch ist es schwer, den Vorgang mit Rücksicht auf die Constitution der beiden Säuren zu erklären.

Wenn nun hiernach Brenztraubensäure, Carbacetoxyäure und Mesoxalsäure als die einfachsten Säure-Derivate des Acetons anzusehen sind, so ist die Klasse der Ketonsäuren damit nicht abgeschlossen.

Aufser den von Frankland und Duppa bereits als Acetonkohlenäuren bezeichneten Körpern sind aller Voraussicht nach manche bekannte Säuren hierhin zu rechnen, die man als Oxysäuren ansieht, ohne ihre Constitution genau zu kennen, ebenso wie dies in Betreff der Brenztraubensäure lange Zeit die allgemeine Annahme war.

In diesem Sinne habe ich begonnen, mich mit einem der Brenztraubensäure in manchen Beziehungen ähnlichen Körper, der Brenzschieimsäure, zu beschäftigen.

Die Annahme, dass auch diese eine Oxysäure sei und von einem Kohlenwasserstoff C_4H_4 in einfacher Weise sich ableite, ist noch in neuester Zeit von H. Schiff *) mit Bestimmtheit ausgesprochen worden.

Schiff hat dabei übersehen, dass längst bekannte Versuche von Schmelz & Beilstein eine solche Annahme kaum mehr zulassen.

Ich habe die Angaben dieser letzteren Chemiker vollkommen bestätigt gefunden und durch einiges Neue ergänzt: Brenzschieimsäure wird von Chloracetyl bei längerem Kochen nicht angegriffen, bildet beim Erhitzen mit Chlorphosphor nur das von Liès-Bodart beschriebene Chlorid und lässt sich durch Jodwasserstoff nicht reduciren: sie ist also keine Oxysäure.

Zu der Brenzschieimsäure in naher Beziehung steht das Pyrrol: C_4H_5N . Auch dieser Körper ist nicht, wie man bisher annahm, ein Ammoniak: $C_4H_3N \cdot H_2$.

Das Pyrrol zeigt nicht nur mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. keinerlei Reaction, sondern bleibt bei längerer Behandlung mit Jodäthyl, sowie mit Jodäthyl und Kali unverändert.

Man darf demnach wohl keinen Ammoniak-Wasserstoff darin annehmen.

Die Entscheidung, welches nun die wahre Constitution dieser Körper ist, muss einstweilen noch weiteren Versuchen überlassen bleiben.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VI, 24.

90. C. Scheibler: Ueber den Einfluss der Deckgläschchen für Beobachtungsröhren bei der optischen Zuckerbestimmung.

In nachfolgenden Zeilen erlaube ich mir auf eine Fehlerquelle bei der optischen Zuckerbestimmung aufmerksam zu machen, die zwar nicht unbekannt ist, in der Regel aber unbeachtet bleibt, und dann unter Umständen von so grossem Einflusse sein kann, wie keine der übrigen in Betracht kommenden möglichen Fehlerquellen. Diese Fehlerquelle ist begründet in der Fähigkeit des Glases, in Folge innerer Spannung, sei diese durch schlechte Kühlung desselben oder durch äufseren Druck (Pressung) bedingt, doppelte Brechung und farbige Polarisation zu zeigen.

Der Verschluss der Beobachtungsröhren geschieht durch plan-parallel-geschliffene Deckgläschchen, die mittelst einer Schraubenkapsel an die Endflächen der die Zuckerlösung enthaltenden Röhre angedrückt werden. Presst man die Deckgläser zu stark an, so erlangen sie Doppelbrechung und zeigen im polarisirten Lichte Farben, die die zu messende Drehung der Zuckerlösung mehr oder weniger fehlerhaft erscheinen lassen. Der so bedingte Fehler kann so bedeutend sein, wie ich dies bisher nicht für möglich gehalten hatte, denn es handelt sich hierbei oft nicht um wenige Zehntel-Grade, sondern um Abweichungen, die mitunter mehrere volle Grade der linearen Scala umfassen können, wenn die Beobachtungsröhre hierfür eine günstige Lage hat. Namentlich ist dies der Fall, wenn die Deckgläschchen ungleichmässig oder einseitig durch die übergeschobene Kapsel an die Röhrenendflächen angepresst werden, wie dies bei schlechten Gummiringen oder mangelhafter Reinigung geschehen kann. Außerdem scheint aber auch die Qualität des Glases von Einflus hierbei zu sein und es wäre nicht unmöglich, daß die verschiedenen Glassorten je nach ihren Gehalten an Kieselsäure oder Alkalien, oder je nach ihrer Elasticität mehr oder weniger befähigt sind genannte Erscheinung zu zeigen, denn ich fand unter einer grösseren Anzahl eigens hierauf geprüfter Deckgläschchen solche, die trotz eines sehr starken Anpressens keine polarisirenden Eigenschaften erlangten, während andere diese Eigenschaften schon bei Anwendung eines mässigen Druckes in mehr oder weniger erheblichem Maafse zeigten.

Um festzustellen, ob Deckgläschchen bei der Pressung polarisirenden Einflus ausüben, verfährt man am besten so, daß man beide Hälften des Gesichtsfeldes des Polarisations-Instrumentes ohne Anwendung einer Beobachtungsröhre genau auf gleichen Farbenton (Nullpunkt) einstellt und die Stellung an der Scala abliest. Alsdann legt man eine leere Beobachtungsröhre ein, deren Deckgläschchen absichtlich möglichst fest angepresst wurden. Bei brauchbaren Deckgläschchen darf alsdann die Lage der Farbengleichheit beider Bildhälften des

Gesichtsfeldes (des Nullpunktes) nicht verändert sein, d. h. eine neue Einstellung muss dieselbe Ablesung an der Scala ergeben wie vorher. Nichtsdestoweniger kann diese Art der Prüfung bei günstiger Lage der Röhre dennoch mitunter täuschen; um aber sicher zu gehen, dreht man die Beobachtungsrohre während aufmerksamer Beobachtung langsam um ihre Achse, wobei man alsdann eine abwechselnde Farbenänderung der beiden Bildhälften wahrnehmen wird, falls man es mit polarisirenden Deckgläschen zu thun hat. Ich habe Deckgläschen gefunden, die in gepresstem Zustande je nach der Achsendrehung der Röhre Ablesungen an der Scala nach Rechts und Links vom Nullpunkte ergaben, deren Summe im Maximum 3, 4, 5 und mehr volle Grade betrug, trotzdem alle erforderlichen Vorbedingungen (gute Reinigung der Innenseite der Schraubenkapsel, Anwendung guter Gummiringe) erfüllt waren. Wenn nun auch einzuräumen ist, dass bei diesen Versuchen ein möglichst starkes Anpressen der Deckgläser bewirkt war, wie es nicht erforderlich ist und sonst auch wohl nicht geschieht, so wird man doch wohl thun, alle bei einer solchen Prüfung sich als „drehend“ ergebenden Deckgläschen zu verwerfen, denn sie werden bei schwacher Pressung immerhin einen, wenn auch kleineren, so doch der Pressung proportionalen Fehler bedingen. Ferner empfiehlt es sich, die die Beobachtungsrohre schliessenden Kapseln, nach geschehener Füllung der Röhre, vor der Beobachtung so weit zu lüften, dass die Deckgläschen eben nur noch leicht angedrückt bleiben, was zuletzt geschehen kann, ohne dass man ein Ausfliesen der eingefüllten Flüssigkeit zu befürchten hat.

91. **A. Ladenburg:** Ueber eine neue Bildungsweise des
Kohlenoxysulfids
(mitgetheilt von H. Wichelhaus)

wird demnächst erscheinen.

Nächste Sitzung am 28. December.

Sitzung vom 28. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protokoll der Sitzung vom 14. Decbr. wird genehmigt.

Zu neuen Mitgliedern werden erwählt:

a) Einheimische:

die Herren

R. Dunklenberg, stud. chem.

Gust. Rosenthal, Dr. phil.

Fritz Wolff, stud. chem.

b) Auswärtige:

die Herren

Adalbert Eller, Mannheim.

C. W. C. Fuchs, Prof., Heidelberg.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

C. W. Blomstrand, Die Chemie der Jetzzeit vom Standpunkte der elektro-chemischen Auffassung (im Auftrage des Verfassers von Hrn. K. Kraut in Hannover eingesandt).

Prof. Dr. V. Wartha, Ueber die Formulirung der Silicate. Sep.-Abdruck aus den Verhandl. der ungarischen Academie der Wissenschaften.

Vorträge.

92. Baeyer: Ueber die Reduction aromatischer Körper

93. C. Rammelsberg: Ueber Verbindungen der Ueberjodsäure mit Silber

werden demnächst erscheinen.

94. P. W. Hofmann: Verfahren zur Darstellung reiner Salzsäure.
(Mitgetheilt von Hrn. A. Oppenheim.)

Für verschiedene technische Zwecke ist es sehr erwünscht, Salzsäure zu haben, die sowohl von Schwefelsäure als auch von Chlor und Eisen frei ist. Ich glaubte zuerst dieselbe darstellen zu können, indem ich die Condensationsgefäße, welche zur Gewinnung im Großen dienen, etwas abänderte.

In Dieuze wie in vielen anderen chemischen Fabriken condensirt man die Salzsäure in Flaschen von ca. 200 Liter Inhalt, von denen an jedem Ofen etwa 60 angebracht sind. Diese Flaschen stehen unter einander in doppelter Verbindung: nämlich oben um das Gas und in der Mitte um die Flüssigkeit circuliren zu lassen. Ich unterbrach nun diese letztere Verbindung für die letzten 10 Flaschen, und füllte sie bis zu einem Drittheil ihres Inhalts mit destillirtem Wasser, in der Hoffnung, daß die ersten 50 Flaschen alle Verunreinigungen der Salzsäure zurückhalten würden. Mein Erstaunen war groß, als ich nach einigen Tagen bemerkte, daß gerade die letzten Flaschen die größten Mengen Schwefelsäure enthielten. Später angestellte Versuche ergaben, daß wasserfreie Schwefelsäure, welche gasförmig über Wasser geleitet wird, von demselben nur mit Schwierigkeit absorbiert wird.

Ich mußte mich deshalb zur fabrikmässigen Darstellung reiner Salzsäure nach einem anderen Wege umsehen. Ich fülle zu diesem Zwecke ein Gefäß mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf ein Drittel seines Volums mit roher Salzsäure und lasse durch einen verschließbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. hinzufliessen. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das in einer Woulfe'schen Flasche gewaschen und in einem Gefäß mit destillirtem Wasser absorbiert wird. Die Salzsäureentwicklung ist sehr regelmässig und von geringer Wärmeentwicklung begleitet. Sie hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat.

Die zu Grunde liegende Reaction besteht einfach darin, daß die concentrirte Schwefelsäure der Salzsäure Wasser entzieht und sie als Gas entwickelt.

Da bei dieser Darstellungsweise kein anderer Verlust eintritt als derjenige, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure von 1,848 auf das spec. Gew. 1,566 veranlaßt, so lassen sich die Kosten derselben leicht berechnen. Die verdünnte Schwefelsäure enthält nur 0,32 pCt. Salzsäure. Sie kann deshalb entweder concentrirt oder zur Fabrication von schwefelsaurem Natron benutzt werden. Die Kosten der Concentration einer Säure vom spec. Gew. 1,566 auf eine solche vom spec. Gew. 1,848 betragen 1 Franc für 100 Kilogramm; und da 100 Kilogramm Schwefelsäure 40 Kilogramm Salzsäure vom spec.

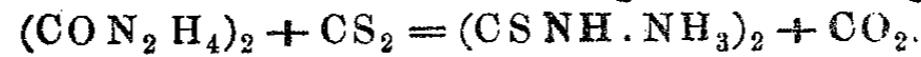
Gew. 1,181 liefern, so beträgt der Kostenpreis der reinen Salzsäure somit per 100 Kilogramm nur $2\frac{1}{2}$ Francs mehr als der Werth der rohen Säure.

Mittheilungen.

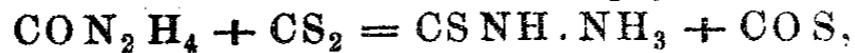
95. A. Ladenburg: Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

(Mitgetheilt von H. Wichelhaus.)

Nach Fleury (Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 144) zersetzen sich Schwefelkohlenstoff und Harnstoff nach folgender Gleichung:



Obgleich der Autor die Bildung von Schwefelcyanammonium und Kohlensäure nachgewiesen hat, so schien mir doch dieser Verlauf der Reaction unwahrscheinlich, da sich CS_2 mit 2 Molekülen Ammoniak oder nach Hofmann's interessanten Untersuchungen mit 2 Molekülen Aethylamin, Anilin etc. umsetzt und ich der Ansicht war, dass bei diesen Reactionen Harnstoff mit 2 Molekülen Ammoniak äquivalent sein müsse. Ich wurde so auf die Gleichung geführt:



welche nur dann mit Fleury's Beobachtungen harmonirt, wenn der von ihm zugefügte Alkohol an der Zersetzung Theil nimmt, so dass er in Merkaptan, das Kohlenoxysulfid in Kohlensäure verwandelt wird. Das Auftreten eines lauchartig riechenden Körpers, das Fleury erwähnt, musste in dieser Ansicht bestärken. Die Entscheidung freilich konnte nur der Versuch geben.

Ich erhitzte Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff (ohne Zusatz von Alkohol) in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden gegen 110° . Beim Oeffnen entwich ein mit blauer Flamme brennbares Gas von einem an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, das durch Kalilauge nur sehr langsam absorbirt wurde unter Bildung von Schwefelkalium, das in Barytwasser einen Niederschlag erzeugte, während die davon abfiltrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium die charakteristische violette Färbung zeigte. Diese Eigenschaften schienen mir genügend, die Bildung des Thian'schen Körpers anzunehmen, als ich eine Schwärzung des essigsauren Bleies wahrnahm, welche durch Kohlenoxysulfid nicht entstehen soll. Mein Gas enthielt demnach Schwefelwasserstoff und es galt nachzuweisen, dass ich es nicht bloß mit einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu thun hatte, welches freilich eine viel raschere Absorption durch Kali hätte zeigen müssen. Es wurden deshalb die Reactionen wiederholt,

nachdem ich das Gas vorher durch zwei Röhren mit Bleiacetatlösung geleitet hatte und wobei auch wieder neben kohlensaurem Baryt Schwefelbarium erhalten wurde, so dass ich nicht mehr an der Bildung des Kohlenoxysulfids zweifeln kann. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff kann wohl einer theilweisen Zersetzung des neuen Gases durch Wasser zugeschrieben werden.

Um meine Voraussetzungen vollständig zu rechtfertigen, bleibt mir noch übrig, die Reaction in der von Fleury angegebenen Weise vorzunehmen und die Bildung des Merkaptans nachzuweisen.

Der günstige Erfolg dieses Versuchs regte mich an, auch substituirte Harnstoffe, Amide anderer Säuren und Aminsäuren der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs zu unterwerfen. Die meisten der dabei verlaufenden Processe lassen sich aus naheliegenden Schlüssen der Analogie schon im Voraus ableiten, doch will ich die chemische Gesellschaft nicht mit derartigen Spekulationen ermüden und mir nur erlauben, nach erlangten Resultaten darauf zurückzukommen. Erwähnen kann ich jetzt schon, dass Acetamid gegen 120° von CS_2 zerstetzt wird, dass dabei Schwefelwasserstoff entsteht, während die wässrige Lösung des Rückstands mit Eisenchlorid eine purpurothe Färbung erzeugt, so dass man vielleicht schreiben kann:



Oxamid wird erst bei 180° angegriffen. Mit der Untersuchung der entstehenden Producte bin ich beschäftigt.

96. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber das Dinitronaphtalin.

Wir haben bei der Darstellung des Dinitronapthalins nach der Troost'schen Methode*) einige von den bisherigen Angaben abweichende Beobachtungen gemacht und gefunden, dass man bei der Behandlung des Nitronapthalins mit rauchender Salpetersäure ein Gemenge von isomeren Binitroverbindungen des Napthalins erhält, aus welchem wir bis jetzt mit Sicherheit zwei isolirt haben.

Um diese beiden Verbindungen, deren eine identisch ist mit dem von Hollemann**) und von Lautemann und d'Aguiar ***) erhaltenen Dinitronapthalin, zu isoliren, wurde das Rohproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Nitronapthalin mit heißem Alkohol ausgezogen. Diese Lösung gab beim Erkalten eine reichliche Kry-

*) Bull. soc. chim. 1861, 74.

**) Bull. soc. chim. 1865, 556.

***) Zts. Chem. 1865, 355.

stallisation, die unter dem Mikroskop als aus feinen Nadelchen und rhombischen Tafeln bestehend erkannt wurde.

Zur weiteren Reinigung eignet sich am besten Chloroform. Aus der Lösung in heißem Chloroform erhält man beim Erkalten die neue Modification in rhombischen Tafeln, die oft eine beträchtliche Größe erreichen.

Der mehrmals aus heißem Chloroform umkristallisierte Körper bildet vier- oder sechsseitige rhombische Tafeln von der Form $\infty P : \infty \check{P} \infty . oP$ mit den Prismenwinkeln 137 und 43° .

Der Körper ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Benzal, sehr wenig löslich in heißem Aether und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in heißem Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170° , sein Erstarrungspunkt bei $157-156^\circ$.

Die Analyse erwies ihn als reines Binitronaphthalin:

0,3795 Gramm gaben $0,7666 \text{ CO}_2$ und $0,1039 \text{ H}_2\text{O}$;

berechnet für $C_{10}H_6(NO_2)_2$: gefunden:

$55,04\%$ C $55,09$

$2,75\%$ H $3,03$.

Der Körper lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern verpufft sofort beim Erhitzen unter Verkohlung der ganzen Masse.

In seinen Reactionen zeigt es die größte Ähnlichkeit mit dem schon bekannten Dinitronaphthalin. In heißem alkoholischem Kali löst es sich mit rother, allmälig ins Schwarze übergehender Färbung; in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, durch Wasser unverändert wieder fällbar. Erst bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure wird es verändert; die Lösung wird erst roth, dann braun und gibt beim Schütteln mit Aether einen tief orangegelben Farbstoff an den letzteren ab. Die andere Modification liefert bei derselben Behandlung eine schön purpurrote Farbe.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol stellt das bereits bekannte Dinitronaphthalin in beinahe reinem Zustande dar.

Auch hier bewährte sich wieder das Chloroform als ganz besonders geeignetes Lösungsmittel. Die heiße Lösung scheidet beim Erkalten das Dinitronaphthalin in ganz reinem Zustande ab. Dasselbe bildet schwachgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 214° , Erstarrungspunkt 202° und ist in seinen Reactionen vollständig übereinstimmend mit dem von Hollemann und Lautemann und d'Aguiar (s. o.) beschriebenen Körper.

Wir beabsichtigen die Oxydation dieser beiden Verbindungen auszuführen, um Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, in welcher Weise die Nitrogruppen in denselben gruppirt sind, und werden auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Berlin, Dec. 1868.

97. Warren de la Rue und Hugo Müller: Ueber eine neue Form der constanten Batterie.

Obwohl es verschiedene Volta'sche Säulen giebt, die die wesentliche Eigenschaft der constanten Wirksamkeit besitzen, sind dieselben doch namentlich in manchen Beziehungen unzweckmäfsig, wenn eine sehr hohe Zahl von Elementen erforderlich ist. So ist es z. B. sehr umständlich, eine Batterie von mehreren Hundert Elementen mit zwei Flüssigkeiten und einer porösen Zelle zusammen zu stellen; dazu kommt noch, dass die beiden Flüssigkeiten unter Umständen diffundiren und eine bedeutende locale Wirkung hervorbringen, sobald die Batterie längere Zeit mit unverbundenen Electroden steht.

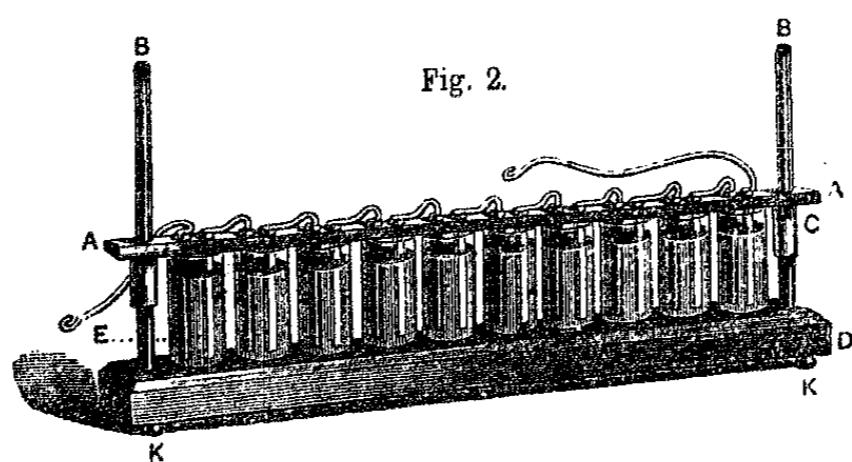
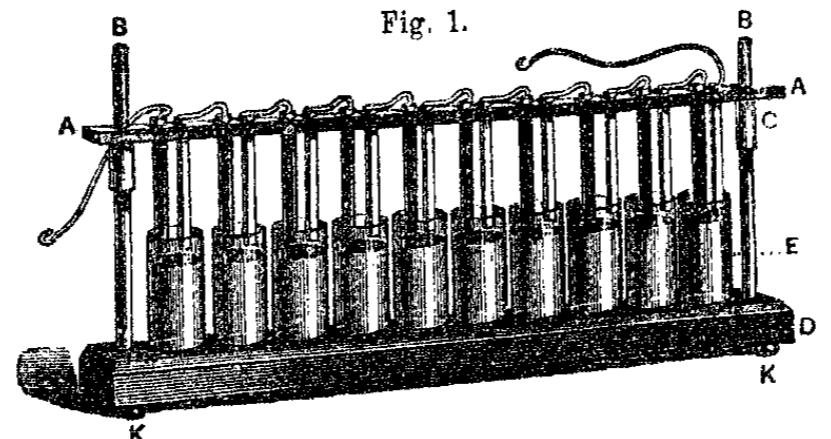
Wir glauben daher, dass der Apparat, den wir hier beschreiben wollen, sich dem Chemiker und Physiker als eine stets fertige Quelle von Electricität empfehlen wird und dass derselbe, namentlich wenn es sich um einige Hundert bis zu mehreren Tausend Elemente handelt, sich werthvoll und bequem erweisen wird.

Bei seiner Construction ist keine poröse Zelle nöthig, der Electrolyt ist fest und beinahe unlöslich, so dass das electropositive Metall kaum angegriffen wird, selbst wenn die Elemente mit unverbundenen Electroden mehrere Wochen eingetaucht bleiben. Wir fügen hinzu, dass der Apparat eigentlich bestimmt war, die Versuche der directen Volta'schen Entladung in sehr verdünnten Medien zu erleichtern, also mehr als intensive, wie als kräftige Batterie.

Man wird sich erinnern, dass eine Batterie von 10 Elementen unserer Construction beschrieben und in Thätigkeit ausgestellt war in der Sitzung der „chemical society“ am 6. Febr. dieses Jahres.

Auf der Soirée des Präsidenten der „royal society“ am 7. März waren 100 Elemente in Thätigkeit und in der „chemical society“ am 11. März und bei mehreren anderen Gelegenheiten waren mehrere Hundert Elemente aufgestellt. Wir haben jedoch gezögert eine genauere Beschreibung des Apparates zu publiciren, bis wir Gelegenheit hatten, mehr Experimente damit zu machen und seine electrische Kraft eingehender zu prüfen. In unserer Batterie ist das electropositive Metall Zink, am besten in amalgamirtem Zustande, obwohl dies letztere nicht nöthig ist; das negative Metall ist Silber und der Electrolyt festes Chlorsilber; das Ganze steht in einer Lösung von Chlornatrium oder Chlorzink. Die Lösung, welche wir gewöhnlich anwenden, enthält 25 Gramm Kochsalz auf 1 Liter destillirtes Wasser. Es ist nicht gut, gewöhnliches Wasser zur Auflösung des Kochsalzes zu verwenden, weil die darin enthaltenen Carbonate einen Niederschlag von kohlensaurem Zink bewirken, wenn die Batterie in Thätigkeit ist. Die Form der Batterie, für die wir uns entschieden haben, ist dargestellt in Figur 1 und 2; für eine grössere Anzahl von Ele-

menten ist es jedoch billiger und besser, eine Modification anzuwenden, die wir gleich beschreiben werden. Das Zinkelement besteht aus belgischem Zinkdraht (englisches Zink ist zu unrein, um



mit Vortheil angewandt zu werden), 6 Centimeter lang und 5,1 Mm. im Durchmesser. Das electronegative Element besteht aus reinem Silberdraht 0,77 Mm. im Durchmesser; um letzteren ist ein Cylinder von Chlorsilber gegossen*), der 5,6 Mm. Durchmesser hat. Der Silberdraht ragt ungefähr 5 Mm. über das untere Ende des Chlorsilbers und ungefähr 3,8 Cm. über das obere Ende heraus, so dass man mit dem Zink des nächsten Elementenpaars verbinden kann. Die Zellen macht man sich zweckmäßig aus Unzengläsern, deren Hälse mit einem Diamant oder vermittelst Sprengkohle abgesprengt wurden. Die Zink- und Chlorsilberstäbe gehen durch diese Gläser und werden von einer polirten Mahagoni-Latte oder Stange *AA* getragen, welche zu diesem Zweck durchbohrt ist.

Die Enden der Stange haben zwei weitere Löcher, durch welche die beiden Glasstützen *BB* gehen. An diesen Stützen gleitet die

*) Zur Darstellung dieser Cylinder haben wir eine Form zweckmäßig gefunden, die zum Gießen von Silbernitratstäben dient. Die Form trägt eine Reihe von Einschnitten, so dass man gleichzeitig mehrere Stäbe gießen kann. Der Silberdraht wird in dem Mittelpunkt des cylindrischen Einschnittes durch ein Loch auf dem Boden der Form und durch eine Reihe von Armen, die über der Oeffnung eines jeden Einschnittes so angebracht sind, dass man das geschmolzene Chlorid eingießen kann, festgehalten.

Vorrichtung leicht auf und nieder und wird in jeder beliebigen Lage durch vulkanisirte Kautschukringe *CC*, worauf sie ruhen kann, festgehalten. Diese sitzen an den Stäben *BB* so fest, dass sie die Stange tragen, gestatten jedoch zugleich deren Bewegung auf und nieder mit genügender Leichtigkeit, um die Elemente theilweise oder ganz, wie in Figur 2, eintauchen zu lassen, oder auch sie, wie in Figur 1, ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben. Man schiebt sie zweckmässig in die Höhe, indem man die beiden Vorderfinger von jeder Hand unter die Ringe *CC* legt und die Daumen auf das Ende der Glasstäbe *BB* drückt; die Stange wird abwärts bewegt, indem man die beiden Enden herunterdrückt.

Die Glasstäbe sind an dem Theil, über welchen die vulkanisirten Ringe gleiten, nicht gefirnißt; der Firniß bewirkt zu viel Reibung und stößende Bewegung; unterhalb dagegen ist es zweckmässig, sie zu firnissen.

Sie sind in den polirten Mahagoniboden *DD* eingekittet, der eine Reihe von Einschnitten für die Zellen *E* trägt. Dieser Boden ruht auf Füßen von vulkanisirtem Kautschuk, um die Isolirung vollständiger zu machen. Um das Durchfallen der Zink- und Chlorsilberstäbe durch die Löcher der Stange *AA* zu verhindern, haben die Zinkstäbe Köpfe, die man durch Hämmern des Drahts in einer geeigneten Form hervorbringt, und trägt die Form, in der man das Chlorsilber gießt, geeignete Ränder am oberen Ende. Ein Kautschukring befindet sich am unteren Ende des Zink-Elements, um dessen Berührung mit dem Chlorsilberstabe zu verhindern.

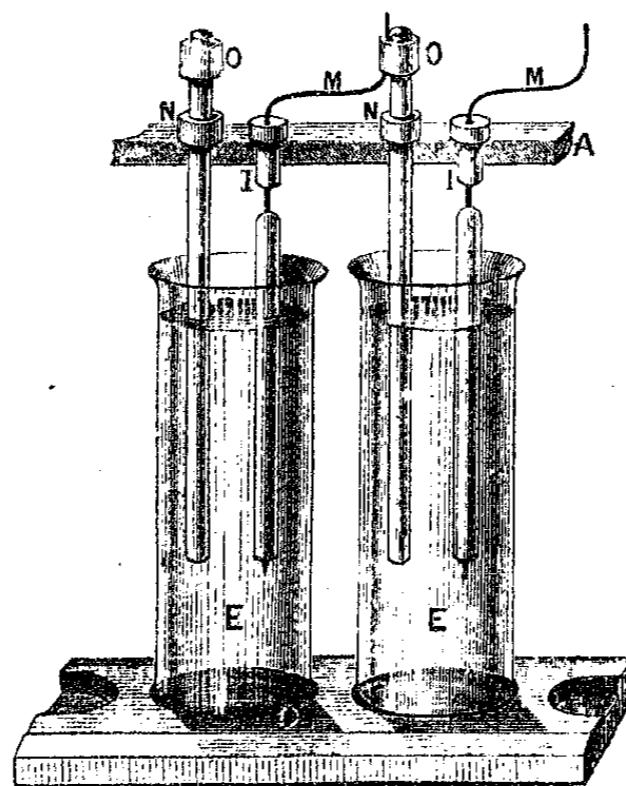
Für sehr zahlreiche Reihen von Elementen ist eine andere Construction vortheilhafter (siehe Figur 3), weil dabei Chlorsilber gespart wird und man dasselbe leicht von Zeit zu Zeit erneuern kann. Stücke von Gutta-Percha oder harten Kautschuk *JJ* passen in die Stange *A*; sie haben Löcher, durch die man den Silberdraht *M* gerade hindurchziehen kann.

Die Zinkstücke werden durch vulkanisirte Ringe *N* gehalten, während ein zweiter Ring *O* als Klammer dient, um die Verbindung mit den Silberdrähten *M* herzustellen, was geschieht, indem man den Draht zwischen das Zink und den Ring *O* steckt.

Man hat zu beachten, dass durch Reduction des Chlorsilbers schwammiges Silber von grösserem Durchmesser und unregelmässigerer Form, als der ursprüngliche Stab, sich bildet; in Folge dessen kann das reducire Silber nicht durch die Löcher in der Stange *AA* mit der Vorrichtung, wie sie Fig. 1 und 2 zeigen, gezogen werden; ferner bleibt der Theil des Chlorsilbers, der sich in der Vorrichtung Fig. 1 und 2 außerhalb der Flüssigkeit befindet, unreducirt und obwohl schliesslich kein Silber verloren wird, opfert man doch einen Theil

des Nutzeffects seines Chlorids, so dass also die Vorrichtung Fig. 3 ökonomischer und besser ist.

Fig. 3.



Lässt man nach vollständiger Reduction des Silbers die Batterie in Thätigkeit, so findet immer etwas Reduction des Chlorzinks statt; wir hoffen die Bedeutung dieses secundären Vorgangs später zu ermitteln, beschränken uns aber für den Augenblick auf die Beschreibung der Wirkung des primären Vorgangs und behalten einer späteren Mittheilung die Angabe des Gesamteffects der Batterie für ein Aequivalent Zink und Chlorid vor.

Ehe wir zur genaueren Beschreibung der Versuche gelten, ist noch einiges zu bemerken. Zunächst machen die physikalischen Eigenschaften des Chlorsilbers dasselbe zum festen Electrolyten besonders geeignet, weil es außerordentlich zähe ist und daher nicht abbröckelt; es ist ferner weich genug, um mit dem Messer geschnitten zu werden und kann sogar ausgewalzt werden; obwohl weich genug zum Schneiden, ist es doch so elastisch, dass es beim Schlag musikalische Töne giebt. Es leitet die Electricität so wenig, dass man es zu den Isolatoren rechnen kann; deshalb muss der Silberdraht gerade durch das Chlorsilber gehen, um die Salzlösung zu berühren, und die Kette muss zuerst eine Viertel- oder halbe Stunde geschlossen werden, um eine genügende Reduction der Oberfläche der Cylinder zu bewirken. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so kann sie so lange fortgesetzt werden, bis alles Chlorid zersetzt ist.

Wir haben auch Batterien mit Platten von Zink und Chlorsilber gemacht, doch sind die beschriebenen Vorrichtungen mit Cylindern weit wirksamer im Verhältnis zur Gröfse.

Um die elektromotorische Kraft der Batterie zu prüfen, haben uns die Herren Dr. Matthiessen und Hockin den Apparat zur Verfügung gestellt, den sie bei der Bestimmung der Leistungsfähigkeit von Metallen und Legirungen benutzt haben, und die Versuche angestellt, mit denen sie mehr vertraut sind, als wir. Zum Vergleich wurde eine Daniell'sche Batterie gemacht, deren electronegatives Metall reines durch den galvanischen Strom erzeugtes Kupfer war in einer bei etwa 20° gesättigten Lösung von reinem Kupfervitriol; das electropositive Metall war reines amalgamirtes Zink in einer Lösung von 14 Theilen reiner Schwefelsäure in 86 Theilen Wasser. Die Chlorsilberbatterie war mit einer Lösung von 25 Gramm Kochsalz auf 1 Liter Wasser versehen.

Zwei Zellen der Chlorsilberbatterie brachten in einem Leitungswiderstand von 31,170 Einheiten der British Association einen Strom von 2--4 pCt. weniger, als zwei der Daniell'schen Zellen bei demselben Widerstande hervor. Wurden jedoch die Batterien verbunden, Zink zu Zink und die negativen Elemente mit den Enden der Kette, so zeigte sich kein Strom: die elektromotorische Kraft der Batterien war also vollständig dieselbe oder wich wenigstens kein Zehntel Procent ab, wenn nur zwei Zellen jeder Batterie gegeneinander gestellt wurden. Der innere Widerstand von 10 Zellen der Chlorsilberbatterie geschätzt nach dem Strom, der durch 31,200 British Assoc. Einheiten hervorgebracht wurde, und verglichen mit dem Strom, den dieselbe durch einen Leitungswiderstand von 10 Einheiten hervorbrachte außer ihrem eigenen Widerstand, war 56 Einheiten, also $5\frac{1}{2}$ Einheiten für jede Zelle. Im Allgemeinen kann man sagen, daß die Chlorsilberbatterie ungefähr dieselbe elektromotorische Kraft hat, wie eine Daniell'sche.

Während unserer Versuche mit dem Widerstandsgewinde bemerkten wir bei Ablesung des Galvanometers Schwingungen, die eine vorübergehende grössere Kraftanhäufung anzeigen.

Das Instrument konnte nur die Schwingungen von verhältnismässig langer Dauer anzeigen, aber die Beobachtung zeigt deutlich, daß möglicherweise vorübergehende Anhäufungen und Entladungen in einem gewöhnlich als continuirlich angesehenen Strom vorkommen können, deren Dauer jedoch so kurz ist, daß besondere Apparate nöthig wären, um sie anzuzeigen. Die Untersuchung derselben dürfte wohl geeignet sein, die Lichtschichtungen in Geissler'schen Röhren aufzuklären.

Um die Constanz zu prüfen, wurde eine Reihe von 10 Zellen mit

einer Lösung von Kochsalz gefüllt und die Leitung $\frac{1}{2}$ Stunde geschlossen.

Dieselbe wurde dann von Zeit zu Zeit mit einem Voltameter verbunden, dessen Electroden aus etwa 5,1 Mm. dickem Platindraht bestanden. Wenn der Strom merklich constant geworden war, wurde das Voltameter abgelesen, sobald das aufgesammelte Gasgemisch 90,12 Cc. in der Stunde betrug.

Das Voltameter wurde dann ausgeschaltet und die Leitung 14 Tage lang offen gelassen, während die Elemente eingetaucht blieben; nach Verfluss dieser Zeit musste Wasser zugegeben werden, um das in den Zellen verdunstete zu ersetzen. Wurde dann die Leitung vermittelst des Voltameters wieder geschlossen, so betrug das aufgesammelte Gasgemisch 91,76 Cc. und diese Menge blieb für mehrere Tage constant, sobald die Leitung durch das Voltameter geschlossen wurde.

Eine sehr geringe örtliche Wirkung hatte an den Zinkstäben während einer Zeit von 14 Tagen, in der die Elemente eingetaucht blieben und die Leitung unterbrochen war, stattgefunden. Darauf wurde ein Versuch mit 100 Zellen gemacht, die so zusammengestellt waren, dass sie eine Batterie von 10 Zellen mit je 10facher Oberfläche bildete und mit demselben Voltameter verbunden wurden. Dabei ergaben sich 868,46 Cc. per Stunde. In der That zeigte sich wenig Vortheil, wenn man den Strom von 100 in Reihe aufgestellten Elementen durch das Voltameter gehen ließ im Vergleich zu dem von 10 Elementen erzeugten Strom.

In Gemeinschaft mit Prof. Abel haben wir auch einige Versuche mit der Batterie gemacht, um ihren Werth zum Entzünden von Geschossen und Sprengkugeln zu prüfen. Es waren 15 bis 18 Elemente nötig, um die Zünder mit Sicherheit zu entzünden; 20 Elemente würden also für diesen Zweck vollkommen genügen; 100 Elemente entzündeten eine aus vier Zündern bestehende Kette.

Eine Batterie, die nach Figur 3 construirt war, gab, als alles Chlorsilber eingetaucht wurde, 2 Cc. Gasgemisch per Minute, also 120 Cc. per Stunde. Die Chlorsilberstäbe wogen je 11,5 Grm., was einer Gesammtentwicklung von 1427,27 Cc. bei 15°,6 Cels. und Normaldruck entspricht, so dass bei andauernder Anwendung und Maximum der Stärke das Chlorsilber in 11,89 Stunden verbraucht sein würde. Es ist aber leicht, den Verbrauch zu reguliren, wenn man die Elemente zunächst nur wenig eintaucht und allmälig senkt, so dass das Chlorid mehrere Tage in continuirlicher Wirkung bleibt. Für Versuche, bei denen die Leitung von Zeit zu Zeit für kürzere Dauer geschlossen wird, bleibt die Batterie für mehrere Wochen wirksam, auch ohne dass man das Chlorsilber erneuert.

Wenn erforderlich, können die Chlorsilberstäbe auch von gröfserem Durchmesser sein. Eine neuerdings construirte Batterie dieser Art mit etwas gröfseren Elementen (nämlich $3\frac{3}{4}$ Zoll lang und 1 Zoll dick) gab 20 Cc. in der Minute, also 10mal so viel, als die kleine Batterie; in Reihen von je 5 Elementen aufgestellt brachte sie $3\frac{1}{2}$ Zoll $1\frac{1}{10}$ Zoll starken Platindrahts zum Glühen, und mit einem Ladd'schen Inductions-Apparat in Verbindung zeigte sie einen 1 Zoll langen continuirlichen Funken.

100 kleine Elemente geben einen glänzenden Funken zwischen Buchsbaum-Kohlen spitzen, den man, wenn die Spitzen auseinander gezogen wurden, auf 1,58 Mm. verlängern konnte. Mit einer Kette von 200 Elementen konnte der Funken auf 6,32 Mm. Länge gebracht werden. Wir haben bisher keine gröfseren Ketten, als die hier beschriebenen zusammengestellt, da noch immer kleine Verbesserungen in der Construction sich von Zeit zu Zeit empfehlen; wir können jedoch jetzt schon annehmen, dass 1000 bis 2000 Zellen die Untersuchung der electrischen Ladung im Vacuum weit besser gestatten würden, als irgend eine andere Batterie.

10 Zellen nehmen einen Raum von 38,1 Cm. Länge und 5,1 Cm. Breite ein, so dass 1000 Elemente auf 5 Brettern von 45,7 Cm. Breite und 1,292 M. Länge stehen können, so dass noch Raum für die Gestelle bleibt.

Obwohl wir sagten, dass die Batterie hauptsächlich für intensive Ströme bestimmt ist, sieht man doch, dass die Menge des im Voltameter zersetzen Wassers, resp. die dadurch angezeigte chemische Kraft sehr beträchtlich ist im Verhältniss zur Gröfse des Apparats. Endlich muss in Betracht gezogen werden, dass die Kraftquelle Chlorsilber ist und dass dieses ebenso verbraucht wird, wie die Schwefelsäure in Smee's Batterie, der Kupfervitriol in Daniell's Batterie und die Salpetersäure in Grove's Batterie, nämlich im Verhältniss zur geleisteten Arbeit, weshalb denn auch dessen Erneuerung in gleicher Weise nöthig ist; die Chlorsilberbatterie hat aber den gröfzen Vorzug, dass sie einfacher zusammen zu setzen und in Thätigkeit zu setzen ist, als irgend eine poröse Zellenbatterie und dass sie ohne Schaden lange Zeit zusammengestellt bleiben kann. Abgesehen von dieser letzten Eigenschaft ist es besser, die Elemente aus der Lösung zu nehmen, wenn man seine Versuche unterbrechen will, besonders weil die Construction der Batterie dies so leicht macht.



Nächste Sitzung am 11. Januar.

Autoren-Register.

A.

- Ador, E. und Baeyer, A., Ueber Aldehydin 189.
Arndt, S., Ueber Carvol und Cymol 203.

B.

- Baeyer, A., Ueber die Reduction des Indigblaus 17.
— Ueber Umlagerungen im Moleküle 119.
— Ueber Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe 127.
Baeyer, A. und Ador, E. vide Ador, E. und Baeyer, A.
Bistrow, A. und Liebreich, O., Ueber die Wirkung des Acetylens auf das Blut 220.
Bodenbender, H., Ueber das Verhalten des Mannits zu alkalischer Kupferoxydlösung 136.
Buff, H. L., Ueber das spec. Volumen des Aethyl- und Amylsenföls und des Schwefelcyanäthyls 205.
— Ueber Alphahexylen und Alphaamylen 205.

C.

- Cossa, Alph., Ueber Löslichkeit des Schwefels 138.
— Ueber einige chemische Eigenschaften des Schwefels 117.
Clermont, Ph. de, Ueber einen isomeren Caprylalkohol 202.

D.

- Darmstädter, L. und Wichelhaus, H., Ueber das Dinitronaphtalin 274.
Dreher, E. und Otto, R. vide Otto, R. und Dreher, E.

E.

- Eller, A., Ueber Naphtol 165.
— Ueber Carbonaphtolsäure 248.
Eller, A. und Wichelhaus, H., Zur Isomerie der Bernsteinsäure 98.

F.

- Filehne, W. und Schultzen, O. vide Schultzen, O. und Filehne, W.
Frank, A., Ueber Vorkommen und Bildung von krystallisirtem Sylvin (KCl) und krystallisirtem Kainit im Steinsalzwerk zu Staßfurt 121.
Friedel, C. und Ladenburg, A., Ueber ein Siliciumoxychlorür 86.

G.

- Glutz, L. und Schmitt, R. vide Schmitt, R. und Glutz, L.
Graebe, C., Ueber Naphtalin 36.
Graebe, C. und Liebermann, C., Ueber Alizarin und Anthracen 49.
— — Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe 104.
— — Ueber Zusammenhang zwischen Molekularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen 106.
— — Ueber Anthracenderivate 186.

Gries, Peter, Ueber zwei neue Abkömmlinge der Hippursäure 190.
— Ueber zwei neue organische Basen 191.

Grüne, W., Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter metallischer Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen und die daraus entstehenden technischen Anwendungen 54.

Grüneberg, H., Ueber die nassauer Phosphorite 84.

H.

Heintzel, C., Neue Untersuchung über das Triamidophenol 111.

Hermann, L., Ueber die Gesetzmässigkeit und Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen 18.

— Notiz über die Verbrennungswärme der Kohle 84.

Hofmann, A. W., Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther 25.

— Ueber die Menaphoxylsäure und ihre Abkömmlinge 38.

— Zur Kenntniß der Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids 81.

— Ueber das Menaphtylamin 100.

— Zur Kenntniß des Guanidins 145.

— Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther 169.

— Ueber die Nitrile der Aminsäuren 194.

— Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere 198.

— Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther 201.

Hofmann, P. W., Verfahren zur Darstellung reiner Salzsäure 272.

Horstmann, A., Zur Theorie der Dissociationserscheinungen 210.

Hübner, B., Vorläufige Mittheilung über Paraffinfabrikation aus Braunkohlentheer 188.

K.

Kefslar, J., Vorschlag zur systematischen Nomenklatur der Metallsalze 114.

L.

Ladenburg, A., Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids 273.

Ladenburg, A. und Friedel, C. vide Friedel, C. und Ladenburg, A.

Ladenburg, A. und Wichelhaus, H., Ueber Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen 33.

Liebermann, C. und Graebe, C. vide Graebe, C. und Liebermann, C.

Liebreich, O., Eine Methode zur Prüfung der Reaction thierischer Gewebe 48.

Liebreich, O. und Bistrow, A. vide Bistrow, A. und Liebreich, O.

Ludwig, E., Ueber die Dichte des Chlors 232.

M.

Marasse, S., Vorläufige Notiz über die Constitution des rheinischen Buchenholztheercreosots 99.

Marignac, C., Ueber die Verdampfungswärme des Salmiaks 262.

Martius, C. A., Ueber die Bereitung des Leuchtgases aus Petroleum 88.

Meyer, Emil, Zur Blutlaugensalzfabrication 148.

Mitscherlich, A., Ueber eine Methode zur directen Bestimmung des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs durch eine Analyse 45.

Müller, Hugo und Warren de la Rue vide Warren de la Rue und Müller, Hugo.

O.

Oppenheim, Alph., Ueber den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit der Constitution der Körper 22.

— Mittheilung über die Wiedergewinnung des Schwefels und Mangelperoxyds aus den Rückständen der Soda-fabrik zu Dieuze 242.

Oppenheim, Alph. und Vogt, G., Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins 162.

Otto, R. und Dreher, E., Ueber Quecksilberphenyl und Quecksilbertoly 234.

P.

Podkopaew, Ueber eine Verbindung des salzauren Kreatinins und salzauren Sarkosins mit Goldchlorid 220.

R.

Rammelsberg, C., Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze 70.

— Ueber das Verhalten der überjodsäuren Salze in höherer Temperatur 131.

— Ueber Vanadinverbindungen 158.

— Notiz über das Verhalten der unterphosphorigen Säure an der Luft 185.

— Ueber die Constitution der Silicate 216.

— Ueber den Siliciumgehalt des Aluminiums 222.

— Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs 224.

— Ueber das Tantal und seine Verbindungen 238.

— Ueber das Niob und seine Verbindungen 256.

Rath, G. vom, Ueber die Meteoriten von Pultusk 124.

Remelé, Ad., Ueber die Constitution der Hypersthene 30.

— Ueber die Zusammensetzung des Hypersthens der St. Pauls-Insel 143.

— Ueber die Ursache der Färbung verschiedener Ziegelsorten 155.

S.

Schaeffer, L., Ueber krystallisiertes Algarothpulver und Antimonoxychlorür 135.

Scheibler, C., Vorläufige Mittheilung über die Metapektinsäure aus Zuckerrüben 58.

Scheibler, C., Ueber den Pektinzucker (Pectinose), eine neue durch Spaltung der Metapektinsäure entstehende Zuckerart 108.

— Ueber die Krystallform der Phtalsäure 125.

— Ueber den Einfluss der Deckgläschchen für Beobachtungsrohren bei der optischen Zuckerbestimmung 268.

Schmitt, R., Ueber die Diazopheno 67.

Schmitt, R. und Glutz, L., Ueber eine neue Bildung des Oxamids aus Cyan 66.

— — Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanäthyl 166.

Schultzen, O. und Filehne, W., Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure 150.

Stahlschmidt, C., Ueber die Bestimmung des Zuckers im Wein 141.

V.

Vogel, Hermann, Ueber ein neues Mittel zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke 62.

Vogel, A., Ueber den Phosphorsäuregehalt einiger Kalisalze 215.

Vogt, G. und Oppenheim, Alph. vide Oppenheim, Alph. und Vogt, G.

W.

Warren de la Rue und Müller, Hugo, Ueber eine neue Form der constanten Batterie 276.

Weyl, W., Zur Charakteristik des Kamphers und der Kamphersäure 94.

Wichelhaus, H., Ueber organische Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff 23.

— Ueber Phosphorverbindungen 77.

— Darstellung des Zinkäthyls 140.

— Ueber die Ketonsäuren 263.

Wichelhaus, H. und Darmstädter, L. vide Darmstädter, L. und Wichelhaus, H.

Wichelhaus, H. und Eller, A. vide Eller, A. und Wichelhaus, H.

Wichelhaus, H. und Ladenburg, A. vide Ladenburg, A. und Wichelhaus, H.

Sach-Register.

A.

Acetylen, Wirkung desselben auf das Blut von A. Bistrow und O. Liebreich 220.
Aethylphenylsulfocarbamid, Darstellung und Eigenschaften desselben von A. W. Hofmann 27.
Aethylphosphorigsäurechlorür, Einwirkung von Zinkäthyl auf dasselbe von H. Wichelhaus 80.
Aethylsenföl, Darstellung, Eigenschaften und Derivate desselben von A. W. Hofmann 26.
Aethylsenföl, Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe von A. W. Hofmann 183.
Aethylsenföl, Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf dasselbe von A. W. Hofmann 180.
Aethylsenföl, Einwirkung von Wasserstoff in condic. nasc. auf dasselbe von A. W. Hofmann 176.
Aethylsenföl, Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe von A. W. Hofmann 181.
Aethylsenföl, Gasvolumengewicht desselben von A. W. Hofmann 172.
Aethylsulfocarbamid, Darstellung und Eigenschaften desselben von A. W. Hofmann 27.
Aethylsulfocarbaminsaures Aethylamin, Darstellung und Eigenschaften desselben von A. W. Hofmann 26.
Allylsenföl, Einwirkung von Salzsäure und Wasser auf dasselbe von A. W. Hofmann 180.

Allylsenföl, Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe von A. W. Hofmann 182.
Allylsenföl, Einwirkung von Wasserstoff in condic. nasc. auf dasselbe von A. W. Hofmann 178.
Aldehydin, Darstellung und Eigenschaften desselben von E. Ador und A. Baeyer 189.
Algarothpalver, krystallisiertes, Darstellung und Zusammensetzung desselben von L. Schaeffer 135.
Alizarin, ein Derivat des Anthracens von C. Graebe und C. Liebermann 49.
Alphahexylen, Constitution desselben von H. L. Buff 206.
Alphaamyleen, Constitution desselben von H. L. Buff 209.
Aluminium, Siliciumgehalt desselben von C. Rammelsberg 222.
Ameisensäure, Zusammenhang zwischen der Verbrennungswärme und der Constitution von A. Oppenheim 22.
Ameisensäureäther, dreibasischer, Einwirkung von Brom auf denselben von A. Ladenburg und H. Wichelhaus 33.
Ammoniumnioboxyfluorid von C. Rammelsberg 258.
Amylsenföl, Darstellung und Gasvolumengewicht desselben von A. W. Hofmann 173.
Anthracen, Constitution desselben von C. Graebe und C. Liebermann 50.
Anthracen, zweifach gebromtes, von C. Graebe und C. Liebermann 186.

A.
 Anthracenbhydrür, Darstellung und Eigenschaften desselben von C. Graebe und C. Liebermann 187.
 Anthracenmonosulfosäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von C. Graebe und C. Liebermann 187.
 Anthracentetrahydrür, Darstellung und Eigenschaften desselben von C. Graebe und C. Liebermann 188.
 Antimonoxychlorür, Darstellung und Zusammensetzung desselben von L. Schaeffer 136.

B.

Basen, zwei neue, aus dem Additionsproducte von Amidobenzoësäure und Cyan von Peter Gries 191.
 Batterie, constante, Beschreibung derselben und Vergleichung ihrer elektromotorischen Kraft mit der einer Daniel'schen Batterie von Warren de la Rue und Hugo Müller 276.
 Benzaminsäure, Nitril derselben von A. W. Hofmann 195.
 Benzonitril, Amid derselben von A. W. Hofmann 195.
 Benzol, Einwirkung von Jodwasserstoff phosphorwasserstoff auf dasselbe von A. Baeyer 128.
 Benzylsenföl, Darstellung und Eigenschaften derselben von A. W. Hofmann 201.
 Bibrombrenztraubensäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von H. Wichelhaus 264.
 Bibrombrenztraubensäure, Einwirkung von Ammoniak auf dieselbe von H. Wichelhaus 265.
 Bibrombrenztraubensäure, Einwirkung von Silberoxyd auf dieselbe von H. Wichelhaus 265.
 Bicarbäthylidensäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von A. Eller und H. Wichelhaus 98.
 Brenztraubensaures Blei, Verhalten derselben bei der trockenen Destillation von H. Wichelhaus 266.
 Blutlaugensalz, verbesserte Darstellung derselben von Emil Meyer 148.

C.

Campher, Reduction derselben durch Jodwasserstoff von W. Weyl 96.
 Camphersäure, Reduction derselben durch Jodwasserstoff von W. Weyl 95.
 Caprylenacetat, Darstellung derselben von Ph. de Clermont 202.
 Caprylencromhydrat, Darstellung und Eigenschaften derselben von Ph. de Clermont 203.
 Caprylenhydrat, Darstellung und Eigenschaften derselben von Ph. de Clermont 203.
 Caprylenjodhydrat, Darstellung und Eigenschaften derselben, von Ph. de Clermont 202.
 Carbonaphtolsäure, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. Eller 248.
 Carbonyldisulfodiaethyl, erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl, von R. Schmidt und L. Glutz 166.
 Carvol, Verhalten derselben gegen erhitzten Zinkstaub, von S. Arndt 203.
 Chlor, Dichtebestimmungen derselben bei verschiedenen Temperaturen, von E. Ludwig 232.
 Chlorphenol, Darstellung derselben aus chlorwasserstoffsaurem Diazophenolplatinchlorid, von R. Schmitt 68.
 Chlorphosphor, dreifach, Einwirkung von Alkohol auf denselben, von H. Wichelhaus 78.
 Chrysophansäure, Reduktion derselben durch Zinkstaub, von C. Graebe und C. Liebermann 104.

D.

Dampfdichte, Bestimmung derselben in der Barometerleere, von A. W. Hofmann 198.
 Diaethylsulfocarbamid, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. W. Hofmann 27.
 Diazophenol, Darstellung derselben aus chlorwasserstoffsaurem Amidophenol und salpetriger Säure von R. Schmitt 67.

Dinitronaphthalin, isomeres, Darstellung und Eigenschaften desselben, von L. Darmstaedter und H. Wichelhaus 274. Dissociationen, Berechnung derselben, von A. Horstmann 210.

G.

Goldchlorid, Verbindung desselben mit dem salzsäuren Kreatinin und salzsäuren Sarcosin, von Podkopaew 220. Guanidin, Darstellung desselben aus Chlorpikrin, Eigenschaften und Salze, von A. W. Hofmann 145. Guanidin, Einwirkung desselben auf Anilin, von A. W. Hofmann 147.

H.

Harzsäure, Einwirkung von Schwefelsäure auf dieselbe, von O. Schultzen und W. Filehne 151. Hydurlsäure, Darstellung, Eigenschaften und Salze derselben, von O. Schultzen und W. Filehne 150. Hyperstehne, Zusammensetzung und Constitution derselben, von Ad. Remelé 30. Hypersthen von der St. Pauls-Insel, Zusammensetzung derselben, von Ad. Remelé 143.

I.

Indol, erhalten durch Reduktion des Indigoblaus mit Zinn und Salzsäure, von A. Baeyer 17. Isohydromellihsäure, Bildung derselben durch Erhitzen von Hydromellihsäure und Salzsäure, von A. Baeyer 120. Jodhypursäure, Darstellung und Eigenschaften derselben, von Peter Griess 190. Jodphenol, Darstellung derselben aus dem chlorwasserstoffsauren Diazophenol, von R. Schmitt 68.

K.

Kainit, Vorkommen derselben im Steinsalzbergwerk zu Staßfurt, von A. Frank 121.

Kalisalze, Phosphorsäuregehalt einiger, von A. Vogel 215.

Kaliumnioboxyfluorid, von C. Rammelsberg 258.

Kreosot, ein Gemisch von Kresylalkohol und Guajacol, von J. Marasse 99. Kohle, Verbrennungswärme derselben, von L. Hermann 84.

Kohlenoxyulfid, Entstehung derselben bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Harnstoff, von A. Ladenburg 275.

Kohlensäureaether, Einwirkung des Broms auf denselben, von H. Wichelhaus 35.

L.

Leuchtgas, Darstellung derselben aus Petroleum, von C. A. Martius 88.

M.

Manganperoxyd, Wiedergewinnung derselben aus Rückständen der Soda-fabrik zu Dieuze, von A. Oppenheim 242.

Mannit, Verhalten derselben gegen Aetz-kalk und Kupferoxyd, von H. Boden-bender 136.

Menaphthylamin, Darstellung, Eigen-schaften und Salze derselben, von A. W. Hofmann 100.

Menaphtoxylamid, Darstellung und Ei-genschaften, von A. W. Hofmann 42.

Menaphtoxylchlorid, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. W. Hofmann 41.

Menaphylphenylamid, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. W. Hofmann 42.

Menaphtoxynaphthylamid, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. W. Hofmann 42.

Menaphtoxylsäure, Darstellung, Eigen-schaften und Salze derselben, von A. W. Hofmann 38.

Menaphtoxylsäureanhydrid, Darstellung und Eigenschaften derselben, von A. W. Hofmann 42.

- | | |
|--|---|
| <p>Menaphtoxylsäureaethylaether, Darstellung und Eigenschaften desselben, von A. W. Hofmann 42.</p> <p>Menaphtoxylsäureamid, von A. W. Hofmann 39.</p> <p>Menaphtoxylsäurenitril, von A. W. Hofmann 39.</p> <p>Menaphtoxylsäure, Schwefelwasserstoffverbindung des Nitrils derselben, von A. W. Hofmann 40.</p> <p>Methylaethylsulfocarbamid, Darstellung und Eigenschaften desselben, von A. W. Hofmann 27.</p> <p>Methylenföl, Constitution desselben von A. W. Hofmann 175.</p> <p>Methylenföl, Gasvolumengewicht desselben von A. W. Hofmann 173.</p> <p>Metapectinsäure, chemische und optische Eigenschaften derselben von C. Scheibler 58.</p> <p>Metapectinsäure, Spaltung derselben durch Mineralsäuren in Pectinzucker und eine Säure von C. Scheibler 60.</p> <p>Meteoriten von Pultusk, Zusammensetzung derselben von G. vom Rath 124.</p> <p>Molecularconstitution, Zusammenhang derselben mit der Farbe organischer Verbindungen von C. Graebe und C. Liebermann 106.</p> <p>Monobrombrenztraubensäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von H. Wichelhaus 265.</p> <p>Monobrombrenztraubensäure, Einwirkung von Silberoxyd auf dieselbe von H. Wichelhaus 265.</p> <p>N.</p> <p>Naphtalin, Constitution desselben von C. Graebe 36.</p> <p>Naphtalin, Einwirkung von Jodwasserstoffphosphorwasserstoff auf dasselbe von A. Baeyer 128.</p> <p>Naphtol, Darstellung und Eigenschaften derselben von A. Eller 165.</p> <p>Naphtollack, Darstellung desselben von A. Eller 165.</p> <p>Niob, Atomgewicht desselben von C. Rammelsberg 257.</p> | <p>Niob, niedere Oxyde desselben von C. Rammelsberg 260.</p> <p>Niob, über Fünfwerthigkeit desselben von C. Rammelsberg 261.</p> <p>Niob, Verbindungen desselben von C. Rammelsberg 228.</p> <p>Niobchlorid, Eigenschaften desselben von C. Rammelsberg 257.</p> <p>Niobfluorid, Darstellung und Eigenschaften desselben von C. Rammelsberg 258.</p> <p>Nioboxychlorid, Darstellung und Eigenschaften desselben von C. Rammelsberg 258.</p> <p>Niobsäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von C. Rammelsberg 259.</p> <p>Niobsaures Kali, Dreifach—
" " Dreiviertel—
" " Siebenachtel—
" " Zweidrittel — von C. Rammelsberg 259.</p> <p>Niobsaures Natron, Einfach—
" " Fünfviertel—
" " Vierfach—
" " Zweidrittel — von C. Rammelsberg 260.</p> <p>Nomenclatur der Metallsalze, Vorschlag zur systematischen — von J. Kefler 114.</p> <p>O.</p> <p>Orthokohlensäureäther, Einwirkung des Broms auf denselben von A. Ladenburg und H. Wichelhaus 35.</p> <p>Oxamid, Bildung desselben bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff auf Cyan, von R. Schmitt und L. Glutz 66.</p> <p>Oxyhippursäure, Darstellung und Eigenschaften derselben von Peter Grieß 190.</p> <p>P.</p> <p>Paraffin, Verbesserte Methode der Darstellung desselben von B. Hübner 133.</p> <p>Pectinzucker, Darstellung und Eigenschaften desselben von C. Scheibler 108.</p> |
|--|---|

Pentabromaceton, Neue Bildungsweise desselben von H. Wichelhaus 264.
 Phtalsäure, Krystallform derselben von C. Saalibler 125.
 Pikrinsäure, Reduction derselben durch Jodwasserstoff von C. Heintzel 111.
 Phosphor, über Valenzgröße derselben von H. Wichelhaus 80.
 Phosphorig-Säure-Aethyläther, Einwirkung von Brom auf denselben von H. Wichelhaus 79.
 Phosphorite, Nassauer —, Entstehung derselben von H. Grüneberg 84.
 Phosphorsaure Aethyläther, Einwirkung von Brom auf denselben von H. Wichelhaus 79.
 Photographisch erzeugte metallische Silberbilder, Umwandlung derselben in andere Metalle und Verbindungen. Anwendung dieser Bilder in der Porzellanmalerei, Holzschnidekunst etc. von W. Grüne 54.
 Photometer zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke von Hermann Vogel 62.
 Pseudoxanthin, Darstellung und Eigenschaften derselben von O. Schultzen und W. Filehne 153.
 Purpurin, Reduction derselben durch Zinkstaub von C. Graebe und C. Liebermann 104.

Q.

Quecksilberphenyl, Darstellung und Eigenschaften derselben von R. Otto und E. Dreher 234.
 Quecksilbertolyl, Darstellung und Eigenschaften derselben von R. Otto und E. Dreher 234.

R.

Reaction thierischer Gewebe, Methode zur Prüfung derselben von O. Liebreich 48.
 Resorcin, Darstellung derselben aus der Monochlorbenzolsulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali von Alph. Oppenheim und G. Voigt 162.

S.

Salmiak, Zersetzung derselben beim Uebergang im gasförmigen Zustand, von C. Marignac 262.
 Säuren mit drei At. Kohlenstoff, Constitution und Zusammenhang der einzelnen Glieder dieser Klasse, von H. Wichelhaus 23.
 Sauerstoffbestimmung, direkt verbunden mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, von A. Mitscherlich 45.
 Salzsäure, reine, Darstellung derselben aus roher Salzsäure und Schwefelsäure, von P. W. Hofmann 272.
 Schwefel, einige chemische Eigenschaften derselben, von Alph. Cossa 117.
 Schwefel, Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln, von Alph. Cossa 138.
 Schwefel, Wiedergewinnung derselben aus Rückständen der Sodafabrik zu Dieuze, von Alph. Oppenheim 242.
 Schwefelcyanäethyl, Einwirkung von Natrium auf dasselbe, von A. W. Hofmann 184.
 Schwefelcyanäethyl, Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, von A. W. Hofmann 182.
 Schwefelcyanäethyl, Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf dasselbe, von A. W. Hofmann 180.
 Schwefelcyanäethyl, Einwirkung von Wasserstoff in condic. nascendi auf dasselbe, von A. W. Hofmann 177.
 Schwefelcyanwasserstoff, Einwirkung von Wasserstoff in condic. nascendi auf denselben, von A. W. Hofmann 178.
 Schwefeliob, von C. Rammelsberg 260.
 Schwefeltantal, Darstellung derselben, von C. Rammelsberg 241.
 Siliciumoxychlorür, Darstellung und Eigenschaften derselben, von C. Friedel und A. Ladenburg 86.
 Silikate, Ueber die Constitution derselben, von C. Rammelsberg 216.
 Stickstoffniob, von C. Rammelsberg 261.
 Stickstofftantal, von C. Rammelsberg 242.